

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTROKİMYASAL VE
FOTOELEKTROKİMYASAL
BİYSENSÖR SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Bekir ÇAKIROĞLU**

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR

Şubat 2021

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTROKİMYASAL VE
FOTOELEKTROKİMYASAL
BİYOSENSÖR SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Bekir ÇAKIROĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 09 / 04 /2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Bekir ÇAKIROĞLU

19.02.2021

ÖNSÖZ

Biyolojik açıdan önemli olan analitlerin hızlı ve tatmin edici bir doğrulukla ölçümü laboratuvar çalışmalarında önemli alanlardan biri olmuştur. Böylelikle, Anthony P. F. Turner öncülüğünde ilk evde kullanılabilir modern biyosensörler 1987’de üretilmiştir ve biyosensör alanının temelleri elektrokimyasal esaslara göre atılmıştır. Günümüze kadar biyosensör çalışmalarında farklı materyaller kullanılmıştır ve farklı yöntemler kullanılarak birçok analitin biyosensör ölçümleri yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında, elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal esaslara göre oluşturduğum farklı elektrotlardan (biyosensör) elde ettiğim bilgileri sunmaktayım. Günümüzde fotoelektrokimyasal biyosensörler oldukça ümit vaat eden bir alan olduğundan doktora tez çalışmamda da fotoelektrokimyasal elektrotlara ağırlık vermekteyim. Farklı fotouyarımlı materyallerle oluşturduğum özel kombinasyonlu hibrit materyallerden; düzenli ve nano ölçekli morfolojik yapılara sahip elektrotlardan elde ettiğim bilgilerle literatüre katkıda bulundum.

Bu çalışmayı hazırlarken geçirdiğim süreçte bilgileriyle, tecrübeleriyle bana yardımcı olan tez danışmanım Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR’a, üniversite hayatım boyunca verdikleri desteği asla ödeyemeyeceğim hocalarım Prof. Dr. Ayşe OGAN’a ve Prof. Dr. Serap DEMİR’e teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme sürecinde tez çalışmama gösterdiği ilgilerinden dolayı Prof. Dr. Cuma BİNDAL’a ve Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU’na çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca manevi desteğini her an yanımda hissettiğim sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
TABLolar LİSTESİ	xxiii
ÖZET	xxiv
SUMMARY	xxv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Glukoz Biyosensörleri.....	4
2.2. Elektrokimyasal Glukoz Biyosensörleri.....	5
2.3. PEC Glukoz Biyosensörleri.....	5
2.4. Titanyum dioksit (TiO ₂)’in Genel Özellikleri.....	7
2.5. PEK Sistemlerde Işık Absorpsiyonunun Kimyasal Yollarla İyileştirilmesi.....	7
2.6. TiO ₂ ile Kombine Edilen En Yaygın Yarı İletkenler.....	8
2.6.1. Grafitik karbon nitrür (g-C ₃ N ₄)	8
2.6.2. Mangan dioksit (MnO ₂).....	8
2.6.3. Kobalt oksit (Co ₃ O ₄).....	9
2.6.4. Molibden disülfür (MoS ₂).....	9
2.6.5. CdS KN'leri.....	9

2.6.6. Bakır (I) oksit (Cu_2O).....	9
2.7. PEC Sistemlerde Işık Absorpsiyonunun Fiziksel Yollarla İyileştirilmesi.....	10
2.7.1. Ters opal fotonik kristaller (TOFK).....	10
2.7.2. TOFK ile ışık absorpsiyonunun artması.....	11
2.8. Biyoyakıt Hücresi Tipi Biyosensörler.....	13
 BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Araç-Gereçler	15
3.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler.....	15
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	16
3.2. Materyallerin sentezi	18
3.2.1. Grafen oksit (GO) sentezi	18
3.2.2. Altın nanopartikülleri kaplı indirenmiş grafen oksit kompozitinin tek potlu sentezi (Au NP-iGO).....	19
3.2.3. TiO_2 NP'lerin sentezi.....	19
3.2.4. Co_3O_4 NP'lerin sentezi.....	19
3.2.5. TA yardımıyla mezoporlu TiO_2 (M- TiO_2) sentezlenmesi.....	20
3.2.6. Grafitik karbon nitritin ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) sentezi.....	20
3.2.7. MoS_2 nanotabakalarının sentezi.....	20
3.2.8. Fehling reaksiyonu ile Cu_2O sentezi.....	21
3.2.9. Polistiren Süspansiyonunun Hazırlanması.....	21
3.2.10. Polistiren (PS) koloidal kristal şablon dizilerinin hazırlanması.....	22
3.2.11. TiO_2 ters opal fotonik kristallerin hazırlanması.....	22
3.2.12. Elektrot yüzeyine CdS: Mn kaplanması.....	22
3.2.13. TiO_2 nanotüp (TNT) dizilerinin hazırlanması.....	23
3.2.14. Siyah TNT'lerin (B-TNT) hazırlanması ve Th-T immobilizasyonu.....	23
3.2.15. cis-(Bpy-Py ₂) ₂ RuCl ₂ .2H ₂ O (Ru-kompleksi) sentezi.....	23
3.2.16. $[\text{Ru}(\text{PLQ})(\text{bpy})_2]^{2+}$ (Ru1) sentezi.....	24

3.2.17. [Ru(PLQ) ₂ (pyrene)] ²⁺ (Ru2) sentezi.....	24
3.2.18. [Ru(PLQ) ₃] ²⁺ (Ru3) sentezi.....	24
3.3. Sentezlenen materyallerin elektrotlara uygulanması	25
3.3.1. GOx-Au NP-iGO modifiye GCE'nin üretimi ve GOx immobilizasyonu.....	25
3.3.2. TiO ₂ -Co ₃ O ₄ -KNT ile modifiye edilmiş ITO elektrotunun hazırlanması ve GOx immobilizasyonu.....	25
3.3.3. TiO ₂ -Au NP-g-C ₃ N ₄ -MnO ₂ ile modifiye edilmiş ITO elektrotunun hazırlanması, GOx ve β-gal immobilizasyonu..	26
3.3.4. MTiO ₂ -Au NP-MoS ₂ ile modifiye edilmiş ITO elektrotunun hazırlanması ve GOx immobilizasyonu.....	26
3.3.5. Titanyum folyo üzerinde TiO ₂ nanotüp sentezi ve iGO-Cu ₂ O ile modifikasyonu.....	27
3.3.6. ÇDKNT-g-C ₃ N ₄ -Ru (Bpy-Py ₂) ₂ Cl ₂ ile modifiye edilmiş GCE'lerin hazırlanması ve FADGDH immobilizasyonu.....	28
3.3.7. g-C ₃ N ₄ -ÇDKNT kaplı fotoanotların hazırlanması, Ru kompleksleriyle duyarlılaştırılması ve FADGDH immobilizasyonu.....	28
3.3.8. Biyokatotların elektrokimyasal modifikasyonu ve BOx immobilizasyonu.....	29
3.4. Ölçüm çalışmaları	29
3.4.1. Serbest ve immobilize edilmiş GOx'ın kinetik çalışmaları....	29
3.4.2. Kemilüminesans altında fotoakım ölçümü.....	30

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI	31
4.1. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE.....	31
4.1.1. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE'nin hazırlanması.	31
4.1.2. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE'nin karakterizasyonu.....	32
4.1.2.1. SEM analizi	32
4.1.2.2. EDS analizi	33

4.1.2.3. UV-vis ve Raman spektrumlar.....	34
4.1.2.4. XRD analizi	36
4.1.2.5. TGA analizi	36
4.1.2.6. Temas açısı.....	36
4.1.3. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE'nin elektrokimyasal özellikleri.....	37
4.1.3.1. EIS ölçümleri.....	37
4.1.3.2. CV ölçümleri.....	38
4.1.4. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE'nin biyosensör performansı.....	44
4.1.4.1. Glukoz ölçümü.....	44
4.1.4.2. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı.....	47
4.1.4.3. Girişim etkisi.....	47
4.1.4.4. Gerçek numune çalışması.....	49
4.2. GOx immobilize edilmiş TiO ₂ -Co ₃ O ₄ -KNT/ITO.....	50
4.2.1. GOx immobilize edilmiş TiO ₂ -Co ₃ O ₄ -KNT/ITO'nun hazırlanması.....	50
4.2.2. GOx immobilize edilmiş TiO ₂ -Co ₃ O ₄ -KNT/ITO'nun karakterizasyonu.....	52
4.2.2.1. TEM analizi	52
4.2.2.2. EDS analizi.....	52
4.2.2.3. UV-vis spektrumları.....	52
4.2.2.4. XRD analizi.....	52
4.2.3. GOx immobilize edilmiş TiO ₂ -Co ₃ O ₄ -KNT/ITO'nun elektrokimyasal özellikleri.....	55
4.2.3.1. EIS ölçümleri.....	55
4.2.3.2. CV ölçümleri.....	56
4.2.3.3. LSV ölçümleri.....	57
4.2.3.4. Fotoakım ölçümü.....	58
4.2.3.5. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü.....	59

4.2.4. GOx immobilize edilmiş $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-KNT/ITO}$ 'nun	
biyosensör performansı	60
4.2.4.1. PEC glukoz ölçümü.....	60
4.2.4.2. Elektrokimyasal glukoz ölçümü.....	60
4.2.4.3. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı.....	61
4.2.4.4. Girişim etkisi.....	65
4.2.4.5. Gerçek numune çalışması.....	65
4.3. GOx ve β -gal immobilize edilmiş $\text{TiO}_2\text{-Au NP-g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_2\text{/ITO}$	
4.3.1. GOx ve β -gal immobilize edilmiş	
$\text{TiO}_2\text{-Au NP-g-C}_3\text{N}_4\text{-MnO}_2\text{/ITO}$ 'nun hazırlanması.....	68
4.3.2. GOx immobilize edilmiş $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-KNT/ITO}$ 'nun	
karakterizasyonu.....	68
4.3.2.1. TEM analizi	69
4.3.2.2. UV-vis spektrumları	69
4.3.2.3. XRD analizi	72
4.3.3. GOx immobilize edilmiş $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-KNT/ITO}$ 'nun	
elektrokimyasal özellikleri.....	73
4.3.3.1. CV ölçümleri.....	73
4.3.3.2. LSV ölçümleri.....	74
4.3.3.3. Fotoakım ölçümü.....	75
4.3.3.4. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü.....	76
4.3.4. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE'nin biyosensör	
performansı	77
4.3.4.1. PEC glukoz ve laktoz ölçümü.....	77
4.3.4.2. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı.....	78
4.3.4.3. Girişim etkisi.....	78
4.3.4.4. Gerçek numune çalışması.....	82

4.4. GOx immobilize edilmiş MTiO ₂ -Au NP-MoS ₂ /ITO	83
4.4.1. GOx immobilize edilmiş MTiO ₂ -Au NP-MoS ₂ /ITO'nunun hazırlanması.....	83
4.4.2. GOx immobilize edilmiş MTiO ₂ -Au NP-MoS ₂ /ITO'nun karakterizasyonu.....	83
4.4.2.1. TEM ve HRTEM analizleri.....	83
4.4.2.2. UV-vis spektrumları.....	87
4.4.2.3. Bant aralığı enerjisi.....	87
4.4.2.4. Zeta potansiyeli.....	88
4.4.2.5. FTIR.....	88
4.4.2.6. BET analizi.....	89
4.4.2.7. TGA analizi.....	94
4.4.2.8. XRD analizi	95
4.4.3. GOx immobilize edilmiş MTiO ₂ -Au NP-MoS ₂ /ITO'nun elektrokimyasal özellikleri.....	97
4.4.3.1. EIS ölçümleri.....	97
4.4.3.2. LSV ölçümleri.....	98
4.4.3.3. Fotoakım ölçümü.....	99
4.4.3.4. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü.....	100
4.4.4. GOx immobilize edilmiş MTiO ₂ -Au NP-MoS ₂ /ITO'nun biyosensör performansı.....	100
4.4.4.1. PEC glukoz ölçümü.....	100
4.4.4.2. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı.....	101
4.4.4.3. Girişim etkisi.....	106
4.4.4.4. Gerçek numune çalışması.....	107
4.5. iGO-Cu ₂ O-TNT/Ti	108
4.5.1. iGO-Cu ₂ O-TNT/Ti'nin hazırlanması.....	108
4.5.2. iGO-Cu ₂ O-TNT/Ti'nin karakterizasyonu.....	109
4.5.2.1. FE-SEM analizi.....	109
4.5.2.2. UV-vis spektrumları.....	110
4.5.2.3. Bant aralığı enerjisi.....	110
4.5.2.4. Zeta potansiyeli.....	110

4.5.2.5. XRD analizi.....	112
4.5.3. iGO-Cu ₂ O-TNT/Ti'nin elektrokimyasal özellikleri.....	113
4.5.3.1. Dalga boyuna karşı fotoakım ölçümleri.....	113
4.5.3.2. LSV ölçümleri.....	113
4.5.3.3. Fotoakım ölçümü.....	114
4.5.3.4. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü.....	116
4.5.4. iGO-Cu ₂ O-TNT/Ti'nin biyosensör performansı.....	117
4.5.4.1. PEC glukoz ölçümü.....	117
4.5.4.2. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı.....	118
4.5.4.3. Girişim etkisi.....	118
4.5.4.4. Gerçek numune çalışması.....	121
4.6. CdS: Mn-TiO ₂ TOFK/ITO.....	122
4.6.1. CdS: Mn-TiO ₂ TOFK/ITO'nun hazırlanması.....	122
4.6.2. CdS: Mn-TiO ₂ TOFK/ITO'nun karakterizasyonu.....	122
4.6.2.1. TEM ve HRTEM analizleri.....	122
4.6.2.2. EDS analizi.....	122
4.6.2.3. Fotonik kristal özellikleri.....	125
4.6.2.4. UV-vis spektrumları.....	127
4.6.2.5. Floresans ölçümleri.....	130
4.6.2.6. Bant aralığı enerjisi.....	130
4.6.3. CdS: Mn-TiO ₂ TOFK/ITO'nun elektrokimyasal özellikleri.....	130
4.6.3.1. Dalga boyuna karşı fotoakım ölçümleri.....	130
4.6.3.2. LSV ölçümleri.....	131
4.6.3.3. Fotoakım ölçümü.....	133
4.6.3.4. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü.....	134
4.6.4. CdS: Mn-TiO ₂ TOFK/ITO'nun biyosensör performansı.....	135
4.6.4.1. PEK H ₂ O ₂ ölçümü.....	135
4.6.4.2. PEK KOD aktivitesi ölçümü.....	136
4.6.4.3. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı.....	136
4.6.4.4. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü.....	136
4.7. Th-T-B-TNT/Ti.....	139

4.7.1. Th-T-B-TNT/Ti'nin hazırlanması.....	139
4.7.2. Th-T-B-TNT/Ti'nin karakterizasyonu.....	139
4.7.2.1. SEM analizi.....	139
4.7.2.2. EDS analizi.....	142
4.7.2.3. Fotonik kristal özellikleri.....	142
4.7.2.4. UV-vis spektrumları.....	143
4.7.2.5. Bant aralığı enerjisi.....	146
4.7.2.6. Zeta potansiyeli.....	147
4.7.2.7. XRD analizi.....	147
4.7.3. Th-T-B-TNT/Ti'nin elektrokimyasal özellikleri.....	148
4.7.3.1. Mott–Schottky ölçümleri.....	148
4.7.3.2. LSV ölçümleri.....	149
4.7.3.3. Fotoakım ölçümü.....	151
4.7.3.4. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü.....	152
4.7.4. Th-T-B-TNT/Ti'nin biyosensör performansı.....	153
4.7.4.1. PEC glukoz ölçümü.....	153
4.7.4.2. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı.....	153
4.7.4.3. Girişim etkisi.....	153
4.7.4.4. Gerçek numune çalışması.....	153
4.8. FADGDH immobilize edilmiş Ru(Bpy-Py ₂) ₂ Cl ₂ -g-C ₃ N ₄ -MWCNT /GCE.....	157
4.8.1. FADGDH immobilize edilmiş Ru (Bpy-Py ₂) ₂ Cl ₂ -g-C ₃ N ₄ -ÇDKNT/GCE'nin hazırlanması.....	157
4.8.2. FADGDH immobilize edilmiş Ru (Bpy-Py ₂) ₂ Cl ₂ -g-C ₃ N ₄ -ÇDKNT/GCE'nin karakterizasyonu.....	157
4.8.2.1. UV-vis ve emisyon spektrumları.....	157
4.8.2.2. Emisyon bozunma spektrumu.....	158
4.8.3. FADGDH immobilize edilmiş Ru (Bpy-Py ₂) ₂ Cl ₂ -g-C ₃ N ₄ -ÇDKNT/GCE'nin elektrokimyasal özellikleri.....	158
4.8.3.1. CV ölçümleri.....	158
4.8.3.2. Fotoakım ölçümü.....	160
4.8.3.3. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü.....	161

4.8.4. FADGDH immobilize edilmiş Ru (Bpy-Py ₂) ₂ Cl ₂ -g-C ₃ N ₄ -ÇDKNT/GCE'nin fotoelektrokatalitik aktivitesi...	162
4.9. FADGDH immobilize edilmiş Ru-kompleksi-g-C ₃ N ₄ -ÇDKNT-GCE.....	163
4.9.1. FADGDH immobilize edilmiş Ru-kompleksi-g-C ₃ N ₄ -ÇDKNT-GCE'nin hazırlanması.....	163
4.9.2. FADGDH immobilize edilmiş Ru-kompleksi-g-C ₃ N ₄ -ÇDKNT-GCE'nin karakterizasyonu.....	164
4.9.2.1. SEM analizleri.....	165
4.9.2.2. UV-vis spektrumları.....	165
4.9.2.3. Floresans emisyon spektrumları.....	165
4.9.2.4. Emsiyon bozunma spektrumları.....	167
4.9.3. FADGDH immobilize edilmiş Ru-kompleksi-g-C ₃ N ₄ -ÇDKNT-GCE'nin elektrokimyasal özellikleri.....	169
4.9.3.1. Komplekslerin CV ölçümleri.....	169
4.9.3.2. Biyoanodun fotoelektrokatalitik aktivitesi.....	174
4.9.3.3. Fotoakım ölçümü.....	174
4.9.3.4. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü.....	176
4.9.3.5. Potansiyel-fotoakım ölçümü.....	176
4.9.3.6. Biyoanotun CV ölçümleri.....	178
4.9.3.7. Biyokatotun CV ölçümleri.....	179
4.9.3.8. PEC biyoyakıt hücresi ölçümleri.....	182
4.9.4. FADGDH immobilize edilmiş Ru-kompleksi-g-C ₃ N ₄ -ÇDKNT-GCE'nin biyosensör performansı.....	183
4.9.4.1. Glukoz ölçümü.....	183
4.9.4.2. Biyoelektrotların stabilitesi ve fotoakım kararlılığı.....	184

BÖLÜM 5.

TARTIŞMA VE SONUÇ	186
5.1. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE.....	186
5.2. GOx immobilize edilmiş TiO ₂ -Co ₃ O ₄ -KNT/ITO.....	188

5.3. GOx ve β -gal immobilize edilmiş TiO_2 -Au NP-g- C_3N_4 - MnO ₂ /ITO.....	189
5.4. GOx immobilize edilmiş MTiO ₂ -Au NP-MoS ₂ /ITO	191
5.5. rGO-Cu ₂ O-TNT/Ti.....	192
5.6. CdS: Mn-TiO ₂ IOPC/ITO.....	194
5.7. Th-T-B-TNT/Ti.....	194
5.8. FADGDH immobilize edilmiş Ru-kompleksi-g- C_3N_4 -ÇDKNT- GCE.....	196
KAYNAKLAR	199
EKLER.....	225
ÖZGEÇMİŞ	228

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
APTES	: (3-Aminopropil) trietoksisilan
ark.	: arkadaşları
BET	: Brunauer, Emmett, Teller yüzey alanı
BJH	: Barrett-Joyner-Halenda yöntemi
Bpy	: bipyridin
B-TNT	: siyah TiO ₂ nanotüpleri
BYH	: biyoyakıt hücresi
CB	: iletkenlik bandı
Cu K α	: bakır elementinin K kabuğundaki alfa ışıması
CV	: dönüşümlü voltametri
ÇDKNT	: çok duvarlı karbon nanotüp
DET	: doğrudan elektron transferi
DRS	: difüz reflektans spektroskopisi
DS	: diiyonize su
EDS	: enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi
EIS	: elektrokimyasal empedans spektroskopisi
Eox	: yükseltgenme potansiyeli
Ered	: indirgenme potansiyeli
eV	: elektron volt
F	: Kubelka-Munk fonksiyonu
FAD	: flavin adenin dinükleotid
FADGDH	: flavin adenin dinükleotid içeren glukoz dehidrojenaz
FBYH	: fotoelektrokimyasal biyoyakıt hücresi
FDB	: fotonik durdurma bandı
FE-SEM	: alan emisyonlu-taramalı elektron mikroskobu

FF	: doluluk faktörü
FK	: fotonik kristal
FTIR	: fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FTO	: flor katkılı kalay oksit kaplı cam elektrot elektrot
GCE	: camsı karbon elektrot
GO	: grafen oksit
GOx	: glukoz oksidaz
HOMO	: en yüksek dolu moleküler orbital
HRP	: horseradish peroksidaz
h ν	: fotonun enerjisi
iGO	: indirgenmiş grafen oksit
J _{max}	: maksimum akım yoğunluğu
J _{sc}	: kısa devre akım yoğunluğu
KL	: kemilüminesans
K _m	: Michaelis-Menten sabiti
KN	: kuantum nokta
KNT	: karbon nanotüp
KOD	: ksantin oksidaz
LOD	: tespit limiti
LOQ	: ölçüm limiti
LSV	: doğrusal tarama voltametrisi
LUMO	: en düşük boş moleküler orbital
MET	: mediyatörlü elektron transferi
mV	: mili volt
nm	: nanometre
NP	: nanopartikül
NMR	: nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
NT	: nanotüp
PEK	: fotoelektrokimyasal
Pışık	: gelen ışının gücü
PLQ	: 1,10-fenantrolin-5,6-dion

Pmaks	: maksimum güç yoğunluğu
R	: reflektans
Ret	: elektron transfer direnci
RSD	: bağıl standart sapması
SEM	: taramalı elektron mikroskobu
SILAR	: ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon
SLS	: sodyum lauril sülfat
TA	: tannik asit
TDKNT	: tek duvarlı karbon nanotüpler
TEM	: geçirimli elektron mikroskobu
TGA	: termal gravimetrik analiz
TNT	: TiO ₂ nanotüpleri
TOFK	: ters opal fotonik kristaller
UV-vis	: ultraviole-görünür bölge ışık absorpsiyon spektroskopisi
ÜNB	: üçüncü nesil enzim esaslı biyosensör
VB	: değerlik bandı
V _{oc}	: açık devre voltajı
V _{maks}	: maksimum voltaj
XRD	: x-ışınları toz difraktometresi
Å	: angström
β-gal	: β-galaktosidaz
λ	: dalga boyu
θ	: Bragg açısı
η	: ışık enerjisi dönüşüm verimi
Ø	: çap değeri

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Elektrot esaslı glukoz biyosensörleri.....	4
Şekil 2.2. TA ile indirgenmiş iGO esaslı elektrokimyasal bir biyosensör sistemi...	5
Şekil 2.3. TiO ₂ esaslı PEK biyosensör sisteminin şeması.....	6
Şekil 2.4. TiO ₂ ters opal fotonik kristaller içindeki yavaş ışık etkisi ile gelişmiş luminol kemilüminesans kullanımı.....	12
Şekil 2.5. TNT esaslı PEK bitosensör sisteminde yavaş ışık etkisi ile KL uyarımlı üstün fotoakım üretimi.....	13
Şekil 4.1. GOx-Au NP-iGO/GCE'nin yapımının şematik gösterimi.....	31
Şekil 4.2. iGO'nun SEM görüntüsü (iç şekil: Au NP-iGO).....	32
Şekil 4.3. GO (A) ve Au NP-iGO'nun (B) EDS analizleri.....	33
Şekil 4.4. GO, iGO ve Au NP-iGO'nun UV-vis spektrumları (iç şekil: Au NP)...	34
Şekil 4.5. Grafit ve Au NP-iGO'nun Raman spektrumları.....	35
Şekil 4.6. Grafit, iGO ve Au NP-iGO'nun XRD grafikleri.....	35
Şekil 4.7. Grafit, Au NP-iGO, GO ve iGO'nun TGA eğrileri.....	36
Şekil 4.8. GO (A), iGO (B) ve Au NP-iGO'nun (C) temas açıları.....	37
Şekil 4.9. GCE, iGO/GCE, Au NP-iGO/GCE ve GOx-Au NP-iGO/GCE'nin Nyquist eğrileri (iç şekil: Randles devresi ve Rs: elektrolit direnci, Ret: yük transfer direnci, Cdl: çift tabaka kapasitansı ve W: Warburg impedansı).....	38
Şekil 4.10. GOx, GOx-GO, GOx-iGO ve GOx-Au NP-iGO'nun oksijensiz 0,05 M FT (pH 7,4)'de CV'leri (A), GCE, GO/GCE, iGO/GCE ve Au NP- iGO/GCE'nin FT'de CV'leri ($v=0,1 \text{ V s}^{-1}$) (B).....	40
Şekil 4.11. GOx-Au NP-iGO/GCE'nin farklı tarama hızlarında CV'leri (A) ve pik akımlarına karşı tarama hızı grafiği (B).....	41

Şekil 4.12. GOx-Au NP-iGO/GCE'nin farklı pH'larda CV'leri (A) pH'ya karşı $E_{1/2}$ grafiği (B).....	43
Şekil 4.13. GOx-Au NP-iGO/GCE'nin oksijenli ortamda farklı konsantrasyonlarda ve azotlu ortamda glukozsuz CV'leri ($v=0,1 \text{ V s}^{-1}$) (A) ve Katodik akım-glukoz konsantrasyonunun kalibrasyon eğrisi (iç şekil: eğrinin doğrusal kısmı) (B).....	46
Şekil 4.14. GOx-Au NP-iGO/GCE'nin kararlılığı (A) ve tekrar üretilebilirliği çalışması (B).....	48
Şekil 4.15. GOx/Au NP/iGO/GCE'nin girişim çalışması.....	49
Şekil 4.16. PEK biyosensörün oluşum şeması.....	50
Şekil 4.17. Kaplanan TiO_2 miktarının fotoakıma etkisi (A) ve Co_3O_4 : KNT oranının fotoakıma etkisi (B).....	51
Şekil 4.18. TEM görüntüleri: TiO_2 NP (A-B), Co_3O_4 -KNT (C-D), Co_3O_4 (E), Co_3O_4 - TiO_2 NP (F).....	53
Şekil 4.19. TiO_2 - Co_3O_4 -KNT'nin EDS analizi.....	54
Şekil 4.20. Co_3O_4 'in UV-vis spektrumu.....	54
Şekil 4.21. TiO_2 , Co_3O_4 ve fotoelektrotun XRD eğrileri.....	55
Şekil 4.22. ITO, ITO/ TiO_2 , ITO/ TiO_2 - Co_3O_4 -KNT ve ITO/ TiO_2 - Co_3O_4 -KNT-GOx'in Nyquist eğrileri.....	56
Şekil 4.23. ITO/ TiO_2 -KNT- Co_3O_4 -GOx'in oksijensiz, oksijenli ve ışık altında oksijenli FT'de CV eğrileri.....	57
Şekil 4.24. ITO, ITO/ TiO_2 , ITO/ TiO_2 -KNT, ITO/ TiO_2 -KNT- Co_3O_4 , ITO/ TiO_2 -KNT- Co_3O_4 -GOx'in LSV eğrileri.....	58
Şekil 4.25. Glukozun PEK ölçüm mekanizması.....	59
Şekil 4.26. Art arda materyaller kaplı elektrotların fotoakım üretimi.....	61
Şekil 4.27. Fotoakımın pH'ya (A) ve potansiyele (B) bağlı değişimi.....	62
Şekil 4.28. Glukoz ölçümü (A) ve Fotoakım-glukoz konsantrasyon grafiği (inset: Grafiğin doğrusal kısmı) (B).....	63
Şekil 4.29. -0,4 V'ta ışık altında (A) ve ışıksız (B) glukozun kronoamperometrik ölçümü.....	64
Şekil 4.30. Işık altında ve ışıksız akım-konsantrasyon grafiği.....	65

Şekil 4.31. PEK biyosensörün fotoakım stabilitesi (A) ve Tekrar üretilebilirlik çalışması (B).....	66
Şekil 4.32. Fotoakım kararlılığı (A) ve Girişim etkisi (B).....	67
Şekil 4.33. PEK biyosensörün oluşum şeması.....	69
Şekil 4.34. TEM görüntüleri: TiO_2 -Au NP (A) ve büyütülmüş görüntüsü (B) MnO_2 (C) ve büyütülmüş görüntüsü (D), $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (E) ve büyütülmüş görüntüsü (F).....	70
Şekil 4.35. HRTEM görüntüleri: TiO_2 -Au NP (A) ve MnO_2 (B).....	71
Şekil 4.36. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve MnO_2 'in UV-vis spektrumları.....	72
Şekil 4.37. TiO_2 -Au NP, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve MnO_2 'in XRD grafikleri.....	73
Şekil 4.38. ITO/ TiO_2 -Au NP- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - MnO_2 'in oksijensiz FT'de CV eğrisi ve ITO/ TiO_2 -Au NP- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - MnO_2 -GOx- β -gal'in oksijensiz ve oksijenli FT'de ışık altında CV eğrileri.....	74
Şekil 4.39. Biyosensörün 1 mM glukoz ve laktozda fotoakım-potansiyel eğrileri	75
Şekil 4.40. PEK biyosensörün glukoz ve laktoz ölçüm mekanizması.....	78
Şekil 4.41. Art arda materyaller kaplı elektrotların 0,5 mM laktoz çözeltisinde fotoakım üretimleri.....	77
Şekil 4.42. PEK glukoz ölçümü (A) ve Fotoakım-glukoz konsantrasyonu eğrileri (iç şekil: grafiğin doğrusal kısmı) (B).....	79
Şekil 4.43. -0,4 V'ta PEK laktoz ölçümü (A) ve Fotoakım-laktoz konsantrasyonu eğrisi (iç şekil: grafiğin doğrusal kısmı) (B).....	80
Şekil 4.44. Fotoakım kararlılığı (A) ve Girişim etkisi (B).....	81
Şekil 4.45. Laktozu giderilmiş sütte eser miktarda laktoz ölçümü.....	82
Şekil 4.46. PEK biyosensör yapımı	84
Şekil 4.47. TEM görüntüleri: MTiO_2 (A), MTiO_2 -Au NP (B-D), MoS_2 nanotabakaları (E) ve MoS_2 üzerinde Au NP oluşumu (F) (iç şekil: büyütülmüş Au NP görüntüsü).....	85
Şekil 4.48. Kaplanan TiO_2 miktarına bağlı fotoakım değişimi.....	86
Şekil 4.49. MTiO_2 -Au NP'nin HRTEM görüntüsü.....	86
Şekil 4.50. TA, TiO_2 , TiO_2 -TA, MTiO_2 , MTiO_2 -Au NP, MTiO_2 -Au NP- MoS_2 'ün UV-vis spektrumları (A) ve MoS_2 'ün UV-vis spektrumu (B).....	90

Şekil 4.51. MTiO ₂ , porsuz anataz TiO ₂ , TiO ₂ , TiO ₂ -TA'nın Kubelka-Munk grafiği.....	91
Şekil 4.52. Porsuz TiO ₂ , MTiO ₂ ve TiO ₂ -TA'nın zeta potansiyeli eğrileri.....	91
Şekil 4.53. TiO ₂ , TiO ₂ -TA ve MTiO ₂ -GOx'in FTIR spektrumları.....	92
Şekil 4.54. TA miktarının por hacmine etkisi.....	92
Şekil 4.55. TA miktarının por boyutuna (A) ve BET yüzey alanına (B) etkisi.....	93
Şekil 4.56. TiO ₂ -TA ve MTiO ₂ 'in N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	94
Şekil 4.57. MTiO ₂ , porsuz anataz TiO ₂ , TiO ₂ , TiO ₂ -TA'nın TGA eğrileri.....	95
Şekil 4.58. MTiO ₂ , M TiO ₂ -Au NP ve MoS ₂ 'ün XRD grafikleri (A) ve Fotoelektrotun XRD grafiği (B).....	96
Şekil 4.59. Art arda materyaller kaplı elektrotların Nyquist eğrileri.....	97
Şekil 4.60. ITO, ITO/MTiO ₂ (glukozsuz), ITO/MTiO ₂ , ITO/MTiO ₂ -Au NP, ITO/MTiO ₂ -Au NP-MoS ₂ -GOx'in LSV eğrileri.....	98
Şekil 4.61. Glukozun PEK ölçüm mekanizması.....	99
Şekil 4.62. ITO, ITO/MTiO ₂ , ITO/MTiO ₂ -Au NP, ITO/MTiO ₂ -Au NP-MoS ₂ , ITO/MTiO ₂ -Au NP-MoS ₂ -adsorbe GOx, ITO/MTiO ₂ -Au NP-MoS ₂ -kovalent bağlı GOx'in fotoakım üretimi.....	102
Şekil 4.63. Glukoz ölçümleri.....	102
Şekil 4.64. Fotoakım-glukoz konsantrasyonu grafiği (A) ve Grafiğin doğrusal kısmı (iç şekil: 0-0,25 mM glukoz aralığında ölçüm) (B).....	103
Şekil 4.65. Serbest GOx ve immobilize GOx'in Michaelis-Menten grafikleri (A) ve Serbest GOx ve immobilize GOx'in Lineweaver-Burk grafikleri (B).....	104
Şekil 4.66. Fotoelektrotun tekrar üretilebilirliği (A) ve Depolama kararlılığı (B). ..	105
Şekil 4.67. Fotoakım kararlılığı.....	106
Şekil 4.68. Girişim etkisi.....	107
Şekil 4.69. PEK enzim esaslı olmayan glukoz sensörünün yapımı.....	108
Şekil 4.70. Ti folyo üstünde TNT'lerin FE-SEM görüntüsü (A), iGO-Cu ₂ O NP'lerin TEM görüntüsü (B-C).....	109
Şekil 4.71. iGO, iGO-Cu ₂ O NP ve Cu ₂ O NP'lerin UV-vis spektrumları (iç şekil: Cu ₂ O süspansiyonunun fotoğrafı).....	111

Şekil 4.72. Ti/TNT, Cu ₂ O, Ti/TNT-iGO-Cu ₂ O NP'lerin Kubelka-Munk grafikleri.....	111
Şekil 4.73. TNT, Cu ₂ O, iGO-Cu ₂ O NP'lerin Zeta potansiyeli ölçümleri.....	112
Şekil 4.74. TNT, Cu ₂ O ve iGO-Cu ₂ O NP'lerin XRD grafikleri.....	113
Şekil 4.75. Ti/TNT, Ti/TNT-Cu ₂ O NP ve Ti/TNT-iGO-Cu ₂ O NP'lerin fotoakım-ışık dalga boyu grafikleri.....	115
Şekil 4.76. Potansiyelin fotoakım üzerine etkisi.....	115
Şekil 4.77. PEK glukoz ölçüm mekanizması.....	116
Şekil 4.78. Art arda materyaller kaplı elektrotların fotoakım üretimi.....	117
Şekil 4.79. 0 V'ta farklı miktarda Cu ₂ O NP kaplı fotoelektrotların fotoakım üretimi (A) ve Fotoakım-glukoz konsantrasyonu grafiği (iç şekil: Grafiğin doğrusal kısmı).....	119
Şekil 4.80. -0,3 V'ta farklı miktarda Cu ₂ O NP kaplı fotoelektrotların fotoakım üretimi.....	120
Şekil 4.81. Fotoakım kararlılığı.....	120
Şekil 4.82. Girişim etkisi.....	121
Şekil 4.83. ITO-TiO ₂ TOFKs- CdS: Mn elektrotun yapım şeması (A), TOFK içinde çoklu KL saçılması (B).....	123
Şekil 4.84. TEM görüntüleri: ITO-TiO ₂ TOFK (A-C) ve ITO-TiO ₂ TOFK- CdS:Mn (D), ITO-TiO ₂ TOFK- CdS:Mn'nin HRTEM görüntüsü (E) ve ITO-TiO ₂ TOFK- CdS:Mn'nin elementel haritalaması (F).....	124
Şekil 4.85. ITO-TiO ₂ TOFK-CdS: Mn'nin EDS spektrumu.....	125
Şekil 4.86. ITO-TiO ₂ ince filmin ve ITO-TiO ₂ TOFK'lerin reflektans spektrumları (havada ve ışığın geliş açısı $\theta = 0^\circ$) (A) ve FDB dalga boyunun PS küre çapına göre değişimi (B).....	126
Şekil 4.87. CdS: Mn sentezinde SILAR döngü sayısının fotoakıma etkisi.....	127
Şekil 4.88. ITO-TiO ₂ ince filmin ve ITO-TiO ₂ TOFK'lerin UV-vis spektrumları (Tris-HCl tampon çözeltisinde ve ışığın geliş açısı $\theta = 0^\circ$).....	129
Şekil 4.89. Luminolün emisyon spektrumu ve fotoelektrotun absorbands spektrumu.....	129
Şekil 4.90. Fotoelektrotun PL spektrumu (uyarılma: 400 nm).....	131

Şekil 4.91. ITO-TiO ₂ TOFK ve ITO-TiO ₂ TOFK- CdS: Mn'nin Kubelka-Munk grafiği (iç şekil: ITO).....	132
Şekil 4.92. ITO-TiO ₂ ince film, ITO-TiO ₂ TOFK ve ITO-TiO ₂ TOFK- CdS: Mn'nin fotoakım-dalga boyu grafikleri.....	132
Şekil 4.93. LSV eğrileri.....	133
Şekil 4.94. Fotojenere elektron transferi.....	134
Şekil 4.95. Art arda materyaller kaplı elektrotların, KL altında ve 0 V'ta zamana bağlı fotoakım üretimleri.....	135
Şekil 4.96. Biyosensörün farklı H ₂ O ₂ konsantrasyonlarında KL altında fotoakım üretimleri (A) ve Fotoakım-konsantrasyon grafiği (iç şekil: grafiğin doğrusal kısmı) (B).....	137
Şekil 4.97. Fotoakım-KOD aktivitesi grafiği (iç şekil: grafiğin doğrusal kısmı)...	138
Şekil 4.98. Girişim çalışması.....	138
Şekil 4.99. Ti/B-TNT-Th-T'nin oluşum şeması (A) ve TNT içinde çoklu KL saçılımı (B).....	140
Şekil 4.100. Farklı çaplardaki Ti/B-TNT-Th-T'nin reflektans spektrumları (havada ve ışığın geliş açısı $\theta = 0^\circ$) (A) FDB dalga boyunun uygulanan potansiyelle değişimi (B).....	141
Şekil 4.101. Farklı potansiyellerde üretilen TNT'lerin fotoakıma etkisi.....	142
Şekil 4.102. Optimum pH (A) ve sıcaklık (B) grafikleri.....	144
Şekil 4.103. SEM görüntüleri: Ti/B-TNT-Th-T (A-C) (iç şekil: TNT ve B-TNT'nin yapısal renklenmesi), Ti/B-TNT-Th-T'nin elementel harita görüntüsü (D).....	145
Şekil 4.104. Fotoelektrotların UV-vis spektrumları (havada ve ışığın geliş açısı $\theta = 0^\circ$) ve luminolün emisyon spektrumu.....	145
Şekil 4.105. Kubelka-Munk grafikleri.....	146
Şekil 4.106. Zeta potansiyeli grafikleri.....	147
Şekil 4.107. B-TNT'nin XRD grafiği.....	150
Şekil 4.108. Fotoelektrotların LSV eğrileri.....	150
Şekil 4.109. Mott-Schottky eğrileri (karanlıkta).....	151
Şekil 4.110. Fotojenere elektron taşınımı.....	152

Şekil 4.111. Fotoelektrotların görünür ışık altında (a) ve luminol KL'si altında (b) fotoakım üretimi.....	153
Şekil 4.112. Farklı glukoz konsantrasyonlarında Ti/B-TNT-Th-T'nin fotoakım değerleri (A) ve Fotoakım-glukoz konsantrasyonu grafiği (iç şekil: grafiğin doğrusal kısmı) (B).....	155
Şekil 4.113. Girişim etkisi çalışması.....	156
Şekil 4.114. GCE/ÇDKNT-g-C ₃ N ₄ -cis (Bpy-Py ₂) ₂ RuCl ₂ fotoelektrotunun yapımı	157
Şekil 4.115. DMF'de Ru-komplekslerinin UV-vis ve floresans spektrumları (uyarılma dalga boyu: 430 nm).....	159
Şekil 4.116. Oksijensiz DMF'de Ru-komplekslerinin emsiyon bozunma spektrumu (uyarılma dalga boyu: 490 nm ve 1,25.10 ⁻⁴ M).....	159
Şekil 4.117. GCE/ÇDKNT-g-C ₃ N ₄ - cis-(Bpy-Py ₂) ₂ RuCl ₂ 'ün CV eğrisi.....	160
Şekil 4.118. Ar ile doyurulmuş 170 mM glukoz içeren 0,1 M FT'de (pH 7,0) fotoakım üretimi.....	161
Şekil 4.119. Ar ile doyurulmuş 170 mM glukoz içeren 0,1 M FT'de (pH 7,0) fotoelektrotlarda glukoz oksidasyonu eğrileri (tarama hızı: 2 mV s ⁻¹).....	162
Şekil 4.120. Ru (II) kompleksleri (karşı iyon: PF ⁻⁶) (A) ve Fotoaktif malzemelerin enerji seviyeleri ve fotojenere elektron transferinin şematik gösterimi (B).....	164
Şekil 4.121. FBYH'nin çalışması esnasında fotoğrafı (A), FBYH çalışma mekanizması (B), SEM görüntüleri: GCE ÇDKNT (C) ve GCE ÇDKNT g-C ₃ N ₄ Ru kompleksi (D).....	165
Şekil 4.122. Ru1, Ru2 ve Ru3'ün (A) ve g-C ₃ N ₄ (B) UV-vis spektrumları.....	166
Şekil 4.123. Ru1, Ru2 ve Ru3'ün DMF'de floresans spektrumları (konsantrasyon: 1.10 ⁻⁵ M).....	167
Şekil 4.124. 770 nm'de kaydedilen Ru1'in ve Ru1- g-C ₃ N ₄ 'ün emisyon bozunma spektrumları (1×10 ⁻⁵ M) (iç şekil: bozunmanın ikinci dereceden kinetiği).....	168
Şekil 4.125. 770 nm'de kaydedilen Ru2'nin emisyon bozunma spektrumları (1× 10 ⁻⁵ M) (iç şekil: bozunmanın ikinci dereceden kinetiği).....	168
Şekil 4.126. 770 nm'de kaydedilen Ru3'ün emisyon bozunma spektrumları	

(1×10^{-5} M) (iç şekil: bozunmanın ikinci dereceden kinetiği).....	169
Şekil 4.127. 1 mM Ru1 kompleks çözeltisinin CV eğrisi.....	170
Şekil 4.128. 1 mM Ru1 kompleks çözeltisinin CV eğrisi.....	170
Şekil 4.129. 1 mM Ru2 ve Ru3 kompleks çözeltilerinin CV eğrileri.....	171
Şekil 4.130. 0,1 M [Bu ₄ N]PF ₆ ve 0,5 mM Fc içeren asetonitrilde GCE (A) ve g-C ₃ N ₄ kaplı GCE'nin CV eğrileri (B) (tarama hızı: 50 mV s ⁻¹) (Ag/AgNO ₃ (NHE'ye karşı 0,54 V) referans elektrot olarak kullanıldı).....	173
Şekil 4.131. Ru1 (A), Ru2 (B), Ru3 (C) ve g-C ₃ N ₄ (D) kaplı elektrotların CV eğrileri (tarama hızı: 2 mV s ⁻¹).....	175
Şekil 4.132. Fotoelektrotların fotoakım üretimleri.....	177
Şekil 4.133. GCE ÇDKNT g-C ₃ N ₄ Ru1'in fotoakım-dalga boyu grafiği.....	177
Şekil 4.134. GCE ÇDKNT g-C ₃ N ₄ Ru1 FADGDH'nin farklı potansiyellerde glukozsuz ve glukozlu FT pH 7'de fotoakım üretimi.....	178
Şekil 4.135. GCE ÇDKNT g-C ₃ N ₄ Ru1 FADGDH'nin glukozsuz, glukozlu ve ışık altında geniş (A) ve dar (B) potansiyel aralığında CV eğrileri (tarama hızı: 2 mV s ⁻¹).....	180
Şekil 4.136. Ar ile doyurulmuş 0,1 M FT'de (pH 7) GCE ÇDKNT FADGDH, GCE ÇDKNT g-C ₃ N ₄ FADGDH, GCE ÇDKNT g-C ₃ N ₄ Ru-complex FADGDH'nin CV eğrileri (tarama hızı: 2 mV s ⁻¹) (A) ve GCE ÇDKNT g-C ₃ N ₄ Ru1 FADGDH'nin ışığın açılıp kapanmasıyla kaydedilen CV eğrisi (B).....	181
Şekil 4.137. GCE f-ÇDKNT BOx'in 0,1 M FT pH 7'de CV eğrileri.....	182
Şekil 4.138. Oksijenle doyurulmuş 170 mM glucose içeren 0,1 M FT (pH 7,0)'de ve ışık altında FBYH'nin güç yoğunluğu-polarizasyon eğrileri (tarama hızı: 2 mV s ⁻¹).....	183
Şekil 4.139. Glukoz oksidasyon akımının glukoz konsantrasyonuna bağlı değişimi.....	184
Şekil 4.140. Biyoanot ve biyokatotun depolama kararlılığı.....	185
Şekil 4.141. 0,2 V'ta fotoakım kararlılığı.....	185

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. PS kürelerinin sentezi için DS ve etanol hacimleri.....	21
Tablo 4.1. Mediko Sosyal Merkezindeki biyosensör ve mevcut biyosensör tarafından içeceklerde Glukoz ölçümleri.....	49
Tablo 4.2. FDB'lerin farklı çapta TiO ₂ TOFK'lere göre dalga boyu değerleri..	128
Tablo 4.3. Oksijeni giderilmiş DMF ve MeCN'de ışığa duyarlı malzemelerin spektrofotometrik, elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikleri.....	174
Tablo 5.1. GOx-Au NP-iGO/GCE ile literatürde glukoz ölçümü için oluşturulan diğer elektrotların karşılaştırılması.....	188
Tablo 5.2. Enzim esaslı laktoz biyosensörlerinin analitik performanslarının karşılaştırılması.....	190
Tablo 5.3. PEK glukoz biyosensörlerinin analitik performanslarının karşılaştırılması.....	193
Tablo 5.4. PEK H ₂ O ₂ biyosensörlerinin analitik performanslarının karşılaştırılması.....	194
Tablo 5.5. KL esaslı glukoz biyosensörlerinin performansının karşılaştırılması	196

ÖZET

Anahtar kelimeler: Glukoz oksidaz, PEK biyosensör, Rutenyum kompleksleri, Tannik asit, TiO_2 .

Bu tez çalışmasında, biyolojik açıdan önemli olan glukoz, hidrojen peroksit, ksantin oksidaz elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal olarak ölçülmüştür. Materyallerin sentezinde mümkün olduğunca yeşil kimya esaslı, ucuz ve basit prosedürler kullanıldı. Elektrokimyasal biyosensör, tannik asit yardımıyla indirgenmiş grafen oksit ve Au nanopartiküllerinden oluşturuldu. Fotoelektrokimyasal biyosensör sistemlerinde ise farklı yarı iletkenler (TiO_2 , MoS_2 , g- C_3N_4 , Co_3O_4 , CdS : Mn, MnO_2 , Cu_2O) ve ışığa karşı daha fazla duyarlılaştırmak için Th-T boyası ve rutenyum kompleksleri kullanıldı.

Deneysel çalışmalarda, Au nanopartiküllerinin ve karbon esaslı materyallerin (karbon nanotüp, indirgenmiş grafen oksit) elektrot kaplama malzemesinin içine katılmasıyla elektriksel iletkenliğin yükseldiği ve fotoelektrokimyasal sistemlerde fotoakımın yükseldiği gözlemlenmiştir. Porlu yarı iletkenlerin daha fazla enzim immobilizasyonuna neden olduğu, daha fazla aktif noktalar barındırdığı ve üstün ışık kullanımıyla fotoakım değerlerini artırdığı belirlenmiştir. Yarı iletken esaslı ters opal fotonik kristal yapılarda ve nanotüplerde yavaş ışık etkisi kullanılarak luminol kemilüminesansı gibi düşük şiddetli ışık kaynaklarında dahi üstün fotoakımlar elde edildi. Son olarak fotoelektrokimyasal bir biyoyakıt hücresi tipi biyosensör sistemi kullanılarak elde edilen güç yoğunluklarından glukoz ölçümü başarıyla gerçekleştirildi.

Fotoelektrokimyasal biyosensör sistemleri, hem ışığı hem de elektriği kullandığı için istenmeyen arka plan gürültüsünü azaltarak duyarlılığı artırır. Fotoelektrokimyasal biyosensörlerin elektrokimyasal biyosensörlere karşı diğer bir üstünlüğü ise 0 potansiyelde ölçümlere olanak sağlamasıdır. Bu durumda bir dış güç kaynağına ihtiyaç duymadan düşük girişim etkisiyle analit ölçümleri yapılabilir. En parlak biyosensör sistemi fotonik kristallerin kullanılmasıyla elde edildi. Fotonik kristallerde gerçekleşen yavaş ışık etkisiyle zayıf kemilüminesans ışması altında bile tatmin edici doğrulukla analit ölçümleri gerçekleştirildi. Ayrıca elde edilen kemilüminesans şiddeti analit miktarıyla orantılı olduğundan, biyosensör sistemindeki gürültü mümkün olabilecek en düşük seviyeye inmiştir.

DEVELOPMENT of ELECTROCHEMICAL and PHOTOELECTROCHEMICAL BIOSENSOR SYSTEMS

SUMMARY

Keywords: Glucose oxidase, PEK biosensor, Ruthenium complexes, Tannic acid, TiO₂

In this thesis study, electrochemical and photoelectrochemical measurements for glucose, hydrogen peroxide, xanthine oxidase, which are biologically important were carried out. Green chemistry-based, cheap, and simple procedures were used as much as possible in the synthesis of the materials. The electrochemical biosensor was constructed from reduced graphene oxide and Au nanoparticles with the aid of tannic acid. In the photoelectrochemical biosensor systems, different semiconductors (TiO₂, MoS₂, g-C₃N₄, Co₃O₄, CdS: Mn, MnO₂, Cu₂O) and for the sensitization, Th-T dye and ruthenium complexes were used.

In the experimental studies, it has been observed that with the addition of Au nanoparticles and carbon-based materials (carbon nanotubes, reduced graphene oxide) into the electrode coating material, the electrical conductivity increases and the photocurrent in photoelectrochemical systems increases. It has been determined that porous semiconductors cause more enzyme immobilization, contain more active sites, and increase photocurrent values with superior light utilization. By using slow light effect in semiconductor based inverse opal photonic crystal structures and nanotubes, superior photocurrents were obtained even in low light intensity such as luminol chemiluminescence. Finally, glucose measurement was successfully performed by using power densities obtained from a photoelectrochemical biofuel cell type biosensor system.

Photoelectrochemical biosensor systems increase sensitivity by reducing undesired background noise as they use both light and electricity. Another advantage of photoelectrochemical biosensors over electrochemical biosensors is that they allow measurements at 0 potential. In this case, analyte measurements can be made with low interference effect without the need for an external power source. The most promising biosensor system has been achieved using photonic crystals. Analyte measurements were performed with satisfying accuracy even under weak chemiluminescence radiation with the slow light effect occurring in photonic crystals. In addition, since the chemiluminescence intensity obtained is proportional to the amount of analyte, the noise in the biosensor system has been reduced to the lowest possible level.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Enzim bazlı elektrokimyasal biyosensörler 1962'de ilk biyosensörün ortaya çıkmasından bu yana incelenmiştir [1]. Şimdiye kadar, oksidoredüktazlar veya redoks aktif ürün salgılayan enzimler, gıda, klinik, adli ve çevresel alanlarda ilgili analitlere karşı yüksek özgüllükleri ve seçiciliği nedeniyle elektrokimyasal biyosensörlerin üretimi sırasında kullanılmıştır [2–4]. Enzimin doğal yapısının korunması, enzim elektrotlarında etkin biyokatalitik aktivite için çok önemli bir role sahiptir [5]. Bu amaçla enzim elektrotlarında biyouyumlu malzemeler kullanılmıştır. Ayrıca, bu malzemeler üçüncü nesil enzim esaslı biyosensörlerin (ÜNB) üretiminde doğrudan elektron transferini (DET) gerçekleştirmek için bir enzimin redoks aktif grubu ile elektrot yüzeyi arasında yakın bir temas sağlar [6]. ÜNB, mediyatörsüz tasarımları nedeniyle büyük ilgi gördü [7]. Ayrıca, negatif voltaj değerlerinde çalışan ÜNB, girişim sorununun üstesinden gelerek daha doğru analit tayini sağlayabilir [8].

Bununla birlikte, glukoz oksidaz'ın (GOx) redoks aktif grubu, flavin adenin dinükleotid (FAD), protein kabuğuna derinden gömüldüğünden, DET'nin başarılması oldukça zordur ve sadece belirli malzemeler DET'ye izin verir [9]. Bu malzemeler arasında grafen (G) esaslı malzemeler, karbon nanotüpler, kuantum noktaları (KN), metal nanopartiküller, TiO_2 , ZnO , CeO_2 gibi metal oksit nanopartiküller ve iletken polimerler yer alır [10–15].

Grafen, petek yapılı sp^2 -bağlı karbondan oluşan bir atom kalınlığında gelişmiş bir malzemedir ve şimdiye kadar grafen ve türevleri elektrot malzemeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır. İyi elektrik iletkenliği gibi biyosensörlerin gelişimi için göze çarpan avantaja sahiptir. Ayrıca, yüksek yüzey alanı/hacim oranı, maddeleri yüzeylerine bağlama yeteneği ile son on yılda araştırmalarda yaygın olarak kullanılmıştır [16]. Düşük maliyetli üretim süreci grafen ve türevlerini bilimsel çalışmalarda daha da değerli hale getirmiştir [6]. Bununla birlikte, sodyum borohidrid

ve hidrazin gibi mevcut olanlar yerine, toksik olmayan bir indirgeyici madde ile grafitik tabakaların indirgenmesi sağlanarak karbon tabakalarının iletkenliğini artırmak için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir [9]. Ayrıca, biyolojik uyumluluğun artırılması ve enzim aktivitesinden, düşük elektron tünel mesafesinden ve enzimin elektrot materyallerine göre uygun yönlendirilmesinden ödün vermeden elektrot malzemesine daha fazla enzim bağlanmasını sağlamak için grafitik tabakaların modifiye edilmesi arzu edilmektedir [17]. Bu bağlamda şimdiye kadar, çevre dostu grafen oksidin indirgenmesi, kitosan, dopamin, dekstran, proteinler, L-askorbik asit ve poli (*N*-vinil-2-pirolidon) kullanılarak gerçekleştirilmiştir [18]. Son zamanlarda tannik asit (TA), hem grafen tabakalarını π - π etkileşimleri yoluyla modifiye etmek hem de grafen oksidin indirgenmesi için kullanılmıştır [19]. Önceki çalışmamızda TA ve protein molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını kullanarak etkili GOx immobilizasyonu için TA kaplı manyetik nanopartiküller kullanıldı [20] ve literatürde bu etkileşimi kanıtlayan çalışmalar vardır [21]. Özellikle protein dizisindeki prolin kalıntıları, yan zincir pirolidin kısımları nedeniyle hidrojen bağlarını artırır ve prolin içeriği, *Aspergillus niger*'den elde edilen GOx'teki toplam amino asitlerin %4,3'üne karşılık gelir [22].

Son zamanlarda, harici güç kaynağı olmadan bile sıfır potansiyelde ölçüm fizibilitesine (kendine güç veren) sahip fotoelektrokimyasal (PEK) biyosensör sistemleri, immobilize enzimlerin biyoaktivitelerini koruma kabiliyetlerine ve azaltılmış girişim etkisi nedeniyle oldukça gözde biyosensörler olarak kabul edilmektedir [23–29]. PEK enzim immobilize fotoelektrotlar, PEK analizin üstün duyarlılığını ve enzimlerin seçiciliğini birleştirerek önemli analitlerin saptanmasına olanak tanır [30, 31]. PEK işlemi, ışıkla uyarılan fotoaktif malzemelerdeki fotondan akıma dönüşümü ifade eder ve ışıkla oluşturulan yük ayırma ve aktarımı, yükseltgenme-indirgeme reaksiyonları ve son olarak da fotoakım üretimi aşamalarını içerir [28]. PEK dönüşümlerin birkaç ardışık basamaktan oluşması foto-dönüşüm performansını sınırlar. Bir PEK süreç, ışık altında fotojenere yük çiftlerinin oluşturulmasıyla başlar, bunların yükseltgenme-indirgeme reaksiyonları için yüzeye doğru hareketiyle devam eder ve sonunda fotoakım oluşumuyla sonlanır [31]. Yarı

iletkenlerde, değerlik bandındaki (VB) elektronlar, elektron boşluklarını bırakarak, ışık enerjisiyle iletkenlik bandına (CB) uyarılır.

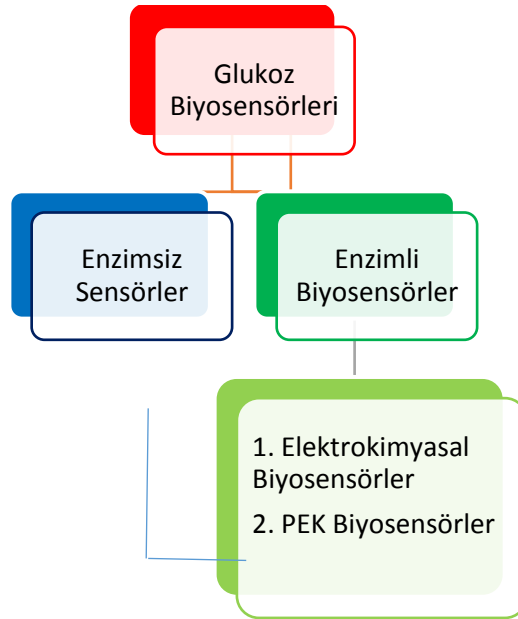
PEK sistemlerde, farklı ışığa duyarlı malzemelerin kombinasyonu, rekombinasyon süreçlerini azaltır ve bir dizi elektron transfer aşamasına yol açarak kuantum verimliliğini artırır [28, 32, 33]. Yarı iletkenler ve redoks-aktif moleküller gibi fotoaktif malzemeler, fotondan akıma dönüşüm verimliliği yüksek olacak şekilde konumlanarak birleştirilmelidir [34, 35]. Fotoaktif bileşenlerin nanomalzeme içinde uygun bant hizalamasıyla birleştirilmesi, fotojenere yüklerin ayrılma verimliliğini artırmak için büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, verimli PEK sisteminin yapılması için yarı iletkenlerin CB ve VB konumları uygun olmalıdır [36].

PEK analit ölçümü, fotoakım ölçümleri ile gerçekleştirilir. Reaksiyonlardan salınan elektron alıcı veya verici moleküllerin miktarı [37, 38], reaksiyondan kemilüminesansla (KL) yayılan ışık şiddeti [33, 39] ve reaksiyon ortamında analitle sentezlenen yarı iletken miktarı [40, 41], PEK sistemlerinde fotoakım şiddetini belirler. Enzimler kendi başına biyosensör sistemlerine önemli bir seçicilik kazandırır ve bazı biyosensörlerde, elektron alan veya elektron boşluklarını dolduran türleri salmak için birkaç enzim aynı elektrot materyali üzerinde birlikte immobilize edilebilmektedirler [42, 43]. H_2O_2 , nikotin adenin dinükleotit, sülfidril içeren moleküller ve askorbik asit gibi yan ürünler PEK sistemde enzimatik reaksiyonlardan salınarak fotoakım üretimini sağlar [28, 44]. Ayrıca, FAD gibi protein içine gömülü aktif bölgesi olan enzimler ile elektrot arasında DET olan sınırlı sayıda PEK biyosensör çalışmaları olmuştur. DET, yakın ve güçlü enzim immobilizasyonu ve özel olarak tasarlanmış biyoyumlu hibrit nanomateriyallerin kullanılmasıyla gerçekleşir ve fotoakım üretimini artırır [45, 46].

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Glukoz Biyosensörleri

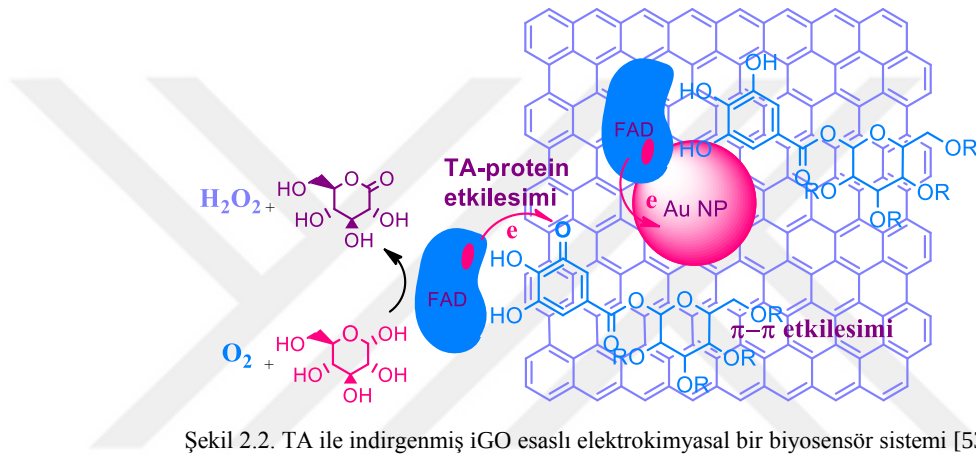
Glukoz ölçümü, çoğunlukla diyabet hastalığının yönetiminde ve diğer analitik ölçümler için yaygın olarak gerçekleştirilir ve bugüne kadar, glukoz biyosensör çalışmalarının çoğu enzimlere dayanmaktadır [47, 48]. Bununla birlikte, enzimler pahalı biyomoleküllerdir ve ortam ve elektrot materyalinin sıcaklığına ve pH'sına duyarlı olabilirler [49]. Enzim esaslı olmayan biyosensörler kolay, düşük maliyetli ve çevre dostu üretim, kolay modifikasyon ve yüksek stabilite gibi çekici özelliklere sahiptir [50, 51]. Enzimsiz biyosensörlerde karbon esaslı yapılar, metal nanopartiküller ve metal oksit materyaller oldukça sık kullanılmaktadır. Elektrot biyosensörlerin sınıflandırılması Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Elektrot esaslı glukoz biyosensörleri

2.2. Elektrokimyasal Glukoz Biyosensörleri

Elektrokimyasal biyosensörlerde elektron iletimi DET veya mediyatörlü elektron transferine (MET) dayanır. Bununla birlikte, elektrokimyasal biyosensörlerin bazı dezavantajları vardır. DET esaslı glukoz biyosensörleri yüksek negatif potansiyeller gerektirir (Şekil 2.2.). MET esaslı olanlar ise ek olarak mediyatör moleküllerine ihtiyaç duyar ve girişim yapan maddelere duyarlıdır. Ayrıca, elektrokimyasal biyosensörler harici bir güç kaynağı gerektirir [52].



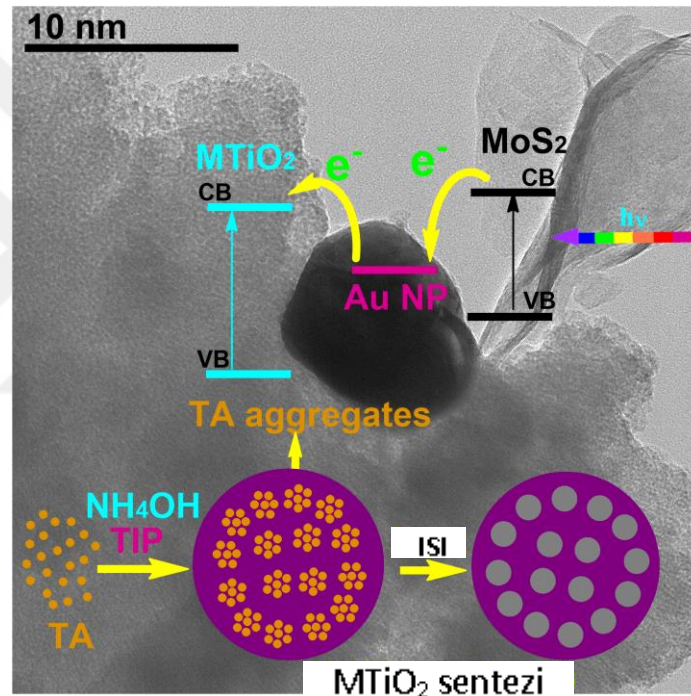
2.3. PEK Glukoz Biyosensörleri

PEK biyoanaliz, düşük maliyetle, basit enstrümantasyonla ve hızlı bir şekilde yüksek duyarlılıkla analit tespiti yaptığından sağlık, adli tıp ve çevresel açıdan önemli analitlerin belirlenmesi için en gelişmiş analitik teknik olarak ortaya çıkmıştır [31, 32, 54–56] ve optik cihazlara kıyasla daha kolay minyatürleştirme gibi avantajlar sunmaktadır [46, 57]. Ayrıca, PEK algılamada, uyarı için ışık ve algılama için elektrik olmak üzere iki ayrı sinyal türünün kullanılması, istenmeyen arka plan gürültüsünü azaltarak duyarlılığı artırır (Şekil 2.3.) [46].

Nanoteller ve nanotüpler gibi tek boyutlu nano yapılar, mikrometre ölçeğinde eksen uzunlukları boyunca hızlı yük taşınmasına ve nanometre ölçeği çaplarında etkili yük ayrılmasına yol açabilir. Bu bağlamda, TiO₂ esaslı PEK sistemlerde iletken bir iskele malzemesi olarak tek duvarlı karbon nanotüpler (KNT), fotondan elektriğe dönüşüm

verimliliğinde artışa yol açar. KNT'lerin uzunluğu, üstün fotoakım üretimi için büyük önem taşımaktadır ve muhtemelen KNT'deki kusurlar, uyarılmış yüklerin ayrılma derecesini etkiler [58]. KNT, benzersiz tek boyutlu nanoyapısı ve uygun bant enerjisi sayesinde PEK sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [59].

Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) ise, geniş yüzey alanları, üstün stabiliteleri ve mükemmel iletkenlikleri sayesinde biyoelektrot üretiminde diğer gelişmiş malzemelere göre avantajlara sahiptirler ve π - π etkileşimleri ile aromatik moleküllerin immobilizasyonunu kolaylaştırırlar [60, 61].



Şekil 2.3. TiO₂ esaslı PEK biyosensör sisteminin şeması [62]

Rekombinasyonu azaltmak ve fotojenere yük çiftlerinin ayrılmasını geliştirmek için, elektron yakalama yeteneği nedeniyle oldukça sık kullanılan diğer bir materyal ise indirgenmiş grafen oksittir (iGO) [24]. iGO, karbon nanotüpler ve aktif karbon gibi diğer karbonlu malzemelere kıyasla yüksek elektron hareketliliği, geniş yüzey alanı, mükemmel termal iletkenlik ve iyi optik şeffaflık gibi dikkat çekici özelliklere sahiptir. Ayrıca yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel gruplar elektron transferini artırır [6].

2.4. Titanyum dioksit (TiO₂)’in Genel Özellikleri

Geniş bant aralığına (3,20 eV) sahip TiO₂, karakteristik optik özellikleri, katalitik verimliliği, iyi biyouyumluluğu, toksik olmaması, yüksek elektronik hareketliliği, yüksek fotokimyasal kararlılığı, kolay yüzey modifikasyonu, kolay ve düşük maliyetli bir şekilde üretimi sayesinde PEK çalışmalarında geniş bant aralıklı yarı iletken elektrot malzemesi ve fotojenere yük toplayıcı olarak en çok kullanılan n-tipi yarı iletkenlerden biridir [28, 29, 57, 63–67]. Ayrıca, TiO₂’in CB ve VB potansiyelleri, önemli sürdürülebilir kimyasal reaksiyonların redoks potansiyelleriyle uyumludur [68, 69]. Bununla birlikte, TiO₂’deki VB elektronlarının iletkenlik bandına uyarılması, 430 nm’nin altındaki UV bölgesi ile sınırlıdır ve bu, biyomoleküller için yıkıcı etkilere, zayıf görünür ışık kullanımına neden olur [70].

2.5. PEK Sistemlerde Işık Absorpsiyonunun Kimyasal Yollarla İyileştirilmesi

Zayıf görünür ışık absorpsiyonu, yük rekombinasyonu ve dolayısıyla yavaş yük transfer kinetiği genellikle aşağıdaki kimyasal yollarla iyileştirilmektedir:

1. İç bant aralığı enerjilerini ortaya çıkaran metal/ametal katkılama [71, 72],
2. Soy metal nanopartiküllerinin eklenmesi Schottky bariyeri yoluyla yük ayırmayı iyileştirir [34, 46].
3. Yüzeyin boyalarla duyarlılaştırılması (örneğin: enediol ligandları-TiO₂ komplekslerinin oluşumu) görünür ışığın absorplanmasını sağlamaktadır [73].
4. Absorpsiyon spektrumunun kırmızıya kaymasını teşvik etmek için kuantum noktaları (KN’ler), grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) gibi dar bant aralıklı yarı iletkenlerle p-n heteroeklem oluşturulabilir [28, 29, 33, 36, 62, 74, 75]. Hibrit malzemelerdeki çoklu heteroeklem, fotojenere yük ayrımını artırır ve böylece fotoakımı artırır.

TiO₂’deki ışıkla oluşturulan elektron boşlukları, adsorbe edilmiş moleküllerin oksidasyonuna neden olabilir ve çoğu biyomolekül UV radyasyonuna duyarlıdır [76]. Ayrıca, UV altında uyarılan elektronların TiO₂’in iletkenlik bandından değerlik

bandına geri döndüğü ve enerjisini bir foton olarak serbest bıraktığı rekombinasyon olayı saf TiO_2 esaslı sistemlerde fazla gözlemlenmektedir [44]. Genel olarak, görünür ışığın düşük absorbanası, geniş bant aralıklı yarı iletkenlerin ince filmleri için çok büyük problemlerden biridir [77].

TiO_2 'in PEK aktivitesini artırmak için, altın nanoparçacıklar (NP) gibi metal NP'ler, yüzey plazmon rezonansı veya Schottky bariyeri oluşumu yoluyla fotoakım üretimini iyileştirmek için TiO_2 yüzeyine kaplanmaktadır [38]. Ayrıca, TiO_2 , fotoakım üretimini yükseltmek için diğer yarı iletkenlerle birleştirilebilir. Dar bant aralıklı yarı iletkenlerle titanyum dioksitin duyarlılaştırılması, güneş spektrumunun büyük bir bölümünü kullanmayı olanak kılmıştır [34] ve uyarılmış yük çiftlerinin rekombinasyonunu bastırarak yük ayrımını artırır ve bu da yüksek fotoakım üretimi ile sonuçlanır [75]. Düşük bant aralıklı yarı iletken, potansiyel olarak gelen foton başına birden fazla fotojenere yük çiftleri verebilir [28, 32].

2.6. TiO_2 ile Kombine Edilen En Yaygın Yarı İletkenler

2.6.1. Grafitik karbon nitrür ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)

$\text{g-C}_3\text{N}_4$, PEK ve fotokatalitik sistemler için geniş bant aralıklı (2,7 eV; 460 nm dalga boyu) yarı iletken olarak ortaya kullanılır. Kolay termal sentez sayesinde $\text{g-C}_3\text{N}_4$, PEK uygulamaları için tercih edilir [78]. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ aromatik ve periyodik yapısı ile gelecek vaat eden bir yarı iletken ve görünür ışığı verimli bir şekilde kullanmak için duyarlılaştırılması gerektirir [79].

2.6.2. Mangan dioksit (MnO_2)

Yarı iletkenler arasında, MnO_2 hem PEK hem de süperkapasitör malzeme olarak kullanılabilir ve özellikle biyoyakıt hücre tipi kendi kendine çalışan biyosensörlerde tercih edilebilir [80, 81].

2.6.3. Kobalt oksit (Co_3O_4)

Co_3O_4 , 2,07 eV bant aralığına sahip p-tipi bir yarı iletken olması ve yüksek teorik kapasitansı nedeniyle süperkapasitör elektrot malzemesi için mükemmel bir aday olması nedeniyle çok yönlü bir kullanıma sahiptir. (3.560 F.g^{-1}) [82]. CB ve VB konumu göz önüne alındığında, Co_3O_4 , suyun fotoelektrokimyasal ayrılması ve CO_2 indirgenmesi çalışmalarında fotokatot üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmalarda, Co_3O_4 'in CB'sindeki elektronlar, H^+ ve CO_2 gibi elektron alıcı türler tarafından alınır [83]. Bununla birlikte, p-n bileşiminin oluşumu üzerine, Co_3O_4 'in VB'si elektron verici türler tarafından yüksüzleşebilir ve bu material fotoanot yapımında kullanılabilir [84].

2.6.4. Molibden disülfür (MoS_2)

Geçiş metali dikalkojenitleri (GMD'ler), verimli yük ayırma ve transferleriyle PEK sistemlerinde çok ilgi çekici malzemeler arasındadır. Özellikle MoS_2 , dar bant aralığı (yaklaşık 1,8 eV) ve geniş yüzey alanı sayesinde en faydalı GMD'lerden biridir [74].

2.6.5. CdS KN'leri

Diğer bir yaygın olarak kullanılan yarı iletken olan $\sim 2,4$ eV dar bant aralığına sahip CdS KN'leri, PEK sistemlerinde yaygın olarak kullanılan bir yarı iletkenidir [39]. Bununla birlikte, fotoaktif malzemeler olarak KN'ler genellikle nispeten düşük kuantum verimi, düşük fotojenere yük ayrımı ve fotoluminesans kayıp gibi sorunlara sahiptir [85].

2.6.6. Bakır (I) oksit (Cu_2O)

Cu_2O , kalkojenit yarı iletkenlere kıyasla daha yüksek stabiliteye sahip, ucuz ve toksik olmayan bir yarı iletkenidir ve uygun bant aralığı değeri nedeniyle oldukça ümit verici bir düşük bant aralıklı yarı iletkenidir (2,0–2,2 eV), bu da güneş enerjisinin kullanılmasına dair yeni fırsatlar sunar [86]. Ayrıca, Cu_2O 'in bant aralığı partikül

boyutunun ayarlanmasıyla belirlenebilir [87]. Son zamanlarda, tipik p-tipi yarı iletken Cu_2O ve 3,2 eV bant aralığıyla n-tipi yarı iletken TiO_2 'in kombinasyonu, görünür ışık altında O_2 ve H_2 üretmek için suyun fotokatalizinde kullanılmıştır [88]. Bununla birlikte, Cu_2O 'in PEK biyosensör çalışmaları azdır. Cu_2O ve TiO_2 arasındaki arayüz bölgesindeki p-n heteroeklemi, fotoakım üretimini artırarak Cu_2O ve TiO_2 arasındaki yük transferini kolaylaştırabilir [89, 90]. Ek olarak, tip II heteroyapı oluşumu, Cu_2O 'i TiO_2 gibi bir n-tipi yarı iletken ile birleştirerek Cu_2O 'nun fotokorozyona karşı dayanıklılığını artırabilir [91].

Yüzey aktif maddeler, nanopartiküllerin çözelti içindeki şekil kontrollü sentezinde önemli bir rol oynar. Literatürde Cu_2O , indirgeyici reaktif olan glukoz kullanılarak Fehling reaksiyonuna göre sentezlenmiştir ve nano ölçekli Cu_2O NP'leri, Fehling reaktifine Triton X-100, sodyum lauril sülfat (SLS) gibi yüzey aktif maddeler eklenerek elde edilmiştir [92].

2.7. PEK Sistemlerde ışık absorpsiyonunun fiziksel yollarla iyileştirilmesi

Araştırmacılar, görünür ışık absorpsiyonu verimliliğini artırmak için kimyasal yolların yanı sıra ve saçılma ve/veya rezonans yoluyla ışığın yol uzunluğunun artıran ve yavaş ışık etkisi gibi fiziksel yollara imkan tanıyan fotonik kristaller (FK) üzerine araştırmalar üzerine de yoğunlaşmıştır [93].

2.7.1. Ters opal fotonik kristaller (TOFK)

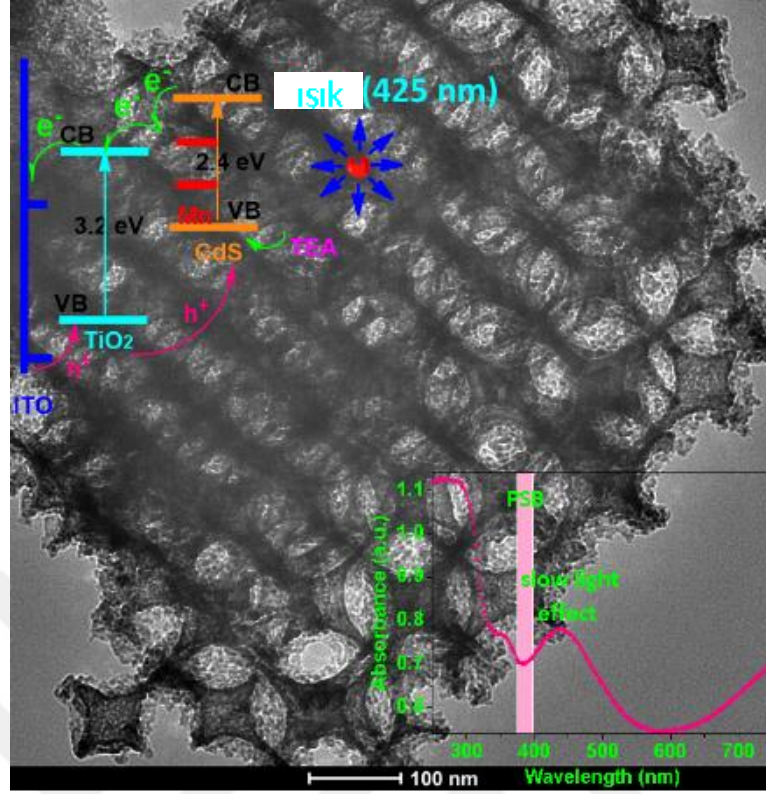
TOFK ve nanotüpler gibi kolayca ayarlanabilen gözenek boyutlarına sahip FK'ler, çeşitli yollarla ışık kullanımı verimliliğini artırmak için yepyeni bir foton yönetimi sunmuştur [93–96]. FK'ler, yavaş ışık etkisi, hafif, yüksek yüzey alanı ve kolayca kontrol edilebilen gözenek boyutuna sahip özel olarak tasarlanmış 3D gözenekli mimari dahil olmak üzere birçok avantajlarına sahiptir [97, 98].

2.7.2. TOFK ile ışık absorpsiyonunun geliştirilmesi

FK'ler, birden fazla mekanizma ile ışıktan yararlanma verimliliğini artırabilir. Birincisi, TiO_2 FK'lerin periyodik mezo/makro gözenekli yapısı, ışığın filmin derinliklerine nüfuz etmesine izin verir, yapı içinde belirli bir dalga boyu aralığının çoklu ışık yansımaları ve saçılmasını sağlayarak artan optik yol uzunluğuna ve ışık absorpsiyonuna yol açar [99, 100]. Böylece FK'ler, yarı iletkenlerin PEK enerji dönüşümünü geliştirmek için gelişmiş ışık enerjisi kullanımı sağlamaktadır, bu da kimyasal modifikasyon olmadan daha fazla uyarım için ışık-madde etkileşimlerini yoğunlaştırmaktadır (Şekil 2.4.). İkinci olarak, düzenli gözenekli yapılar yüzey alanını genişletir, kütle taşınmasını artırır, elektron difüzyon mesafesini azaltır ve rekombinasyonu azaltır [67, 101]. Üçüncü olarak, fotonik durdurma bandının (FDB) mavi ve kırmızı kenarlarında, doğrusal olmayan dağılımın etkisi nedeniyle ışığın grup hızı önemli ölçüde azalır ve malzeme ile verimli bir şekilde etkileşime girer [95, 96, 100].

FK'lerdeki FDB, ışık yayılmasının engellendiği dalga boyu değeridir ve FDB'nin hemen üstündeki ve altındaki enerjilerde yüksek kırılma indisine sahip FK'lerin şekil bozukluğunda foton yoğunluğu daha yüksektir [99] ve bundan dolayı absorpsiyonun artmasına “yavaş ışık etkisi” denir [93, 100]. Yavaş foton enerjileri ışığa duyarlı malzemelerin bant aralığı ile rezonansa olduğunda, foton adsorpsiyonu artırılabilir [93, 102]. Gözenek yapısının yüzeyinden yayılma mesafesi yüzeyden daha kısadır ve bu da elektronların rekombinasyonunu azaltır [97].

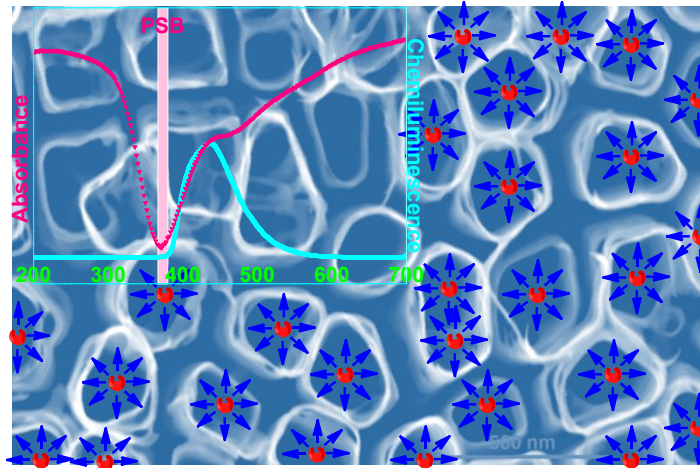
Anodizasyon yöntemiyle sentezlenen dikey olarak yönlendirilmiş tek boyutlu TiO_2 nanotüpleri (TNT'ler), iyi düzenlenmiş yapısı, yüksek yüzey-hacim oranı, ucuz ve basit üretimi ve boyuta bağlı karakteristik optik özellikleri nedeniyle gelecekte oldukça ilgi göreceği söylenebilir [29, 41, 67]. Nanotüpler, elektrolitin iç ve dış nanotüp yüzeylerine nüfuz etmesine neden olur ve tüplerin uzunluğu boyunca difüzyonla mükemmel elektron transfer yolları sağlarlar [101]. Bu nedenle nanotüplerde, genellikle daha yüksek elektron rekombinasyonunun görüldüğü TiO_2 nanopartiküllerine kıyasla daha yüksek yük toplama verimliliği elde edilmiştir [103].



Şekil 2.4. TiO₂ ters opal fotonik kristaller içindeki yavaş ışık etkisi ile gelişmiş luminol kemilüminesans kullanımı[33]

Fiziksel ve kimyasal yolların kombinasyonu, mükemmel PEK performansı elde etmek için umut verici bir yol olabilir [71]. Bu kapsamda, CdS KN'lerin düşük PEK verimliliği, CdS'ü TOFK malzemesine kaplayarak aşılmıştır ve üstün PEK tepkisi ve kararlılığı sağlayarak ve bu sistem PEK biyosensör sistemlerinde kullanılabilir.

Son zamanlarda, daha dar bir bant aralığı ve daha yüksek elektrik iletkenliği ile indirgenmiş siyah TiO₂, tüm görünür ışık dalga boylarında ve yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon göstererek dikkat çekmiştir (Şekil 2.5.) [68, 104–106]. Ayrıca, siyah TiO₂ oluşumundan sonra, floresans emisyonu azalır ve böylece fotojenere yüklerin ayrılması artırılabilir [68]. Siyah TiO₂'in stabilite sorunu, sentez sırasında uygun viskoziteye sahip elektrolit kullanılarak çözülebilir [107].



Şekil 2.5. TNT esaslı PEK bitosensör sisteminde yavaş ışık etkisi ile KL uyarımlı üstün fotoakım üretimi[108]

2.8. Biyoyakıt Hücresi Tipi Biyosensörler

Enzimatik biyoyakıt hücreleri (BYH'ler), kimyasal enerjiyi ılımlı çalışma koşulları altında (pH 7 ve ortam sıcaklığı) düşük maliyetli ve sürdürülebilir kaynakların oksidasyonundan membransız ortamda direkt elektriğe dönüştürebilir [109–113]. Biyoyakıt hücreleri, hafif olmaları nedeniyle cihazlara kolayca entegre edilebilir ve kendine güç veren biyosensörler üretilmesini sağlayabilir [114, 115]. Günümüzde, BYH'ler ile ilgili çalışmalar güç yoğunluğunun, elde edilen potansiyel değerinin ve kararlılığın iyileştirilmesine odaklanmıştır [116–118]. Ayrıca glukoz, kütle başına daha yüksek enerjisi ve biyolojik sıvılardaki bulunabilirliği nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir yakıttır, bu da minyatürleştirilmiş BYH'lerin üretimine yol açmaktadır [109, 116].

Güneş ışığı, dünya üzerinde mevcut olan son derece bol ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır (yılda 3×10^{24} J) ve PEK sistemler gibi teknolojiler, dizayn edilmiş yarı iletken malzemelerle güneş enerjisinin verimli bir şekilde yakalanmasını, dönüştürülmesini ve depolanmasını sağlar [32]. Bu nedenle, güneş ışığından yararlanma, BYH performansında elde edilen gücü artırmak için etkili bir seçenektir [73, 119, 120].

Son zamanlarda ortaya çıkan fotoelektrokimyasal BYH'ler (FBYH'ler), hem BYH'lerin hem de boyaya duyarlı güneş pillerinin özelliklerini içerir [73]. FBYH'ler, yakıt hücresinin performansını iyileştiren ve ışık ve kimyasal enerjiden elektrik enerjisine dönüşümü sağlayan ışık destekli biyokatalizörlerden oluşur [119, 121]. Buna göre, PEBYH'nin yapımı için fotoanotlar ve fotokatotlar birleştirilmektedir [122]. Bununla birlikte, teknoloji henüz başlangıç aşamasındadır ve potansiyelini tam olarak gerçekleştirmek için elektriksel iletkenlikten ödün vermeden yüksek verimli yarı iletken hibrit malzemelere ihtiyaç vardır [32]. FBYH'ler, enerji dönüşüm verimliliğini artırmak için verimli bir fotondan elektrığe dönüşüm yöntemleri ile üretilmiştir [122]. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, g-C₃N₄ içeren bir FBYH, bileşenler arasındaki temas mesafesine göre değişen açık devre voltajlarını (V_{OC}) göstererek, mikroRNA'nın dış enerji kaynağına gerek duymadan ölçülmesini sağladı [123]. Rutenyum ve osmiyum polipiridinil kompleksleri, termodinamik olarak enzim katalizörlü glukoz oksidasyonuna uygun oksitleme potansiyelleri nedeniyle enzim elektrotlarında mediyatör veya duyarlılaştırıcı olarak kullanılmıştır, [124, 125]. Bu nedenle, bu tür kompleksleri yarı iletkenlerle birleştirmek, görünür ışığa duyarlı PEK sistemleri geliştirmek için umut verici bir yoldur [126]. Uyarılmış redoks kompleksinden yarı iletken verimli elektron aktarımı gerçekleştirmek için ışığa duyarlılaştırıcı ve yarı iletkenler arasında uygun bağlanma gereklidir ve bu durum çözeltideki mediyatör ihtiyacını ortadan kaldırır [127].

Son zamanlarda, flavin adenin dinükleotid içeren glukoz dehidrojenaz (FADGDH), yüksek katalitik aktivite ve oksijenden bağımsızlık reaksiyonla hidrojen peroksit salınımını önlediği için biyoanot yapımında umut verici bir enzim olarak ortaya çıkmıştır [109, 128]. Bununla birlikte, FADGDH, esas olarak redoks komplekslerine dayanan elektron transferi için bir mediyatör gerektirir [125]. [Ru(bpy)₃]²⁺ esaslı mediyatörler (bpy: 2,2'-bipyridine) sağlam yapıdadır ve FBYH'lerin optimizasyonunda maksimum verimlilik elde etmek ayarlanabilir bant aralıklarına sahiptirler [129].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Araç-Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler

Bilirubin oksidaz (BOx, 1,2 U mg⁻¹, *Myrothecium verrucaria* (Mv)) ve FADGDH (1.150 U mg⁻¹, *Aspergillus sp.*) Amano (Japonya) ve Sekisui Diagnostics'den (BK) satın alındı. Titanyum folyo (kalınlık 0,25 mm, saflık %99,7), titanyum (IV) izopropoksit (TIP) (%97), APTES, indiyum kalay oksit kaplı cam elektrotlar (ITO), etanol (susuz, ≥%99,8), amonyum hidroksit (%25-30 NH₃), 1, 2-etanditiol, 4-merkaptofenilboronik asit, Nafyon 117 çözeltisi, D-(+)-maltoz monohidrat, sükröz, laktoz, Bradford Reaktifi ve 3,3',5,5'-tetrametilbenzidin (TMB), hemoglobin (Heme, sığır serumundan), Glukoz oksidaz (GOx) (E.C.1.1.3.4., Type II, 17300 U g⁻¹, *Aspergillus niger*), β-galaktozidaz (β-gal, EC 3.2.1.23, *Aspergillus oryzae*), Horseradish peroksidaz (HRP), Ksantin oksidaz (KOD) (sığır sütünden, ≥0,4 ünite/mg protein, EC 1.17.3.2), hipoksantin, stiren (≥%99), asetilaseton (≥%99), sodyum dodesil sülfat (SDS), mangan (II) asetat tetrahidrat, kadmiyum asetat dihidrat, sodyum sülfür, indirgenmiş grafen oksit, luminol (%97), sükröz, laktoz, maltoz, HF, HNO₃, trietanol amin (%98) (TEA), Monosodyum fosfat monohidrat (NaH₂PO₄, ≥%98), disodyum hidrojen fosfat heptahidrat (Na₂HPO₄, %98–102), D-(+)-glukoz (≥%99,5), 1,10-fenantrolin-5,6-dion (PLQ, %97), lityum klorür (≥%99,0), rutenyum (III) klorür hidrat, tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (≥%99) ([Bu₄N]PF₆), cis-Bis (2,2'-bipiridin) diklororutenium (II) dihidrat, 1-metil-2-pirrolidon (NMP), N, N-dimetilformamid (DMF, %99,9), Nafyon 117, amonyum hekzaflorofosfat (NH₄PF₆) (%99,98), 1-piren boronik asit, TDKNT, asetonitril (MeCN), glutaraldehit, dopamin hidroklorür, ürik asit, metanol, grafit, NaOH, HF, HNO₃, H₂SO₄ (%95-97), P₂O₅, potasyum persülfat (K₂S₂O₈) Sigma-Aldrich'ten alındı. Amonyum florür (NH₄F), D-

(+)-glukoz monohidrat, tannik asit, tetrakloroaurik (III) asit trihidrat, tri-sodyum sitrat dehidrat ve amonyum heptamolibdat tetrahidrat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), L(+)-askorbik asit, potasyum permanganat, amonyum sülfat, potasyum sodyum tartrat tetrahidrat, bakır (II) sülfat pentahidrat ve L(+)-askorbik asit, hidrojen peroksit (H_2O_2) (%35) Merck'ten satın alındı. Tris-HCl tamponu, tris (hidroksimetil) aminometan (Merck) ve hidroklorik asit (Merck) kullanılarak hazırlanmıştır. Fosfat tamponu (FT), NaH_2PO_4 ve Na_2HPO_4 (Sigma-Aldrich) kullanılarak hazırlandı. pH 4,0 asetat tamponu, sodyum asetat trihidrat ve glasiyel asetik asit (Sigma-Aldrich) kullanılarak hazırlandı. Thioflavin T (Th-T), Central Drug House Fine Chemicals'dan temin edilmiştir. Tiyoüre, VWR Chemicals'dan alındı. Sodyum lauril sülfat (SLS) yerel bir kumaş fabrikasından alındı. Enzimlerin stok çözeltileri $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de saklandı. Belirtilmediği sürece tüm kimyasallar alındığı gibi kullanıldı. Deiyonize su (DS) Millipore Ultrapure sisteminden ve Labconco Water Pro BT arıtma sisteminden ($15\text{ M}\Omega\text{ cm}$) elde edildi. ÇDKNT ($\text{Ø} = 6\text{-}13\text{ nm}$, $2,5\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ uzunluk, $>99\%$ saflık) Nanocyl'den satın alındı ve hiçbir saflaştırma işlemi uygulanmadı. Saf oksijen, argon ve azot gazları Messer'den alındı. 1 M Glukoz stok çözeltileri, mutarotasyonla $\beta\text{-D-glukoza}$ dönüşmesi için kullanımdan önce gece boyunca bekletildi. $[\text{Ru}(\text{PLQ})_2\text{Cl}_2]$ ve 4,4'-bis(4-pirenil-1-ilbutiloksi)-2,2'-bipiridin) önceki çalışmadan elde edildi [129].

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Elektrokimyasal ölçümler, geleneksel üç elektrotlu hücre ile bir CHI 660C veya Autolab PGSTAT100 elektrokimyasal analiz cihazı/iş istasyonu (CH Instruments) kullanılarak yapıldı. Sulu çözeltilerde yapılan çalışmalarda, çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (GCE) ($3,0\text{ mm}$ çapında) kullanıldı. Bir Ag/AgCl (doymuş KCl) ve bir platin tel sırasıyla referans ve karşı elektrotlar olarak kullanıldı. Organik çözücüde elektrokimyasal deneyler glow-box'da yapıldı (saf argon atmosferi altında, $[\text{O}_2] < 20\text{ ppm}$), ayrı bir bölmeye yerleştirilen bir Pt teli karşı elektrot olarak kullanıldı ve Ag/AgNO₃ (MeCN'de $10\text{ mM} + 0,1\text{ M}$ $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ elektrolit içinde) referans elektrot olarak kullanıldı. DMF, saf argon ile temizlenerek gazı giderildi ve 4 Å boyutlu çaplara sahip moleküler elekler (Sigma-Aldrich) ile kurutuldu.

Mott-Schottky ölçümleri 0,1 M Na₂SO₄ içinde yapıldı. FT, inert ortam gerektiren deneylerden önce en az 20 dak. boyunca yüksek saflıkta azot ile doyuruldu. Fotoelektrotun fotoakım-dalga boyu eğrisi, elektrokimyasal iş istasyonu ile birleştirilmiş bir UV-vis-NIR spektrofotometre (Ocean Optics USB Serisi Spektrometre, FL, ABD) kullanılarak alındı.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışması, 5,0 mM K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] (1:1) içeren 0,1 M KCl çözeltisi içinde bir CHI 660C elektrokimyasal iş istasyonunda (CH Instruments, Austin, TX, ABD) 0,01 Hz-10 kHz frekans aralığında 5 mV genlikli V_{OC} değerinde gerçekleştirildi.

PEK ölçümleri, aydınlatma kaynağı olarak 400 W halojen lamba modifiye edilmiş bir CHI 660C elektrokimyasal iş istasyonunda (CH Instruments, Austin, TX, ABD) gerçekleştirildi. Çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak sırasıyla 0,0475 cm² malzeme kaplı modifiye edilmiş ITO elektrot, Pt tel ve doymuş Ag/AgCl kullanıldı. Fotoakım ölçümleri, fosfat tamponunda ve belirtilen potansiyel değerlerinde alındı ve çalışmaya göre elektron verici trietanol amin (TEA) eklendi. FBYH'de fotoakım ölçümleri için fotobiyoanot, FBYH'nin altına yerleştirilen bir optik fiber ile aydınlatıldı. Aydınlatma, 420 nm-630 nm aralığında ışık kaynağı kullanılarak yapıldı.

Nanokompozitlerin fonksiyonel grupları, Perkin Elmer Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresiyle (FTIR) incelendi. Zeta potansiyeli ölçümleri ve PS lateksin partikül boyut dağılımı oda sıcaklığında Nano Plus-3 (Micromeritics) ile yapıldı. Yüzey alanları ve gözenek hacimleri, 77,3 K'de bir Micromeritics Tristar 3000 cihazında azot sorpsiyon ölçümleri yapılarak belirlendi. NMR spektrumları, ¹H için 400,0 MHz'de çalışan bir Bruker AVANCE 400 ile alındı. Temas açıları oda sıcaklığında bir temas açısı ölçerle ölçülmüştür (KSV Attension, Theta Lite). Termal gravimetrik analiz (TGA) Seiko SII EXSTAR TG/DTA 7200 ile yapıldı.

UV-vis ve BaSO₄'ın referans olarak kullanıldığı difüz reflektans spektrumları (DRS), bir Shimadzu UV-2600 spektrofotometresi (Shimadzu, Japonya) ve Zeiss spektrofotometre (MCS 501 UV-NIR) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Luminolün

KL emisyon spektrumu ve fotolüminesans spektrumları bir floresans spektrofotometre (Hitachi F-700) ile Xe lamba uyarımıyla kaydedildi. Emisyon spektrumları, bir Fluoromax 4 (Horiba) kullanılarak oda sıcaklığında oksijeni giderilmiş çözücüler içinde kaydedildi. Emisyon ömrü ölçümleri, pikosaniye Ti: Sapphire lazer ile 400 nm'de aydınlatmadan sonra ve zamanla ilişkili tek foton sayım tespiti (PicoHarp 300) kullanılarak yapıldı. Raman spektrumları Raman mikroskobu (Renishaw) ile kaydedildi. X ışını kırınımı (XRD) analizleri Cu K α radyasyonu ile bir X ışını difraktometresi (PANalytical-Empyrean) kullanılarak yapıldı.

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri 20 kV'ta çalıştırılan bir JEOL JSM-6060 LV, FEI Nova Nano SEM 450 ve 5 kV'ta FEI/Quanta FEG 250 (Hillsboro, OR, USA) ile alındı. Bileşim analizi, SEM ile birleştirilmiş bir enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) kullanılarak gerçekleştirildi. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) çalışmaları, 200 keV voltajda çalışan bir FEI TALOS F200S ile gerçekleştirildi. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) görüntüleri bir Quanta FEG 450 ile kaydedildi.

3.2. Materyallerin sentezi

3.2.1. Grafen oksit (GO) sentezi

GO, iyi bilinen bir yönteme göre hazırlandı [130]. Kısaca, doğal grafit, 80 °C'de konsantre sülfürik asit, K₂S₂O₄ ve P₂O₅ ile ön oksidasyona uğradı. Daha sonra sülfürik asit ve KMnO₄ varlığında Hummers yöntemi kullanılarak oksidasyona devam edildi. Nihai süspansiyon (0,5 mg mL⁻¹), kullanılmadan önce eksfoliasyon için 20 dak. boyunca ultrasonikasyona tabi tutuldu.

3.2.2. Altın nanopartikülleri kaplı indirgenmiş grafen oksit kompozitinin tek aşamalı sentezi (Au NP-iGO)

1 mL GO ($0,5 \text{ mg mL}^{-1}$), 20 dak. boyunca ultrasonikasyon altında 2 mL 5 mg mL^{-1} TA sulu çözelti içerisinde dağıtıldı. Daha sonra yukarıdaki TA-GO dispersiyonuna oda sıcaklığında $850 \mu\text{L}$ altın standart solüsyon ve $6 \mu\text{L}$ $0,5 \text{ M}$ NaOH sulu çözeltisi ilave edildi. GO'nun indirgenmesi, nihai karışımın 30 dak. 90°C 'de tutulmasıyla gerçekleştirildi. Daha sonra siyah ürün (Au NP-iGO) santrifüjlendi ve çökelti TA'dan temizlenmek için iki kez damıtılmış su ile yıkandı ve GCE kaplama için 1 mL DS içerisinde yeniden dağıtıldı. Burada GO'nun indirgenmesi, oksijen içeren fonksiyonel gruplardan dolayı kahverengiden siyaha doğru renk değişimini gözlemleyerek doğrulanabilir.

3.2.3. TiO_2 NP'lerin sentezi

Sentezde, 5 mL amonyum hidroksit, kuvvetli karıştırma altında 20 mL etanole döküldü. Daha sonra karışıma $200 \mu\text{L}$ TIP ilave edildi ve çözelti, 2 saat boyunca karıştırma altında tutuldu. Elde edilen parçacıklar, 11000 rpm 'de 20 dak. santrifüjlendi ve daha sonra DS içerisinde yeniden süspanse edildi. Son olarak, ürün gece boyunca 60°C 'de fırında kurutuldu.

3.2.4. Co_3O_4 NP'lerin sentezi

$0,5 \text{ g}$ kobalt (II) asetat tetrahidrat, 10 mL DS ve 15 mL etanol içeren bir çözelti içerisinde çözündü ve kuvvetli karıştırma altında $2,5 \text{ mL}$ amonyum hidroksit ilave edildi. Karışım, homojen bir süspansiyon oluşturmak üzere 10 dak. karıştırıldı. Daha sonra süspansiyon, 48 mL 'lik bir otoklav içine aktarıldı, kapatıldı ve 150°C 'de 3 saat tutuldu. Oda sıcaklığında soğutulduktan sonra oluşan siyah ürün, santrifüj işleminden önce DS ile yıkandı ve tekrar DS içerisinde yeniden süspanse edildi. Son olarak 60°C 'de 4 saat kurutuldu.

3.2.5. TA yardımıyla mezoporlu TiO₂ (M-TiO₂) sentezlenmesi

Farklı miktarlarda TA (100 mg-550 mg), 20 mL saf etanol içerisinde çözüldü, ardından kuvvetli karıştırma altında 5 mL amonyum hidroksit ilave edildi. Daha sonra karışıma 200 µL TIP ilave edildi ve çözelti 2 saat karıştırılarak bekletildi. Elde edilen parçacıklar (TiO₂-TA) 11000 rpm'de 20 dak. santrifüj edildi ve sonra DS içinde yeniden süspanse edildi. Fazla TA ve TIP, DS ve etanol ile iyice yıkanarak uzaklaştırıldı. Son olarak, ürün gece boyunca havada kurutuldu.

3.2.6. Grafitik karbon nitritin (g-C₃N₄) sentezi

g-C₃N₄, kapalı bir potada melamin ısıtılarak sentezlendi. İlk olarak, melamin 500 °C'de 2 saat boyunca 20 °C/dak.'lık bir ısıtma hızı ile ısıtıldı ve daha sonra sıcaklık, daha fazla deaminasyon için 2 saat boyunca 520 °C'de sabit tutuldu. MnO₂, oda sıcaklığında hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) çözeltisi ile KMnO₄'ın indirgenmesi ile elde edildi. Deneyde, 200 mL 0,07 M NH₂OH.HCl çözeltisi, kuvvetli karıştırma altında 0,7 mL dak.⁻¹'lik bir hız ile 200 mL 0,1 M KMnO₄ çözeltisine damla damla ilave edildi. Siyah-kahverengi süspansiyonun oluşturulmasından sonra ürün, 11000 rpm'de 10 dak. santrifüjlendi ve DS ile yıkandı.

3.2.7. MoS₂ nanotabakalarının sentezi

Ultra ince MoS₂ nanotabakaları, hidrotermal reaksiyonla sentezlendi. Sentez için, 2,30 g hekzaamonyum heptamolibdat tetrahidrat ve 4,65 g tiyoüre, 65 mL DS içinde 30 dak. şiddetli karıştırma altında çözündürüldü. Daha sonra karışım 50 mL Teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklava aktarıldı, kapatıldı ve 220 °C'de 24 saat ısıtıldı. Daha sonra ürün ortam sıcaklığına soğutuldu. Siyah ürün, santrifüj yoluyla çözeltiden ayrıldı ve DS ve etanol ile iki kez yıkandı ve son olarak bir vakumlu fırında 60 °C'de 24 saat kurutuldu.

3.2.8. Fehling reaksiyonu ile Cu₂O sentezi

Küresel morfolojilere sahip Cu₂O nanokristalleri, stabilizatör olarak iyonik yüzey aktif madde SLS kullanılarak literatürde bildirilen basit indirgeme reaksiyonu ile elde edildi [92]. Burada, Fehling A çözeltisi 50 mL DW içinde 3,5 g CuSO₄ · 5 H₂O içerir ve Fehling B çözeltisi 50 mL DW içinde 5 g NaOH ve 17,5 g potasyum sodyum tartarat içerir. Taze hazırlanmış 2 mL Fehling B çözeltisi, 2 mL Fehling A çözeltisi içine döküldü. Karışım test tüplerine döküldü ve karışıma 100 µL SLS ve 15 µL iGO eklendi. Daha sonra 0-35 mM arasında değişen farklı konsantrasyonlarda glukoz çözeltileri tüplere eklendi. 60 °C'de 10 dak. ısıtıldıktan sonra, yarı iletken Cu₂O NP'ler, farklı konsantrasyonlarda glukoz miktarı ile orantılı olarak elde edildi.

3.2.9. Polistiren süspansiyonunun hazırlanması

PS lateksini hazırlamak için geleneksel emülsiyon polimerizasyonu kullanıldı ve farklı çaplarda PS lateksi sentezlendi. Kısaca 0,3 g K₂S₂O₈ ve 0,225 g SDS, DW ve etanol karışımı içinde oda sıcaklığında çözündürüldü. Su soğutmalı bir reflüks soğutucu takılı iki boyunlu yuvarlak tabanlı bir balonda (250 mL) 350 rpm'de mekanik olarak karıştırıldıktan ve 30 dak. boyunca azotla oksijensizleştirildikten sonra, 18 mL stiren ilave edilerek polimerizasyon başlatıldı ve kuvvetli karıştırma altında 70 °C'de 19 saat bekletildi. PS küre çapları, Tablo 3.1.'de gösterildiği gibi belirli miktarlarda DW ve etanol ilave edilerek kontrol edildi.

Tablo 3.1. PS kürelerinin sentezi için DS ve etanol hacimleri

PS küre çapı (nm)	DS (mL)	Etanol (mL)
170	150	60
265	144	66
355	135	75
450	126	87

3.2.10. Polistiren (PS) kolloidal kristal şablon dizilerinin hazırlanması

ITO elektrotları (75 mm uzunluk $\times$ 25 mm genişlik $\times$ 1,1 mm kalınlık; yüzey direnci 8-12 Ω /sq), sırasıyla aseton, sodyum hidroksit çözeltisi (1 M), etanol/su karışımı (1:1, v/v) ve saf su içinde 15 dak. sonikasyonda tutuldu ve vakumlu fırında kurutuldu. Daha sonra, PS koloidal kristal şablon dizileri dikey biriktirme işlemi kullanılarak oluşturuldu. 10 mL'lik bir beherde, 5 mL PS süspansiyonu ultrasonikasyon altında tutuldu ve bir ITO elektrodu, PS süspansiyonuna dikey olarak yerleştirildi. Beher, 24 saat 70 °C'de bir fırında tutuldu ve çözücünün buharlaştırılarak ITO üzerinde kendi kendine birikmiş bir yüzey merkezli kübik PS opal şablonu elde edildi.

3.2.11. TiO₂ ters opal fotonik kristallerin hazırlanması

TiO₂ ters opal yapı, daldırarak kaplama ve kalsinasyon yoluyla elde edildi. Sol-jel öncül çözeltisi hazırlandı. Bunun için, 5,6 mL TIP, 45 mL etanol ve 1 mL asetilaseton karıştırıldı ve karıştırıldı. Daha sonra karışıma 0,85 mL hidroklorik asit ve 4,6 mL DS ilave edildi ve 1 saat daha karıştırıldı. PS kaplı elektrot, öncül çözeltisinin kılcal kuvvet tarafından opal şablondaki boşluklara sızması için hazırlanmış olan öncül çözeltiye daldırıldı. Daldırarak kaplanan elektrotlar fırında 75 °C'de 24 saat tutuldu ve ardından PS şablonunu çıkarmak ve anataz formu elde etmek için 450 °C'de 30 dak. (ısıtma hızı: 1 °C/dak.) kalsine edildi. Elde edilen elektrot ITO-TiO₂ TOFK olarak adlandırıldı. Ayrıca, performansların karşılaştırılması amacıyla ITO-TiO₂ ince film elektrotu oluşturmak için aynı miktarda TiO₂ cam elektrotlara kaplandı.

3.2.12. Elektrot yüzeyine CdS: Mn kaplanması

CdS: Mn, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) tekniği ile elektrot yüzeyine kaplandı. TiO₂ TOFKs kaplı ITO elektrotları, 2 dak. boyunca metanol içinde 0,08 M mangan (II) asetat ile karıştırılmış 0,1 M kadmiyum asetat içine daldırıldı, etanol ile durulandı ve ardından 2 dak. DS içinde 0,1 M sodyum sülfür içine daldırıldı, tekrar etanol ile durulandı. Bu döngü 14 defaya kadar tekrarlandı ve ürünler fırında 60 °C'de kurutuldu.

3.2.13. TiO₂ nanotüp (TNT) dizilerinin hazırlanması

Ti folyo üzerinde sentezlenen bal peteği gibi dikey hizalanmış TNT dizileri elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile sentezlendi. Titanyum folyolar (0,25 mm kalınlık) 1 cm x 3 cm'lik parçalara kesildi, yağ kalıntıları alındı. Daha sonra sırasıyla aseton, DS ve metanol içinde 15 dak. sonikasyonda tutuldu ve daha sonra kimyasal parlatma sıvısı içinde (HF: HNO₃= 1: 1 hacimsel oranında) 10 saniye tutularak parlatıldı. Daha sonra anodizasyon, Ti folyo çalışma elektrodu ve aynı boyutta Toray Karbon kâğıdı karşıt elektrot kullanılarak bir DC güç kaynağı (PASCO Scientific, ABD) bağlı iki elektrotlu bir sistemde gerçekleştirildi. Uzunluklarının yarısı, 0,27 mol L⁻¹ NH₄F gliserol ve DS (hacimce 1: 1) çözeltisi içinde (20 mL) 10, 20, 30, 40 ve 50 V'luk farklı sabit potansiyeller altında 5 saat bekletildi. Anodizasyon sırasında elektrotlar arasında 3 cm'lik bir mesafe sürekli olarak korundu. Voltaj artışı 6 V min⁻¹ olarak yapıldı. Anodizasyondan sonra Ti folyolar, amorf yapıları anataz fazına dönüştürmek için havada 2 °C min⁻¹ ısıtma hızı ile 450 °C'de 3 saat ısıtıldı.

3.2.14. Siyah TNT'lerin (B-TNT) hazırlanması ve Th-T immobilizasyonu

B-TNT'ler elektrokimyasal indirgeme kullanılarak elde edildi. Burada katot olarak anataz TNT kaplı Ti folyo ve karşıt elektrot olarak Toray Karbon Kağıdı kullanıldı. Daha sonra, gliserol ve DS çözeltisinde (1:1) optimal bir NH₄F konsantrasyonu (%0,27) kullanılarak TNT'ler, 1 saat boyunca 5 V'luk bir katodik voltajla elektrokimyasal olarak indirgendi.

Hazırlanan Ti/B-TNT elektrotları, DS içinde Th-T çözeltisine (1 mg mL⁻¹) daldırıldı. 1 saat tutulduktan sonra elektrotlar DS ile durulandı ve bir fırında kurutuldu. Üretilen fotoelektrot, Ti/B-TNTs-Th-T olarak adlandırıldı.

3.2.15. cis-(Bpy-Py₂)₂RuCl₂.2H₂O (Ru-kompleksi) sentezi

cis-(Bpy-Py₂)₂RuCl₂.2H₂O (Ru-kompleksi) sentezi için [131], RuCl₃, hidrat (6,18 g, 29,8 mmol), 4,4'-bis(4-pyrenyl-1-ylbutoxy)-2,2'-bipyridine (42,3 g, 60 mmol) ve

LiCl (8,4 g, 2 mmol) saf DMF'de (5 mL) 8 h reflüks edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, 250 mL saf aseton ilave edildi ve nihai çözelti, gece boyunca 0 °C'de tutuldu. Süspansiyon daha sonra süzüldü, art arda DS ve dietil eter ile yıkandı ve sonra vakumda kurutuldu (verim: %62). UV/vis (DMF): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 385 (2.880), 440 (1.280), 490 (960).

3.2.16. $[\text{Ru}(\text{PLQ})(\text{bpy})_2]^{2+}$ (Ru1) sentezi

PLQ (48 mg, 0,228 mmol) ve bis (2,2'-bipiridin) diklororutenium (II) dihidrat (100 mg, 0,190 mmol) bir etanol ve DS (8: 2) (10 mL) karışımı içinde argon altında 4 saat boyunca reflüks edildi. Reaksiyon, bu süre boyunca manyetik olarak karıştırıldı ve sonra soğumaya bırakıldı. Birkaç damla doymuş NH_4PF_6 çözeltisinin eklenmesi, kırmızı-turuncu bir toz olarak $[\text{Ru}(\text{PLQ})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (119 mg, 0,190 mmol) çökmesine neden oldu. Çökelti, bir vakum pompası kullanılarak bir Millipore PTFE membran (0,45 μm gözenek boyutu, $\text{Ø} = 46 \text{ mm}$) içinden süzüldü, DS ile yıkandı ve PF_6^- tuzu şeklinde kurumaya bırakıldı (verim: %70). ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 7,57, (d, 4H); 7,79 (dd, 4H); 7,96 (t, 2H); 8,20 (t, 4H); 8,40 (d, 2H); 8,88 (d, 4H); 8,99 (d, 2H). UV/vis: $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$; $\epsilon = 41000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

3.2.17. $[\text{Ru}(\text{PLQ})_2(\text{pyrene})]^{2+}$ (Ru2) sentezi

$[\text{Ru}(\text{PLQ})_2(\text{pyrene})](\text{PF}_6)_2$, daha önce açıklanan prosedüre göre sentezlendi [129] (verim: %40). ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 1,85 (m, 4H); 2,00 (m, 4H); 5,33 (s, 4H); 7,36, (t, 4H); 7,77 (d, 4H); 7,94 (d, 2H) 8,02 (d, 2H); 8,11 (d, 4H), 8,23 (dd, 2H); 8,32 (d, 2H); 8,48 (d, 4H); 8,53 (d, 2H) 10,12 (d, 4H). UV/vis: $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$; $\epsilon = 31000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ve $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$; $\epsilon = 35000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

3.2.18. $[\text{Ru}(\text{PLQ})_3]^{2+}$ (Ru3) sentezi

$[\text{Ru}(\text{PLQ})_2\text{Cl}_2]$, daha önce açıklanan prosedüre göre sentezlendi [132]. Daha sonra, $[\text{Ru}(\text{PLQ})_2\text{Cl}_2]$, 1,2 eşdeğeri PLQ ile oksijeni giderilmiş etanol ve DS (hacimsel olarak 1:1 oranında) (10 mL) içinde N_2 altında 3 saat boyunca reflüks edildi. Reaksiyon

soğumaya bırakıldı, ardından 10 mL doymuş NH_4PF_6 sulu çözeltisinin eklenmesi, koyu kahverengi bir çökelti olarak $[\text{Ru}(\text{PLQ})_3](\text{PF}_6)_2$ 'nin (21,8 mg, 29,8 mmol) elde edilmesini sağladı. Çökelti daha sonra süzüldü ve DS ile yıkandı (verim: %50). ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-\text{D}_6$): δ (ppm) = 7,67 (t, 6H), 8,40 (d, 6H); 8,99 (d, 6H). UV/vis: $\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$; $\epsilon = 34000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

3.3. Sentezlenen materyallerin elektrotlara uygulanması

3.3.11. GOx-Au NP-iGO modifiye GCE'nin üretimi ve GOx immobilizasyonu

GCE, 1,0 μm , 0,3 μm ve 0,05 μm α -alümina tozları ile parlatıldı ve her bir parlatma aşaması arasında DS ile iyice durulandı ve DS içinde ultrasonikasyon uygulandı. Daha sonra oda sıcaklığında kurutuldu. Elde edilen süspansiyona tekrar ultrasonikasyon uygulandı. Daha sonra GCE yüzeyine 8 μL kompozit ($0,5 \text{ mg mL}^{-1}$) damlatıldı ve beherle kapatılarak havada kurutuldu. Önceden kaplanmış GCE'ye (Au NP-iGO/GCE) 6 μL GOx çözeltisi (40 mg mL^{-1}) uygulandı ve 4°C 'de kurutuldu. Son olarak, GCE zayıf bağlanmış GOx'i çıkarmak için FB ile durulandı ve kullanılmadığında kuru koşullar altında bir buzdolabında 4°C 'de saklandı.

3.3.12. TiO_2 - Co_3O_4 -KNT ile modifiye edilmiş ITO elektrotunun hazırlanması ve GOx immobilizasyonu

PEK biyosensörü bir ITO elektrodu (75 mm uzunluk $\times$ 25 mm genişlik $\times$ 1.1 mm kalınlık ve yüzey direnci $8\text{-}12 \Omega/\text{sq}$) üzerinde üretildi. Kısaca, ITO elektrotları asetonunda sodyum hidroksit çözeltisinde (1 M), etanol/su karışımında (1:1, h/h) ve suda 15 dak. sonikasyona bırakıldı ve nanokompozit kaplamadan önce vakumlu bir fırında kurutuldu. Daha sonra, $3\text{-}15 \text{ mg mL}^{-1}$ konsantrasyon aralığına sahip 8 μL TiO_2 süspansiyonları, ITO elektrotlarına damlatılarak uygulandı ve elektrotlar, bir anataz TiO_2 filmi (ITO/TiO_2) oluşturmak için 30 dak. 450°C 'de sinterlendi. Daha sonra, oran 1:3 ila 3:3 olan 8 μL Co_3O_4 -KNT süspansiyonları, ITO/TiO_2 elektrotuna (ITO/TiO_2 - Co_3O_4 -KNT) damlatılarak uygulandı. Havada tamamen kurutulduktan sonra elektrotlar, 2 saat boyunca metanol içerisinde 10 mM 1-piren boronik asit içerisinde

tutuldu ve daha sonra 4 °C'de 4 saat boyunca 0,1 M FT (pH 7,4) içerisinde 10 mg mL⁻¹ GOx içerisinde bekletildi. Daha sonra hazırlanan elektrotlar (ITO/TiO₂-Co₃O₄-KNT-GOx) deneylerde PEK biyosensörü olarak kullanıldı.

3.3.13. TiO₂-Au NP-g-C₃N₄-MnO₂ ile modifiye edilmiş ITO elektrotunun hazırlanması, GOx ve β -gal immobilizasyonu

PEK biyosensörü bir ITO elektrodu (75 mm uzunluk $\times$ 25 mm genişlik $\times$ 1.1 mm kalınlık; yüzey direnci 8-12 Ω /sq) üzerinde üretildi. Kısaca, ITO elektrotları, sırayla aseton, sodyum hidroksit çözeltisi (1 M), etanol/su karışımı (1: 1, h/h) ve su içinde sonikasyon ile temizlendi ve bir vakum fırınında kurutuldu. Daha sonra, 3-15 mg mL⁻¹ konsantrasyon aralığına sahip 8 μ L TiO₂-TA süspansiyonları ITO elektroduna damlatılarak kaplandı ve mezoporlu ve anataz TiO₂ filmi oluşturmak üzere 450 dak. 450 °C'de sinterlendi (ITO/TiO₂). Kaplanmış ITO elektrotları 100 mL 0,25 mM HAuCl₄ çözeltisine daldırıldı. Çözelti ısıtılırken, TiO₂ üzerinde Au NP'leri kaplamak için 5 mL 20 mg. mL⁻¹ tri-sodyum sitrat çözeltisi ilave edildi. Daha sonra, 1:1 oranına sahip 8 μ L g-C₃N₄-MnO₂ süspansiyonu TiO₂-Au NP kaplı elektrot üzerine damlatılmıştır (ITO/TiO₂-Au NP-g-C₃N₄-MnO₂). Havada tamamen kuruduktan sonra, saf etanol içinde 8 μ L %10 APTES çözeltisi uygulandı ve 1 saat oda sıcaklığında bırakıldı. Elektrotlar, bağlanmamış APTES'i uzaklaştırmak için etanol ile durulandı. Daha sonra silanize elektrotlar, oda sıcaklığında 2 saat boyunca FT içerisinde %2,5 glutaraldehit çözeltisinde tutuldu ve DS ile yıkandı. Modifiye edilmiş fotoelektrotlar, 0,1 M FT'de (pH 7,0) 10 mg mL⁻¹ GOx ve 10 mg mL⁻¹ β -gal ile 4 °C'de 4 saat inkübe edildi ve hazırlanan elektrotlar, PEK biyosensörü olarak deneylerde kullanıldı (ITO/TiO₂-Au NP-g-C₃N₄-MnO₂-GOx- β -gal). Glukoz ve laktozun ölçümü, glukoz ve laktoz çözeltilerinde ayrı ayrı gerçekleştirildi.

3.3.14. MTiO₂-Au NP-MoS₂ ile modifiye edilmiş ITO elektrotunun hazırlanması ve GOx immobilizasyonu

PEK biyosensörü, ITO elektrodu (75 mm uzunluk $\times$ 25 mm genişlik $\times$ 1,1 mm kalınlık; yüzey direnci 8-12 Ω /sq) üzerinde üretildi. ITO elektrotları, aseton, etanol/su karışımı

(1:1, v/v) içinde NaOH çözeltisi (1 M) su içinde 15 dak. sonikasyona bırakılarak temizlendi ve vakumlu bir fırında kurutuldu. Daha sonra, ITO elektrotlarına konsantrasyon aralığı 3-15 mg mL⁻¹ olan TiO₂ süspansiyonları kaplandı ve elektrotlar, bir anataz MTiO₂ filmi oluşturmak ve elektrotla kaynaşmak için 450 °C'de 30 dak. sinterlendi. Elektrotlar 100 mL 0,25 mM HAuCl₄ çözeltisine daldırıldı. Çözelti ısıtılırken 5 mL 20 mg mL⁻¹ tri-sodyum sitrat çözeltisi eklendi ve Au nanopartikülleri MTiO₂ üzerine kaplandı (MTiO₂-Au NP). Daha sonra kurutulmuş elektrotlar, Au NP'lere fonksiyonel grup kazandırmak için 2 saat boyunca 1,2-etanditiol içinde bırakıldı. Yüzeyi sülfidril grubuyla fonksiyonelleştirilen elektrotlar, 30 dak. boyunca düşük şiddetli sonikasyon altında MoS₂ süspansiyonuna (3 mg mL⁻¹) daldırıldı. Son olarak, MoS₂ kaplı elektrotlar (MTiO₂-Au NP-MoS₂), 2 saat boyunca metanol içinde 4-merkaptofenilboronik asit çözeltisinde (10 mg mL⁻¹) bırakıldı. Havada tamamen kuruduktan sonra elektrotlar, 4 °C'de 4 saat 0,1 M FT (pH 7,4) içinde 10 mg mL⁻¹ GOx ile inkübe edildi. Son olarak, elektrot üzerine 4 µL Nafyon 117 solüsyonu (%0,5) uygulandı ve kurumaya bırakıldı hazırlanan elektrotlar deneylerde PEK biyosensör olarak kullanılmıştır.

3.3.15. Titanyum folyo üzerinde TiO₂ nanotüp sentezi ve iGO-Cu₂O ile modifikasyonu

Enzimsiz PEK glukoz sensörü, TiO₂ nanotüpler (NT) dizili titanyum folyo (kalınlık 0,25 mm) üzerine inşa edilmiştir. Titanyum folyo (Ti folyo, 10 mm × 30 mm), aseton ve metanol içinde 15 dak. sonikasyonda tutuldu ve ardından folyolar, 2 dak. HF/HNO₃ çözeltisine (1:1) daldırıldı. Anodizasyon işlemi, anot olarak önceden oksitlenmiş Ti folyo ve katot olarak Pt folyo ile bir DC güç kaynağı (PASCO Scientific, ABD) kullanılarak oda sıcaklığında yapılan bir çalışmaya göre gerçekleştirildi [133]. Elektrolit olarak NH₄F (ağırlıkça %0,5) çözeltisi içinde 1 M (NH₄)₂SO₄ kullanıldı. Ti elektrodunun elektrokimyasal oksidasyonu 100 mL elektrolit çözeltisinde 2 saat boyunca 20 V'ta gerçekleştirildi. Oksitlenmiş folyonun durulanması ve kurutulmasından sonra, Ti folyo üzerinde tamamen anataz kristalli bir faz elde etmek için 450 °C'de 30 dak. fırında bırakıldı. PEK glukoz ölçümleri için, 15 µL Cu₂O-iGO

karışımı TNT dizili elektrot üzerine damlatılarak kaplandı. Elde edilen Ti/TNTs-iGO-Cu₂O, PEK enzimatik olmayan glukoz sensörü olarak kullanıldı.

3.3.16. ÇDKNT-g-C₃N₄-Ru (Bpy-Py₂)₂Cl₂ ile modifiye edilmiş GCE'lerin hazırlanması ve FADGDH immobilizasyonu

ÇDKNT kaplı camı karbon elektrotları (GCE), N-Metil-2-pirolidon (NMP) (5 mg mL⁻¹) içinde sonikasyona uğratılmış bir ÇDKNT dispersiyonunun 25 µL damlatılmasıyla elde edildi ve vakumda kurutuldu. Daha sonra NMP içinde 5 µL g-C₃N₄ (1 mg mL⁻¹) kaplandı ve vakumda kurutuldu. DMF içinde 10 µL Ru-kompleksi çözeltisi (0,6 mM) elektroda uygulandı ve vakumda kurutuldu.

Kompleks kaplanmasından sonra, bağlanmamış kompleksleri uzaklaştırmak için elektrotlar birkaç kez DS ile durulanmıştır. Elektrot yüzeyine FADGDH enzimi, fosfat tamponu (FT) pH 7 (5 mg mL⁻¹) içinde enzim çözeltisinden 20 µL damlatılarak immobilize edildi ve gece boyunca 4 °C'de bırakıldı. Modifiye edilmiş GCE, zayıf bağlı FADGDH'yi çıkarmak için FT ile durulanmıştır. Son olarak, metanol içinde Nafyon (%0,5) elektrotlara uygulandı ve elde edilen PEK biyoanotları GCE/ÇDKNT-g-C₃N₄-Ru (Bpy-Py₂)₂Cl₂-FADGDH olarak adlandırıldı ve 4 °C'de saklandı.

3.3.17. g-C₃N₄-ÇDKNT kaplı fotoanotların hazırlanması, Ru kompleksleriyle duyarlılaştırılması ve FADGDH immobilizasyonu

Ø = 3 mm (0,071 cm²) olan camı karbon elektrotlar (GCE'ler) 2 µm'lik macun ile (Presi, Fransa) ile parlatıldı ve DS, aseton ve etanol içinde arka arkaya sonikasyona bırakıldı. GCE'ler, GCE'ler üzerinde 5 µm kalınlığında homojen bir ÇDKNT filmi sağlayan NMP'de sonikasyona uğratılmış ÇDKNT dispersiyonunun (5 mg mL⁻¹) 25 µL'si damlatılarak modifiye edildi ve vakumda kurutuldu. Daha sonra, NMP içindeki g-C₃N₄ süspansiyonundan (1 mg mL⁻¹) 5 µL damlatılarak elde edilen elektrotlar vakumda kurutuldu. Ardından, DMF içindeki 10 µL Ru-kompleksleri (0,6 mM) hazırlanan elektrotlar üzerine damlatılarak vakumda kurutuldu. Daha sonra elektrotlar, DS ile birkaç kez durulanarak gevşek bir şekilde bağlanan kompleks molekülleri uzaklaştırıldı. Elektrotların üzerine, 20 µL FT pH: 7 içinde FADGDH çözeltileri (5 mg

mL⁻¹) damlatıldı ve gece boyunca 4 °C'de bekletildi. Biyoanotlar, bağlanmamış enzim moleküllerini uzaklaştırmak için tampon çözeltisi ile durulandı. Sonunda, metanol içindeki Nafyon (%0,5), immobilize edilmiş moleküllerin sızmasını önlemek için elektrotların üzerine damlatıldı ve elde edilen PEK biyoanotlar, kullanılmadığı zaman 4 °C'de saklandı.

3.3.18. Biyokatotların elektrokimyasal modifikasyonu ve BOx immobilizasyonu

Biyokatotlar, ÇDKNT üzerinde bağlayıcının elektrokimyasal olarak aşılmasıyla oluşturuldu. 6-karboksinaftalendiazonyum tetrafloroborat, ÇDKNT kaplı GCE'lere 20 mV s⁻¹ tarama hızında 5 döngüsel voltametri (CV) taramasıyla elektrokimyasal olarak aşılandı [134]. Son olarak, FT pH: 7 içindeki 20 µL BOx çözeltisi (5 mg mL⁻¹) damlatılarak uygulandı. Bir gece 4 °C'de bırakıldı ve elde edilen biyokatot GCE|fÇDKNT|BOx olarak adlandırıldı.

3.4. Ölçümler

3.4.11. Serbest ve immobilize edilmiş GOx'in kinetik çalışmaları

Serbest ve immobilize edilmiş GOx kinetiği, TMB kolorimetrik yöntemle araştırıldı. İlk olarak, farklı konsantrasyonlarda glukoz (0-10 mM), 0,5 mg mL⁻¹ GOx içeren 2 mL pH 7,4 FT'ye veya karşılık gelen miktarda GOx immobilize edilmiş elektrot içeren çözeltiye ilave edildi ve çözelti daha sonra 37 °C'de 30 dak. inkübe edildi. Daha sonra 100 µL etanol içinde 10 mM TMB, 20 µL 10 mg mL⁻¹ HRP ve 1,72 mL 0,2 M pH 4,0 asetat tamponu, yukarıda belirtilen reaksiyon karışımından alınan 160 µL glukoz reaksiyon çözeltisine ilave edildi. Daha sonra karıştırılan çözelti 37 °C'de 20 dak. inkübe edildikten sonra reaksiyonu sonlandırmak için 15 dak. buz banyosuna konuldu. Çözeltinin absorbansı 652 nm'de ölçüldü.

3.4.12. Kemilüminesans altında fotoakım ölçümü

Elektrot, bir elektrokimyasal hücreye yerleştirildi. Trietanolamin ve luminol daha sonra sırasıyla 20 mM ve 1 mM son konsantrasyonlarla 10 mL 0,1 M Tris-HCl tamponuna (pH 9,0) ilave edildi. Elektrokimyasal hücreye 2 mg mL⁻¹ Heme (50 µL) çözeltisi eklendi. Daha sonra aşağıdaki adımlar uygulandı.

Glukoz için; pH 7,0 FT (10 mg mL⁻¹) içinde 100 µL GOx ve farklı konsantrasyonlarda 250 µL glukoz çözeltileri bir Eppendorf tüpünde karıştırıldı, 20 dak. bekletildi ve ardından elektrokimyasal hücre içindeki çözeltiye eklendi. Hücre, KL ışınlamasını hücre içinde tutmak için alüminyum folyo ile sarıldı ve fotoakımlar amperometrik i-t tekniği ile ölçüldü.

H₂O₂ için; farklı konsantrasyonlarda H₂O₂ eklenmesi ile fotoakım oluşumu başlatıldı ve amperometrik i-t ölçümleri yapıldı.

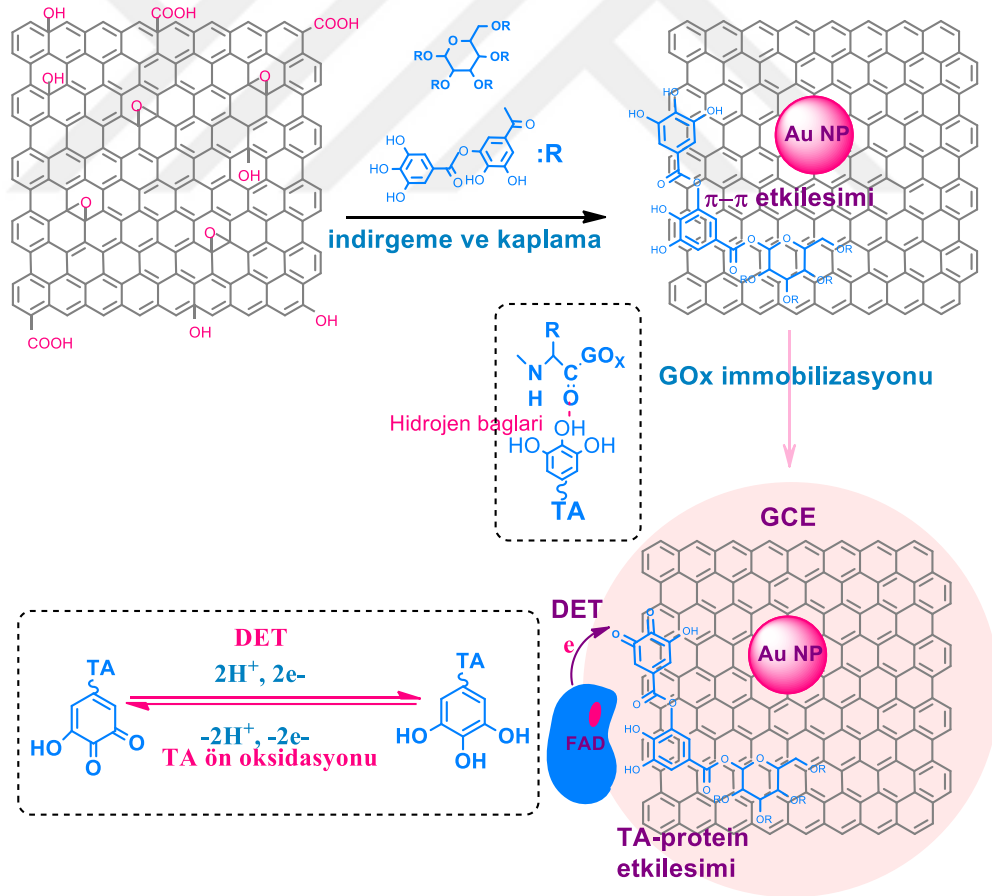
KOD aktivitesinin ölçümü için; farklı konsantrasyonlarda KOD ve 0,32 mM hipoksantin ilave edilmesi dışında yukarıda bahsedilen yöntemle belirlendi.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE

4.1.1. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE'nin hazırlanması

GO, kimyasal olarak indirgendi ve biyosensör, Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi üretildi. GOx, Au NP-iGO/GCE üzerine enzim çözeltisi damla damla dökülerek TA kaplı iGO üzerine hidrojen bağlarıyla immobilize edildi.

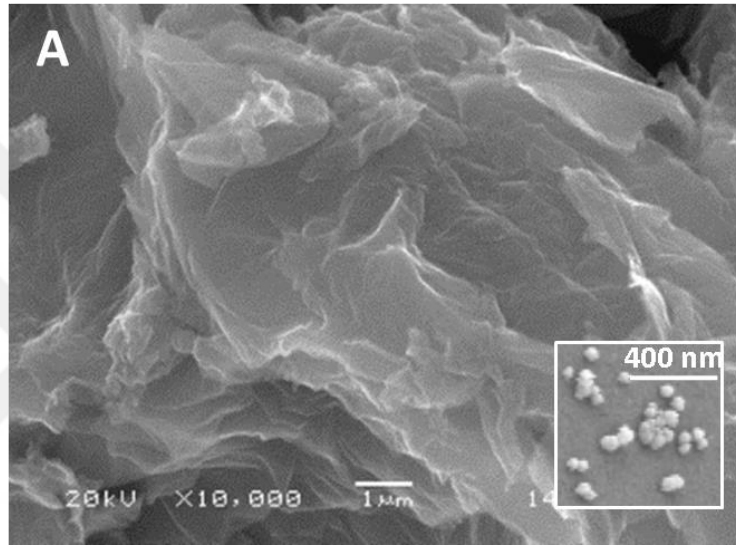


Şekil 4.1. GOx-Au NP-iGO/GCE'nin yapımının şematik gösterimi[53]

4.1.2. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE'nin karakterizasyonu

4.1.2.1. SEM analizi

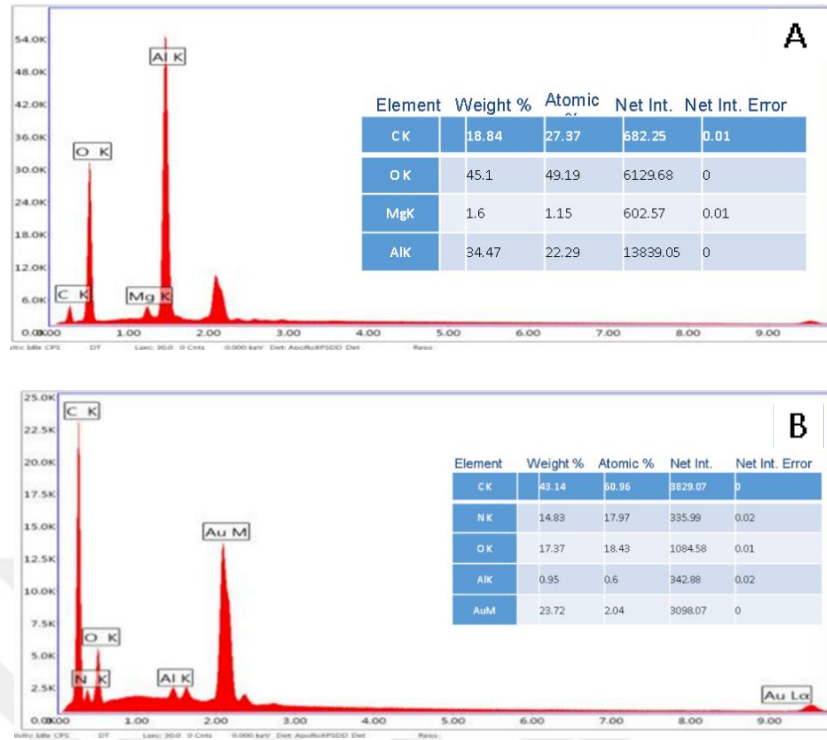
Şekil 4.2., GOx'in immobilizasyonuna yarayacak şekilde yüksek bir yüzey alanına ve buruşuk bir morfolojiye sahip iGO nanokompozitinin SEM görüntülerini göstermektedir.



Şekil 4.2. iGO'nun SEM görüntüsü (iç şekil: Au NP-iGO)

4.1.2.2. EDS analizi

EDS analizi, Au M pikinin gelişmesiyle Au NP birikimi ve N K pikinin ortaya çıkmasıyla GOx immobilizasyonu doğruladı (Şekil 4.3.). Ayrıca, oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenmesi, TA ilavesi üzerine oksijenin önemli ölçüde azalan oranı ile doğrulanmıştır.



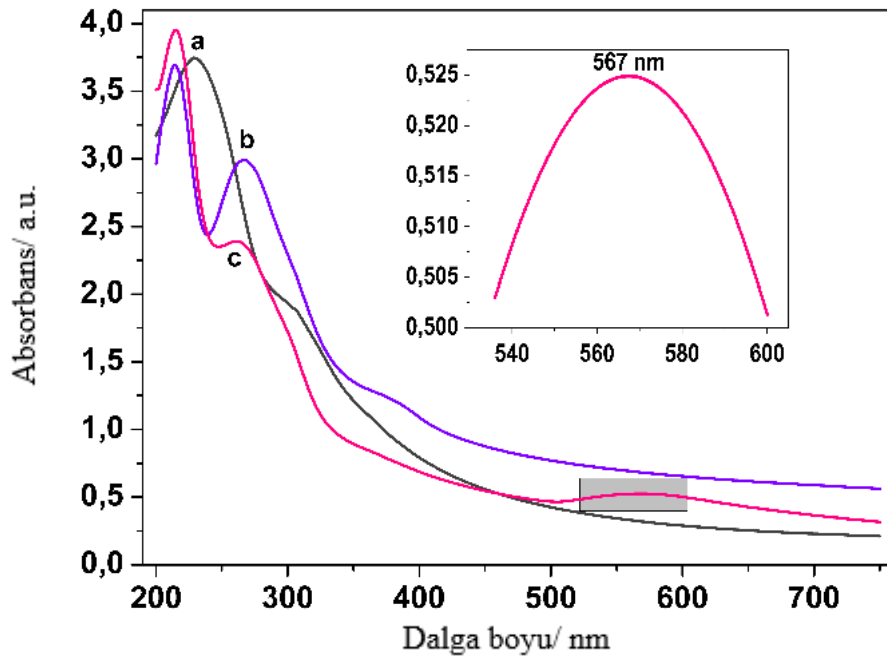
Şekil 4.3. GO (A) ve Au NP-iGO'nun (B) EDS analizleri

4.1.2.3. UV-vis ve Raman spektrumları

iGO ve TA'nın hidrofobik bölgesi arasındaki π - π etkileşimi, grafitik tabakaların yeniden birikmesini önler ve dispersiyonu uzun süre sabit tutar. Ayrıca Au NP'ler, hareketsizleştirme için daha fazla bağlanma bölgesi için daha geniş spesifik yüzey alanına sahip bir nanokompozit oluşturarak 50-100 nm (Şekil 4.4., iç şekil) aralığında iGO yüzeyi üzerinde yoğun bir şekilde biriktirilir. Grafit, GO, iGO ve Au NP-iGO'nun UV-vis spektrumları (Şekil 4.4.), Raman spektrumları (Şekil 4.5.) ve XRD grafikleri (Şekil 4.6.) GO'nun indirgenmesini ve Au NP kaplamayı doğruladı. GO-TA bağlanma mekanizması UV-vis spektrofotometrisi ile belirlendi. Şekil 4.4.'de, GO iki karakteristik absorpsiyon bandı gösterir. π - π^* geçişine atfedilen 228 nm'de yoğun bir absorpsiyon bandı ve C=O bağının n - π^* geçişine karşılık gelen 291 nm'de bir omuz bandı gözlemlenmiştir. UV-vis spektrumlarına göre, GO'nun π - π^* geçişi ve n - π^* geçişi maviye kayarak, iGO ve Au NP-iGO spektrumlarında sırasıyla 215 nm ve 265 nm'de gözlemlendi. Bu bulgu, GO'nun ve TA'nın hidrofobik aromatik bölgeleri arasındaki π - π istifleme etkileşimini ile birlikte hidrojen bağı oluşumunu (H-tipi π - π istifleme moleküler modeli) doğrular. Böylece TA, enzim immobilizasyonu için iGO yüzeyini

modifiye edebilir. Ayrıca, amit ve pirirolidin gibi proteinlerin hidrojen bağı alıcıları ve polifenollerin hidrojen bağı donörleri arasında hidrojen bağı oluşumu kullanılarak, geliştirilmiş enzim immobilizasyonu elde edilebilir. Au NP-iGO'nun UV-vis spektrumlarında, 567 nm'deki karakteristik yüzey plazmonu Emilimi nano ölçekli Au NP'lerin oluşumunu gösterir. Son olarak, Au NP kaplama ile geliştirilmiş elektrik iletkenliği ve hidrojen bağı yoluyla bol miktarda immobilize olmuş GOx ile iGO nanokompoziti sentezlendi.

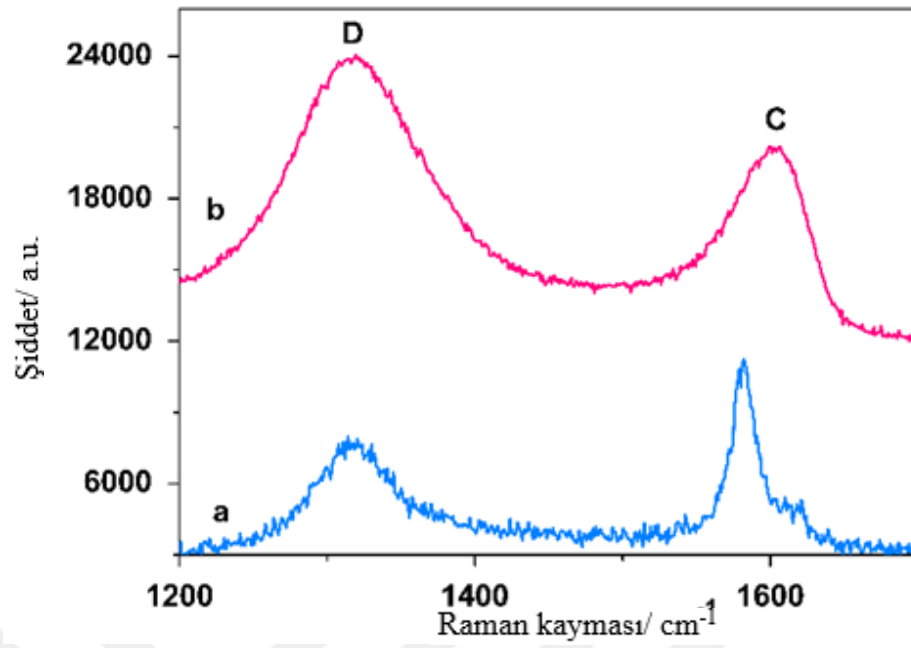
Raman spektrumlarında (Şekil 4.5.), Au NP-iGO'nun D/G yoğunluk oranı grafitinkine kıyasla arttı. Bu bulgu, diğer TA ile indirgenmiş GO çalışmaları ile iyi bir uyum içindedir ve artmış D/G oranının, kalan oksijen içeren fonksiyonel gruplarla birlikte, π - π etkileşimleri yoluyla indirgenmiş GO'ya istiflenen TA hidrksillerinden kaynaklandığını düşünülebilir.



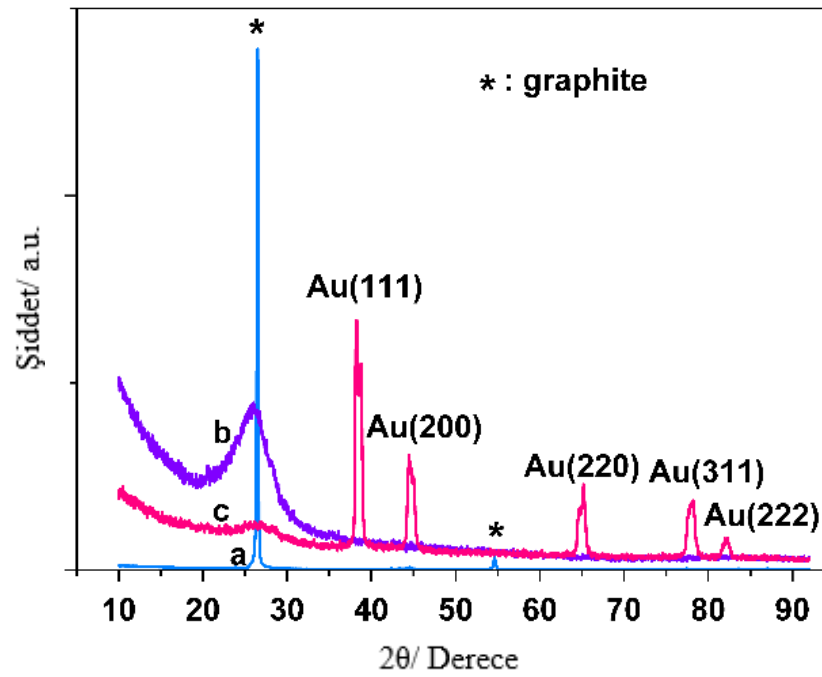
Şekil 4.4. GO, iGO ve Au NP-iGO'nun UV-vis spektrumları (iç şekil: Au NP)

4.1.2.4. XRD analizi

Şekil 4.6.'da, XRD grafikleri karakteristik zirveleri ile indirgenme ve Au NP oluşumunu doğruladı.



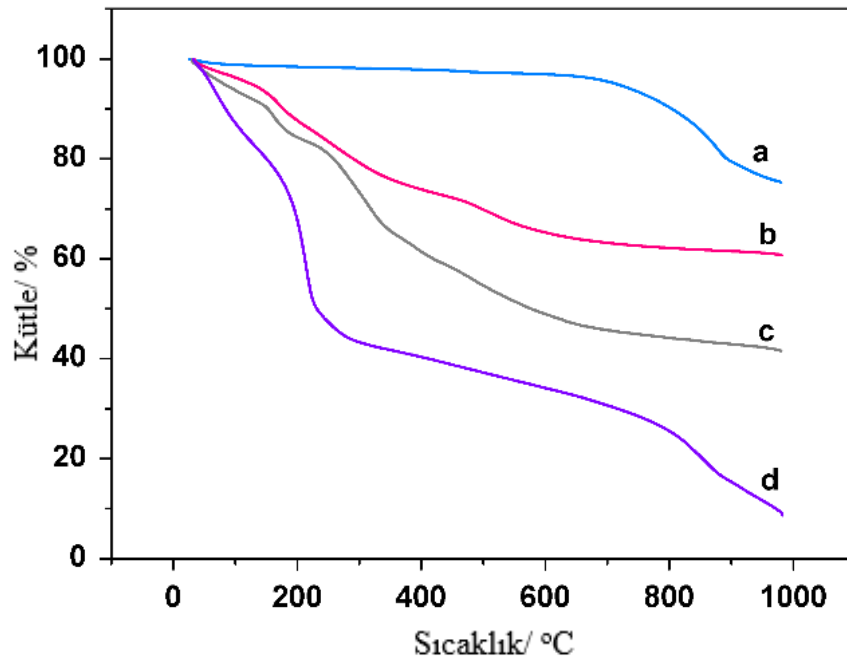
Şekil 4.5. Grafit ve Au NP-iGO'nun Raman spektrumları



Şekil 4.6. Grafit, iGO ve Au NP-iGO'nun XRD grafikleri

4.1.2.5. TGA analizi

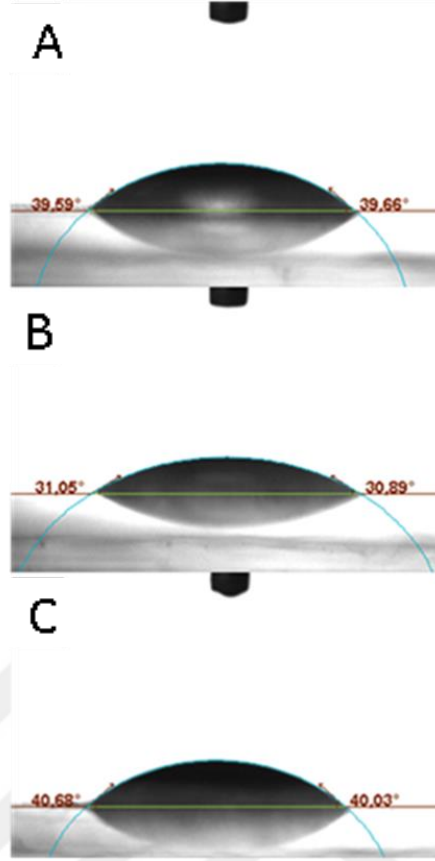
Nanokompoziti daha da karakterize etmek için termal gravimetrik analiz (TGA) ölçümleri yapıldı. Şekil 4.7.'de, grafit durumunda en az kütle kaybı gözlenmiştir. Grafitin oksidasyonu üzerine, oksijen içeren fonksiyonel grupların ayrışması nedeniyle kütle kaybı artmıştır. İlginç bir şekilde, iGO durumunda, fonksiyonel kısımlar içeren oksijenin azalmasına rağmen kütle kaybı daha da arttı. Önemli kütle kaybı, iGO katmanlarında biriken TA'nın ayrışmasına bağlanabilir ve GO ve iGO arasındaki kütle kaybı farkı, yoğun TA varlığını doğrular. Au NP birikimi üzerine, metal içeriğinin artan yüzdesi nedeniyle iGO'ya kıyasla kütle kaybı azaldı.



Şekil 4.7. Grafit, Au NP-iGO, GO ve iGO'nun TGA eğrileri

4.1.2.6. Temas açısı

Yüzey özelliklerini incelemek için GO, iGO ve Au NP-iGO'nun temas açısı ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.8.). GO, 39,6'lık bir temas açısı vermiştir ve GO ile TA'nın indirgenmesi üzerine, azalan fonksiyonel gruplara rağmen değer 31,5'e düşmüştür. Bu azalma, yüzeyi daha hidrofilik hale getiren iGO üzerindeki TA hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Au NP'nin iGO'ya birikmesinden sonra, yüzey Au NP'lerin hidrofobikliğine bağlı olarak iGO'ya kıyasla daha hidrofobik hale geldi.



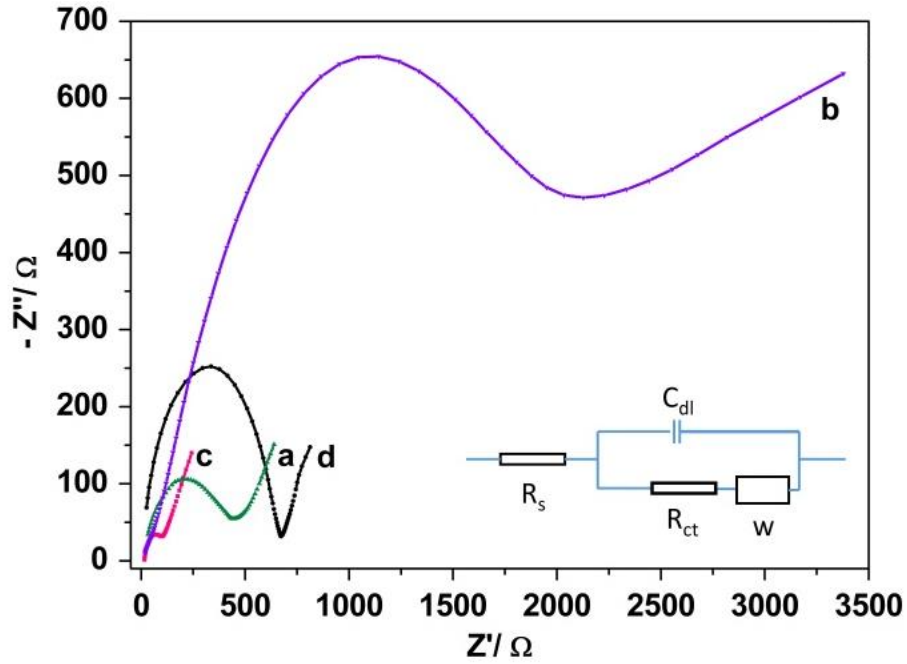
Şekil 4.8. GO (A), iGO (B) ve Au NP-iGO'nun (C) temas açıları

4.1.3. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE'nin elektrokimyasal özellikleri

4.1.3.1. EIS ölçümleri

EIS, modifikasyon işlemi sırasında elektrot yüzeyinin empedans değişiklikleri hakkında bilgi verebilir. Elektrotların empedans spektrumlarının Nyquist grafiği, elektron transferi sınırlı işleme karşılık gelen daha yüksek frekanslarda yarım daire parçasından ve difüzyon işlemine karşılık gelen düşük frekanslarda doğrusal bir parçadan oluşur. Elektrot yüzeyindeki elektron transfer direnci (Ret), yarım dairenin çapı kullanılarak belirlenebilir. Randles devresi (Şekil 4.9., iç şekil) elde edilen AC empedans verilerine uyacak şekilde seçilmiştir. Şekil 4.9., yalın ve modifiye edilmiş GCE'lerin EIS grafiklerini göstermektedir. iGO/GCE'nin Ret değeri (2.128 Ω , b eğrisi), yalın GCE'nin (443 Ω , a eğrisi) değerinden çok daha büyüktür, bu da iGO'nun elektrot yüzeyinde birikmiş olduğunu gösterir. iGO üzerindeki yoğun TA varlığını, TA ve $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 'ün $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ çözeltisinde (pH 7,0) benzer yüklere sahip

olması nedeniyle $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ den elektrot yüzeyine elektron transferini engeller. Au NP-iGO/GCE'ye gelince (c eğrisi), Ret değeri büyük ölçüde 101 Ω 'a düştü. iGO ve yalın GCE yüzeyi ile karşılaştırıldığında, Au NP-iGO nanokompozitin iletkenliğini muazzam bir şekilde artırdı. Negatif yüklü GOx (pI = 4,2) ve $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ arasındaki itici kuvvetin etkisinden dolayı GOx immobilizasyonundan sonra Ret 672 Ω 'a yükseldi (d eğrisi).



Şekil 4.9. GCE, iGO/GCE, Au NP-iGO/GCE ve GOx-Au NP-iGO/GCE'nin Nyquist eğrileri (iç şekil: Randles devresi ve R_s : elektrolit direnci, R_{ct} : yük transfer direnci, C_{dl} : çift tabaka kapasitansı ve W : Warburg impedansı)

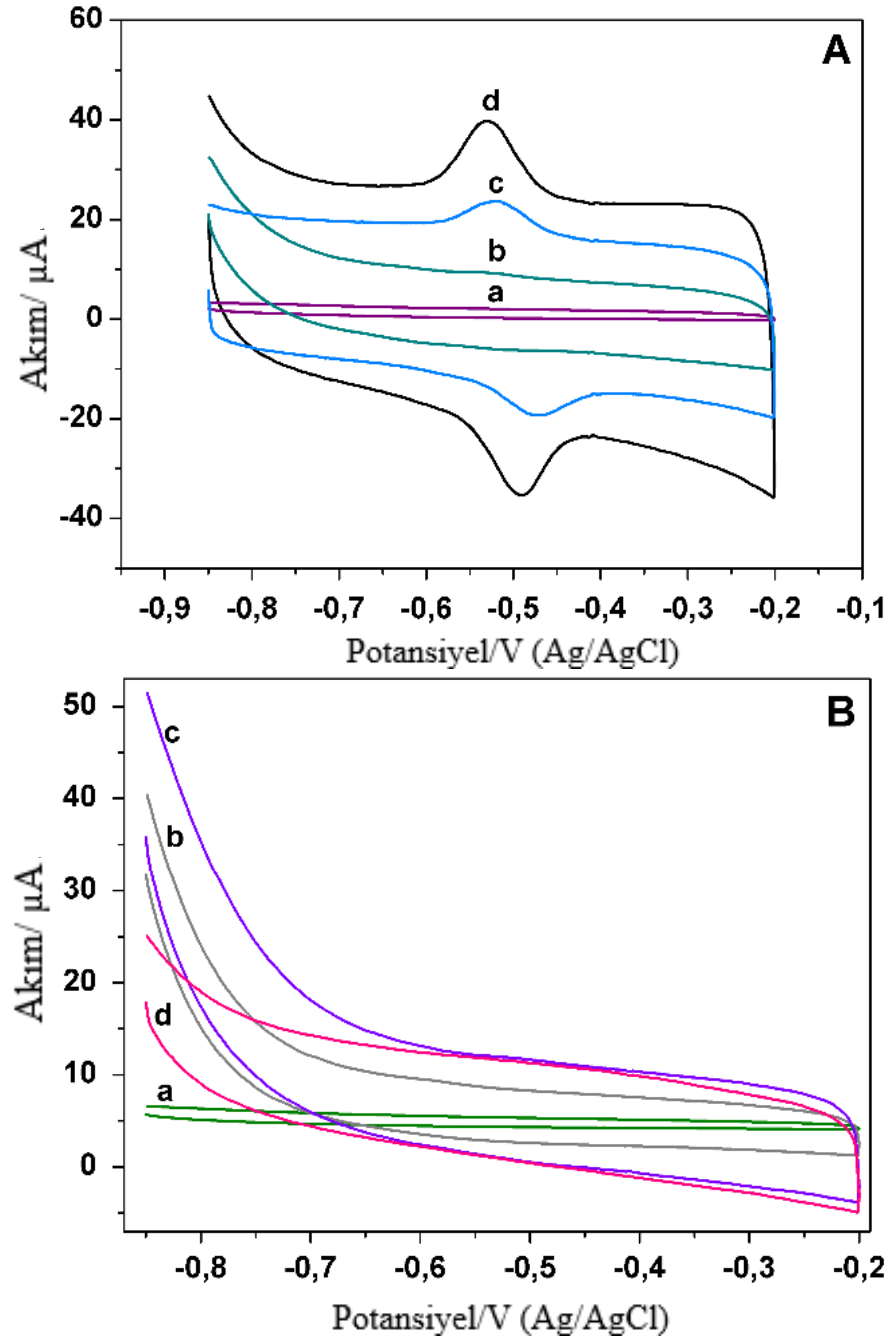
4.1.3.2. CV ölçümleri

Sentezlenen nanokompozit, kinon kısımları elde etmek için fenolik hidroksilleri oksitlemek üzere deneylerden önce 0,1-0,5 V potansiyel aralığında tarandı (Şekil 4.10.A). Böylece, elde edilen kinonlar, DET potansiyelinde hidroksillere indirgenerek GOx ve elektrot arasındaki elektron transferini geliştirdi. Böylece TA, elektronları GOx'ten elektroda aktarabilir. Ayrıca, tekrarlayan döngü deneylerine göre, elektrotun tepkisi önemli ölçüde değişmedi, bu da indirgenmiş hidroksillerin CV sırasında nispeten daha pozitif potansiyellerde tekrardan kinon gruplarına oksitlendiğini gösterir. Böylece elektronlar, elektrokimyasal tepki stabilitesinden ödün vermeden nanokompozit yoluyla iletilir.

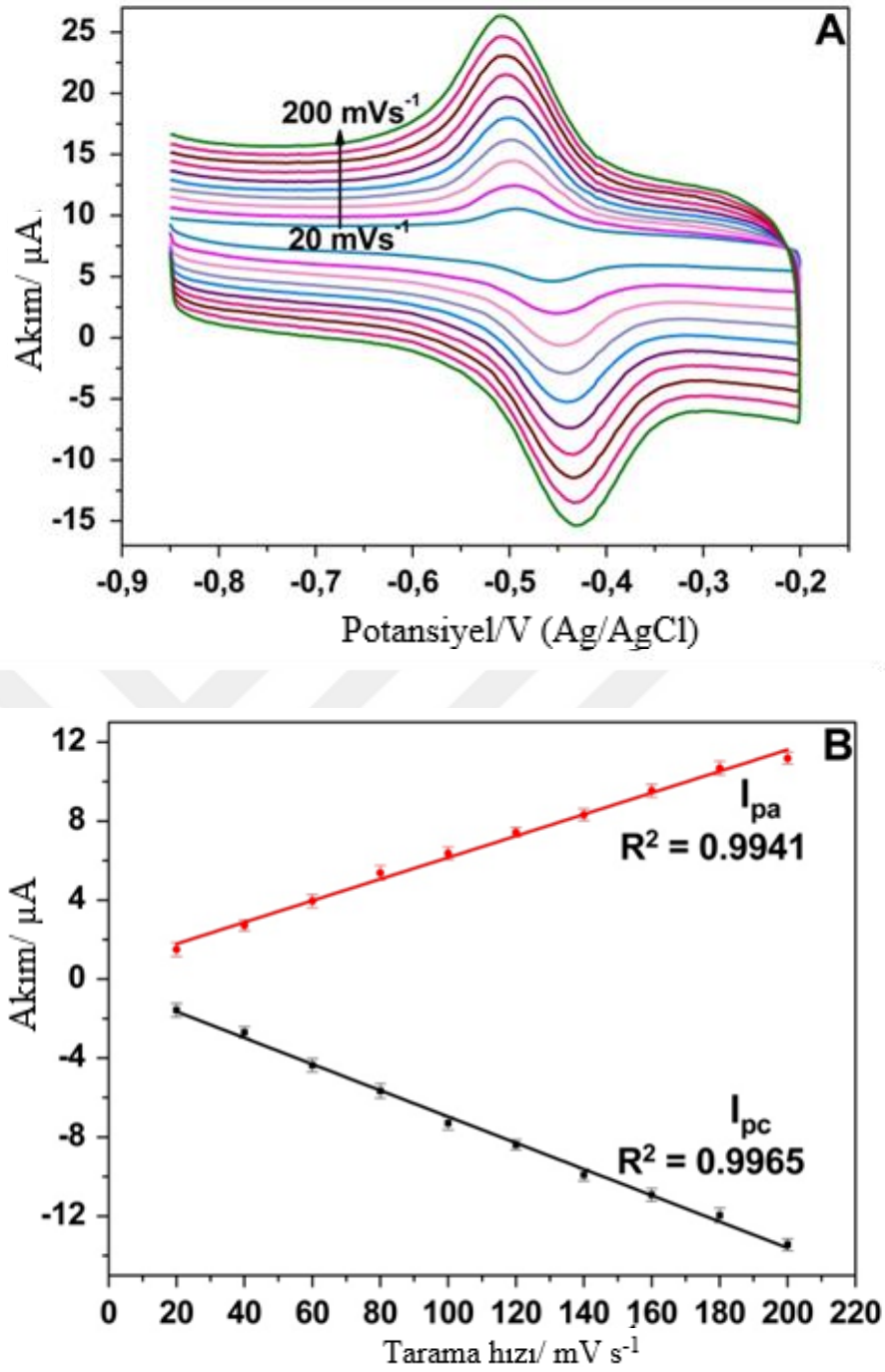
GOx'in Au NP-iGO üzerindeki doğrudan elektrokimyası CV ile araştırılmıştır. Şekil 4.10. A, 100 mV s⁻¹ tarama hızında oksijensiz 0,05 M FT (pH 7,4) çözeltisinde GOx, GOx-GO, GOx-iGO ve GOx-Au NP-iGO'nun CV'lerini gösterir. TA birikimi ile verimli enzim immobilizasyonuna bağlanan GOx-iGO/GCE'nin (c eğrisi) faradaik akımı, GOx-GO/GCE'den (b eğrisi) daha yüksektir. -0,490 V'ta anodik tepe potansiyeli (E_{pa}) ve -0,530 V'ta potansiyel (EFK) katodik tepe noktası olan GOx-Au NP-iGO/GCE'nin CV'lerinde (d eğrisi) bir çift iyi tanımlanmış ve yarı-tersinir redoks tepe noktası gözlenmiştir. Pikler arası potansiyel değeri (ΔE_p) 40 mV olup hızlı elektron transferi işlemini gösterir. Katodik ve anodik pik potansiyelinin ortalamasından hesaplanan yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) -0,510 V'tur. Bu değer, FAD/FADH₂ için 0,508 V (Ag/AgCl) olan standart elektrot potansiyeline yakındır [3] ve GOx moleküllerinin nanokompozit üzerindeki immobilizasyondan sonra biyoaktivitesini koruduğunu göstermektedir.

GOx-Au NP-iGO/GCE'nin redoks piklerinden, GOx ve GCE arasında DET'nin olduğu sonucuna varabiliriz. Ayrıca, GOx-iGO CV'lerinde (c eğrisi) GOx'in FAD biriminin redoks pikleri, grafitik tabakanın indirgenmesi ve TA birikimi üzerine ortaya çıktı ve pik, yüzeyin genişlemesi üzerine Au NP kaplama ile elektriksel iletkenlik arttı. GOx/GCE ve GOx-GO/GCE hiçbir redoks piki vermedi. Bu bulgu, GO ile TA'nın indirgenmesinin, GOx'de DET'nin sağlanmasında önemli bir rol oynadığını ve Au NP'lerin doğrudan elektron transferini teşvik ettiğini doğrulamaktadır. Ek olarak, enzimsiz elektrotlar ilgili potansiyel bölgede redoks piki göstermedi (Şekil 4.10.B).

Tarama hızının FT'de (pH 7,4) GOx'in redoks davranışı üzerindeki etkisi araştırıldı. GOx'de DET'nin E_{pa} ve E_{pc}'si, tarama hızına bağlı bir davranış gösterdi. Tarama hızı 20'den 200 mV s⁻¹'e yükselirken hem anodik tepe akımında (I_{pa}) hem de katodik tepe akımında (IFK) doğrusal bir artış oldu (Şekil 4.11.A) ve bu da GOx'in doğrudan elektron transferinin yüzey kontrollü bir süreç olduğunu gösterir (Şekil 4.11.B). Ancak ΔE_p değeri tarama hızlarından bağımsızdı. GOx ile modifiye edilmiş elektrot arasındaki heterojen elektron aktarım hızı sabiti (k_s), Laviron denklemi ($n\Delta E_p > 0,200$ V) (Denklem 4.1) kullanılarak hesaplandı.



Şekil 4.10. GOx, GOx-GO, GOx-iGO ve GOx-Au NP-iGO'nun oksijensiz 0,05 M FT (pH 7,4)'de CV'leri (A), GCE, GO/GCE, iGO/GCE ve Au NP-iGO/GCE'nin FT'de CV'leri ($v=0,1 \text{ V s}^{-1}$) (B)



Şekil 4.11. GOx-Au NP-iGO/GCE'nin farklı tarama hızlarında CV'leri (A) ve pik akımlarına karşı tarama hızı grafiği (B)

$$\log k_s = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log[(RT/nFv)] - \alpha(1 - \alpha)nF\Delta E_p/2.3RT \quad (4.1)$$

burada α , yük aktarım katsayısı ($\sim 0,5$) ve v ($V s^{-1}$) tarama hızıdır. R , T ve F sabitleri normal anlamlarını temsil eder ($R = 8,314 J K^{-1} mol^{-1}$, $T = 298 K$, $F = 96.485 C mol^{-1}$)

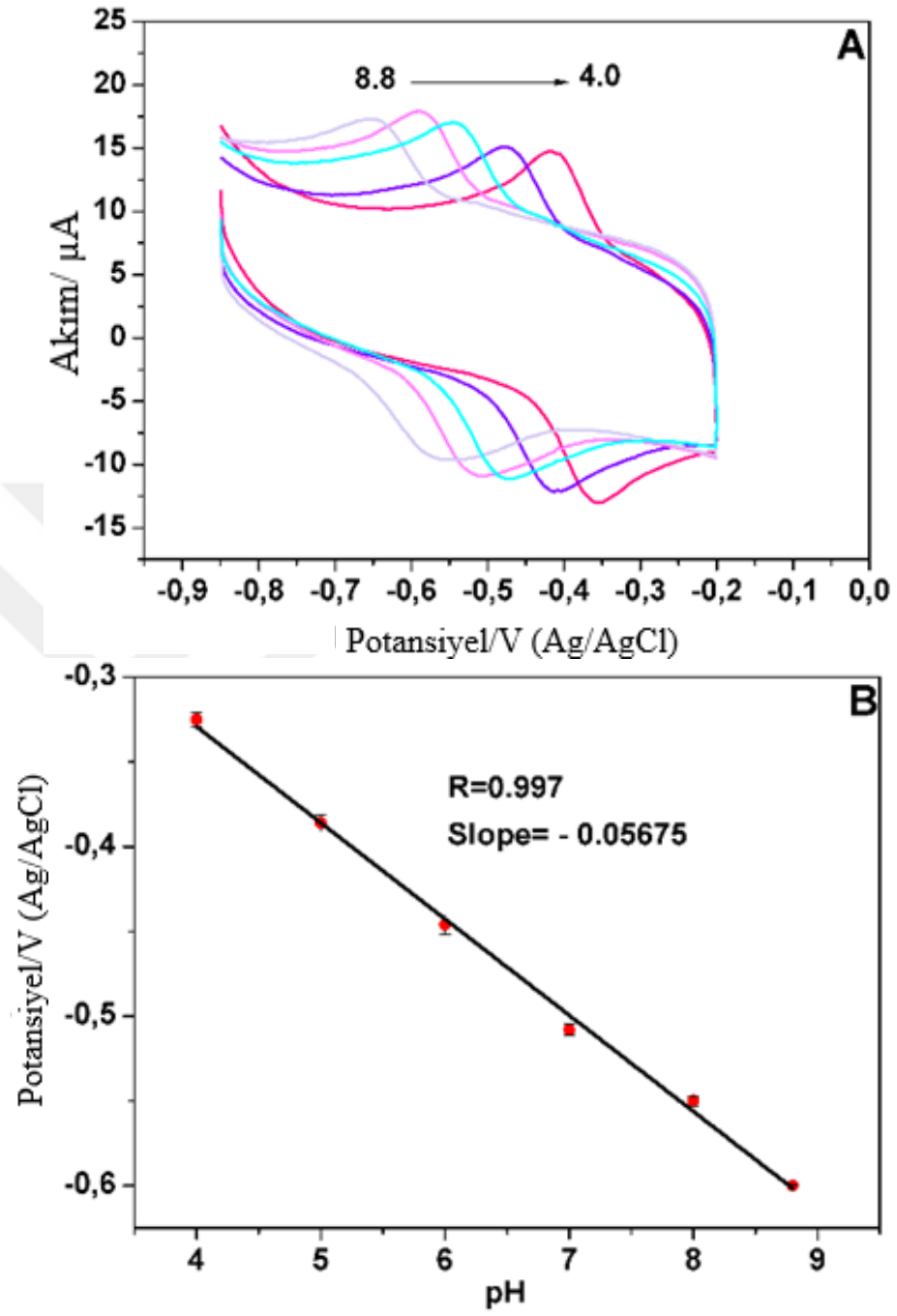
¹). GOx-Au NP-iGO/GCE'deki ks değerinin $2,51 \text{ s}^{-1}$ olduğu tahmin edilmiştir, bu da karbon nanotüpler (KNT) ($1,53 \text{ s}^{-1}$) [135], grafen kuantum noktalar ($1,12 \text{ s}^{-1}$) [136], bor-doplu KNT ($1,56 \text{ s}^{-1}$) [137] ve Au NP/Nafyon ($1,30 \text{ s}^{-1}$) [138] gibi malzemeler üzerine immobilize edilen GOx için gözlemlenen değerlerden nispeten daha büyüktür. Bu sonuç ayrıca Au NP-iGO nanokompozitinin redoks aktif enzim bölgeleri ve elektrot malzemesi arasındaki elektron transferini kolaylaştırdığını doğruladı.

Şekil 4.10.A'da gösterildiği gibi, GOx-Au NP-iGO kompozit modifiyeli elektrotun (d eğrisi) pik akımları, GOx-iGO (c eğrisi) değerlerinden çok daha yüksektir. Kompozit yüzeyi üzerinde hareketsiz hale getirilen elektroaktif GOx'in yüzey miktarı (Γ , mol cm^{-2}), katodik pikin integralinin alınmasıyla bulunabilir. Formüle göre [139],

$$Q = nFA\Gamma \quad (4.2)$$

F, Faraday sabiti, Q, katodik pikin integralinin alınmasıyla bulunabilen redoks reaksiyonunda tüketilen yük, Γ elektroaktif GOx miktarı, n, aktarılan elektron sayısı (2) ve A, GC elektrotunun alanına ($0,071 \text{ cm}^2$) karşılık gelir. GOx-Au NP-iGO elektrotundaki elektroaktif GOx miktarının ($3,2 \pm 0,2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) GOx-iGO elektrotunkinden daha yüksek olduğu tahmin edildi ($2,2 \pm 0,2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$).

GOx-Au NP-iGO/GCE'nin CV'leri FT pH'sına güçlü bir bağımlılık gösterdi (Şekil 4.12.A). 4,0 ile 8,8 arasında pH'ya karşı yarı dalga potansiyel grafiği $-(56,8 \pm 1,4) \text{ mV pH}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$) eğimine sahip bir çizgi vermiştir (Şekil 4.12.B) ve bu değer iki elektron ve iki proton içeren geri dönüşümlü bir işlem için belirlenen $-58,5 \text{ mV pH}^{-1}$ teorik değerine yakındır [140]. GOx'in DET değerinin iki elektron ve iki proton içeren bir reaksiyondan kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Şekil 4.12. A'ya göre, CV deneyleri için maksimum akım pH 8,0 ve 7,0 arasında görüldü ve fizyolojik pH (pH 7,4) çalışma pH'sı olarak seçildi. pH 4'te bile, redoks pikleri açıkça gözlenebilir ve bu da immobilizasyonda aktivite kaybının önlenmesini doğrular.

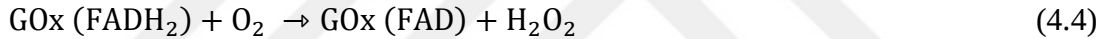
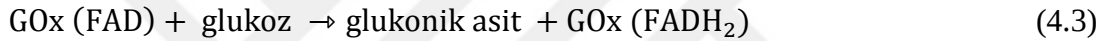


Şekil 4.12. GOx-Au NP-iGO/GCE'nin farklı pH'larda CV'leri (A) pH'ya karşı $E_{1/2}$ grafiği (B)

4.1.4. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE'nin biyosensör performansı

4.1.4.1. Glukoz ölçümü

GOx-Au NP-iGO/GCE, O₂'in indirgenmesine yönelik iyi bir katalitik aktivite göstermiştir. Şekil 4.13.A, oksijenli FT'de (0,05 M, pH 7,4) farklı glukoz konsantrasyonlarında (2-16 mM aralığında) GOx-Au NP-iGO/GCE'nin CV'lerini gösterir. Oksijenle doyurulmuş FT'de hem anodik hem de katodik pik akımlarında önemli bir artış gözlemlendi (a eğrisi). Ayrıca, O₂-doymuş FT'ye glukoz ilave edildiğinde, katodik akımlar glukoz konsantrasyonunun artmasıyla doğrusal olarak azalmıştır (Şekil 4.13.A, b eğrisinden i eğrisine). Çözeltideki oksijen, aşağıdaki mekanizmaya göre glukozun oksidasyonu sırasında tüketilmektedir.



Elektrokimyasal reaksiyona göre (Denklem 4.4), O₂-doymuş FT'de GOx-Au NP-iGO/GCE (eğri a) CV'sinde katodik akımda gözlenen artış FADH₂'nin oksidasyonuna bağlanabilir. Elektrokimyasal reaksiyonda, GOx'in (FAD) elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle üretilen indirgenmiş GOx formu, GOx (FADH₂), çözünmüş oksijenin indirgenmesini katalize edebilir ve oksitlenmiş formunu olan GOx (FAD) üretebilir. Daha sonra GOx-Au NP-iGO/GCE yüzeyinde tekrar elektrokimyasal olarak indirgenerek katodik akımı artırır. Glukoz ilavesi durumunda, Şekil 4.13.A b-i eğrilerinde gösterildiği gibi katodik akımların azalması, GOx katalizli glukoz oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. Denklem 4.3'te gösterildiği gibi, GOx'in oksitlenmiş formu, GOx (FAD), glukoz ile indirgenir ve bundan dolayı indirgenme akımı azalır. Katodik pik akımları, glukoz konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak azalmıştır ve bu fenomen, enzime dayalı bir glukoz biyosensörünün üretilmesi için kullanılabilir. CV ölçümlerine göre elde edilen kalibrasyon eğrisi, 2-10 mM aralığında glukoz konsantrasyonuna karşı doğrusaldır (1.1.13.B). Doğrusal regresyon denklemi şu şekilde ifade edilebilir: $I (\mu\text{A}) = 37,45 \pm 0,29 (\mu\text{A}) - 1,33 \pm 0,04 (\text{glukoz}) (\mu\text{A mM}^{-1})$

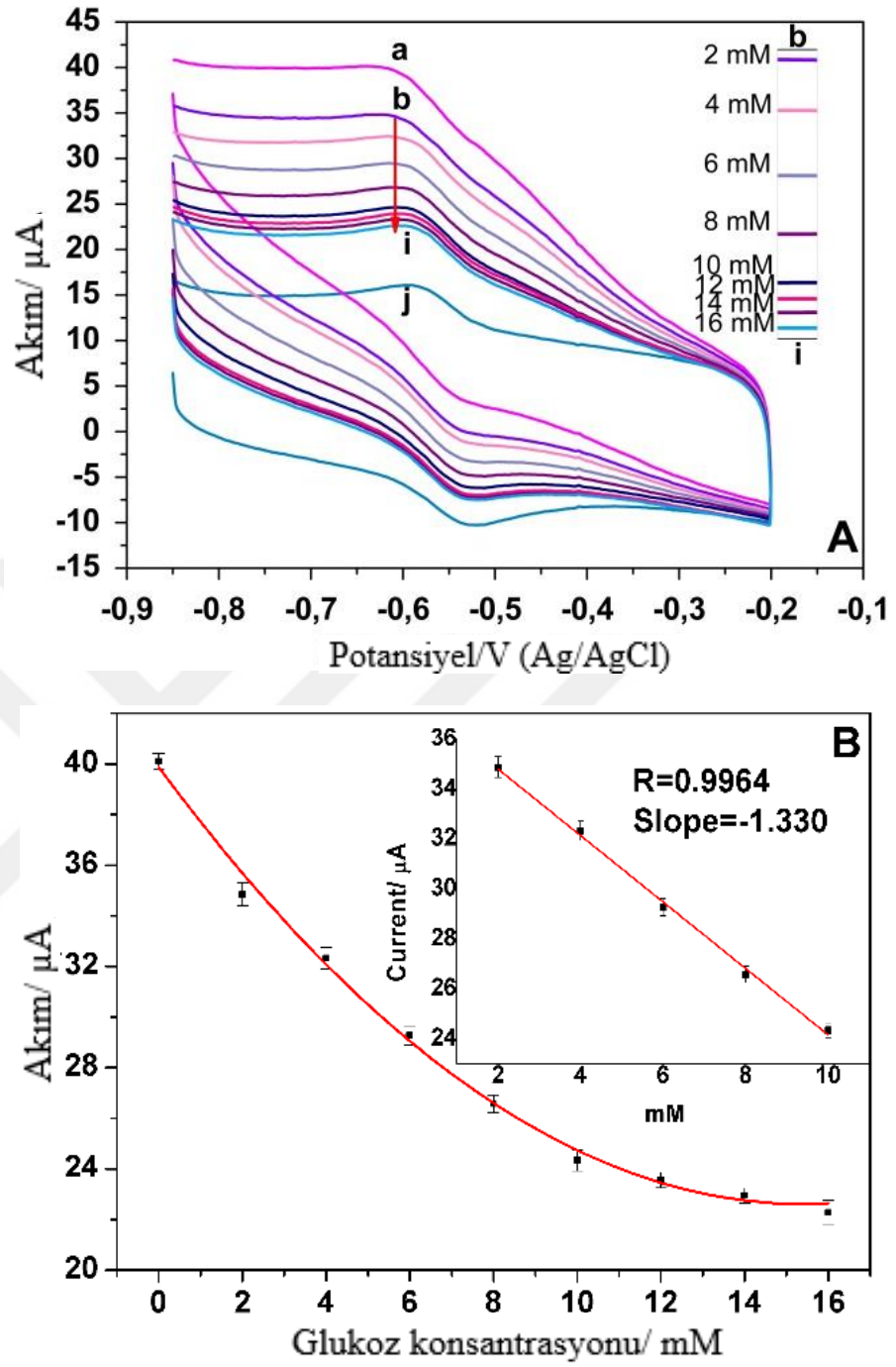
¹), $R^2 = 0,996$. Ayrıca, akım-konsantrasyon eğrisinin eğim değerini aktif elektrot alanına ($0,071 \text{ cm}^2$) bölerek, hazırlanan biyosensörün duyarlılığı, $0,9964$ korelasyon katsayısı ile $18,73 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Saptama sınırı (LOD):

$$\text{LOD} = 3 \text{ Sb/S} \quad (4.5)$$

(Sb: on boş ölçümün standart sapması ve S: duyarlılık) formülü kullanılarak hesaplandı ve $0,9 \text{ nM}$ olarak bulundu. Glukoz konsantrasyonu 12 mM 'ı aştığında, indirgeme akımı değişen glukoz konsantrasyonu ile sabitlendi ve bu bulgu tipik bir Michaelis-Menten kinetik mekanizmasını göstermektedir (1.1.13.B). Enzim-substrat reaksiyon kinetiğinin bir göstergesi olan Michaelis-Menten sabiti (K_m), immobilize edilen enzimin biyolojik aktivitesini değerlendirmek için aşağıdaki Lineweaver-Burk eşitliğinden belirlenebilir [141]:

$$1/I_{ss} = 1/I_{\max} + K_m/I_{\max} * C_{\text{glukoz}} \quad (4.6)$$

I_{ss} , substratın eklenmesinden sonra kararlı durum tepki akımıdır, $I_{\max}$ doymuş substrat koşulları altında maksimum akımdır ve C_{glukoz} , glukozun konsantrasyonudur. GOx-Au NP-iGO/GCE'nin K_m değerini $2,63 \text{ mM}$ bulundu.



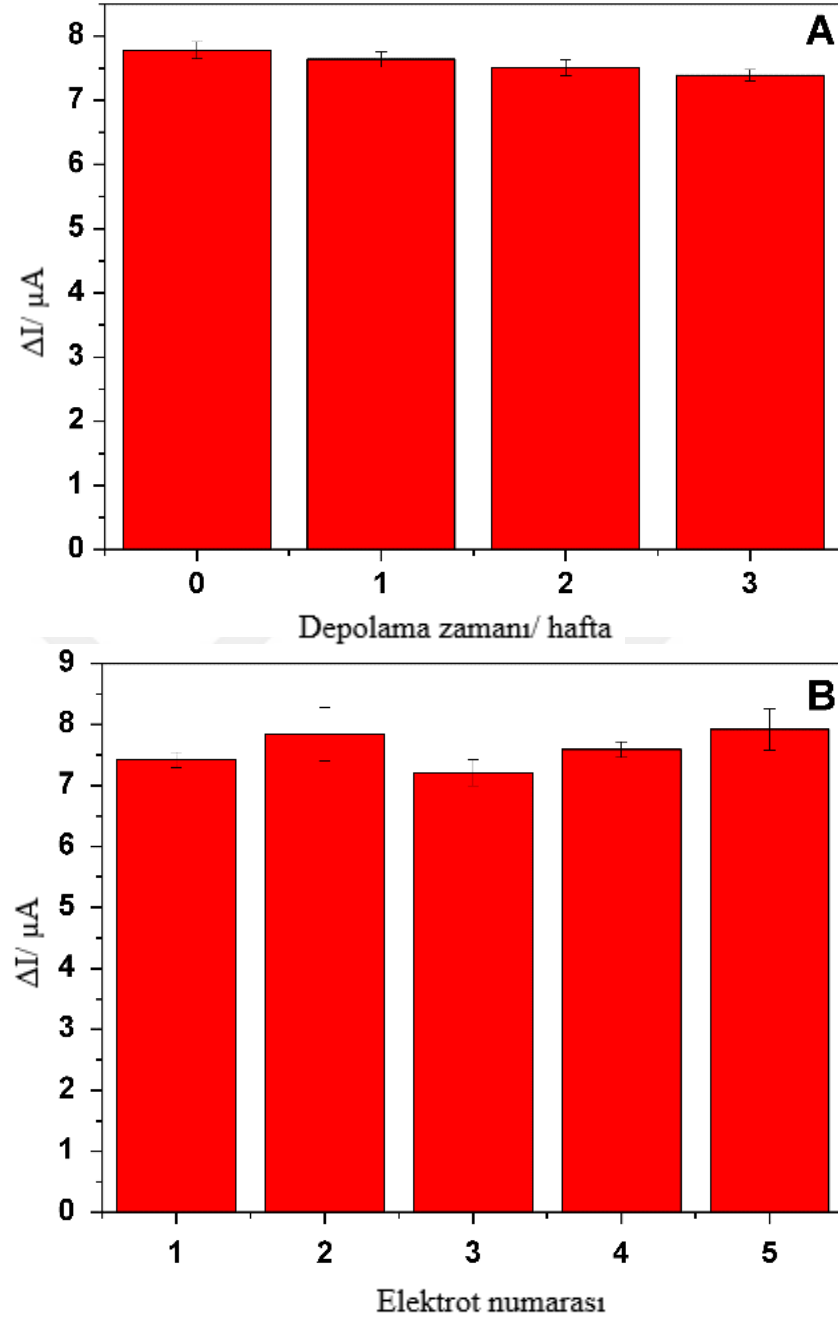
Şekil 4.13. GOx-Au NP-iGO/GCE'nin oksijenli ortamda farklı konsantrasyonlarda ve azotlu ortamda glukozsuz CV'leri ($v=0,1 \text{ V s}^{-1}$) (A) ve Katodik akım-glukoz konsantrasyonunun kalibrasyon eğrisi (iç şekil: eğrinin doğrusal kısmı) (B)

4.1.4.2. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı

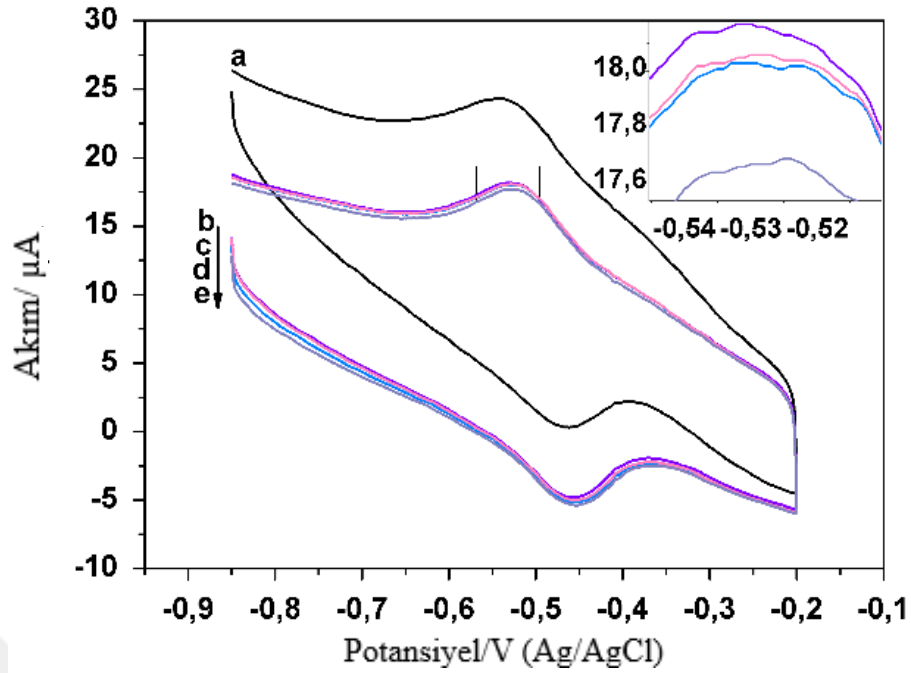
Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve tekrar üretilebilirliği 5 mM glukoz içeren FT'de (0,05 M, pH 7,4) CV tekniği ile incelenmiştir. 5 mM glukozu karşı yanıtın bağıl standart sapması (RSD), 100 mV s⁻¹ tarama hızında birbirini takip eden 10 ölçüm için %1,3'tür. Üç hafta boyunca 4 °C'de bir buzdolabında saklandıktan sonra, biyosensör hala ilk yanıtının %94'ünü korudu (Şekil 4.14.A). Tekrarlanabilirlik ile ilgili olarak, bağımsız olarak hazırlanan beş modifiye elektrot, %3,9'luk bir RSD ile tatmin edici bir tekrarlanabilirlik göstermiştir (Şekil 4.14.B).

4.1.4.3. Girişim etkisi

Kolayca oksitlenen dopamin (DA), askorbik asit (AA), ürik asit (UA), biyolojik sıvılarda glukoz ile bir arada bulunabilir. Girişim ölçümü, 5 mM glukoz varlığında CV tekniği ile optimal koşullar altında gerçekleştirildi (Şekil 4.15.). Glukoz sinyal yoğunluğundaki değişiklik, elektrolit çözeltisine 1 mM karışan maddelerin (DA + AA + UA) eklenmesi üzerine %1,9'luk bir RSD'ye karşılık geldi ve bu üçüncü nesil glukoz biyosensörün düşük çalışma potansiyeline atfedilir.



Şekil 4.14. GOx-Au NP-iGO/GCE'nin kararlılığı (A) ve tekrar üretilebilirliği çalışması (B)



Şekil 4.15. GOx/Au NP/iGO/GCE'nin girişim çalışması

4.1.4.4. Gerçek numune çalışması

İçecek analizinde geliştirilen biyosensörün pratik uygulamasını araştırmak için, GOx-Au NP-iGO/GCE herhangi bir numune ön işlemesi olmaksızın şeftali suyu ve Koladaki glukozu tespit etmek için kullanıldı ve CV verileri kaydedildi. Deneyler her numune için üç kez tekrarlandı. Taze içecek örnekleri ayrıca testten önce aynı FT ile 50 kez seyreltme ile Sakarya Üniversitesi Medico Sosyal Merkezinde glukoz biyosensörü kullanılarak analiz edildi. Şeftali suyu ve Koladaki glukoz konsantrasyonunun sırasıyla $38,41 \pm 2,54$ ve $49,67 \pm 3,77$ olduğu belirlendi (Tablo 4.1.)

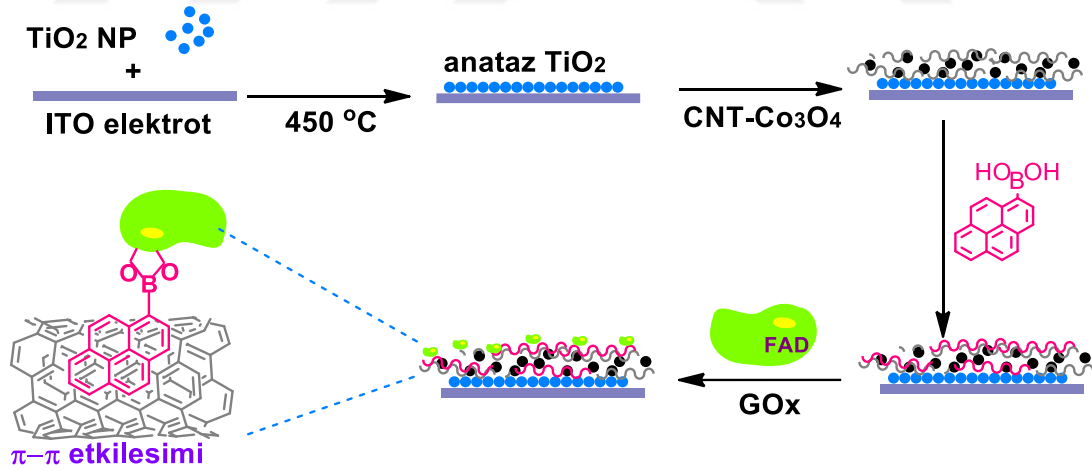
Tablo 4.1. Mediko Sosyal Merkezindeki biyosensör ve mevcut biyosensör tarafından içeceklerde glukoz ölçümleri

Numune	Glukoz konsantrasyonu (g/L)		
	iGO-Au NP-GOx/GCE	Biyosensör	Bağlı hata (%)
Şeftali suyu (Cappy®)	$38,41 \pm 2,54$	$40,23 \pm 1,32$	4,52
Kola (Coca Cola®)	$49,67 \pm 3,77$	$52,98 \pm 5,65$	6,25

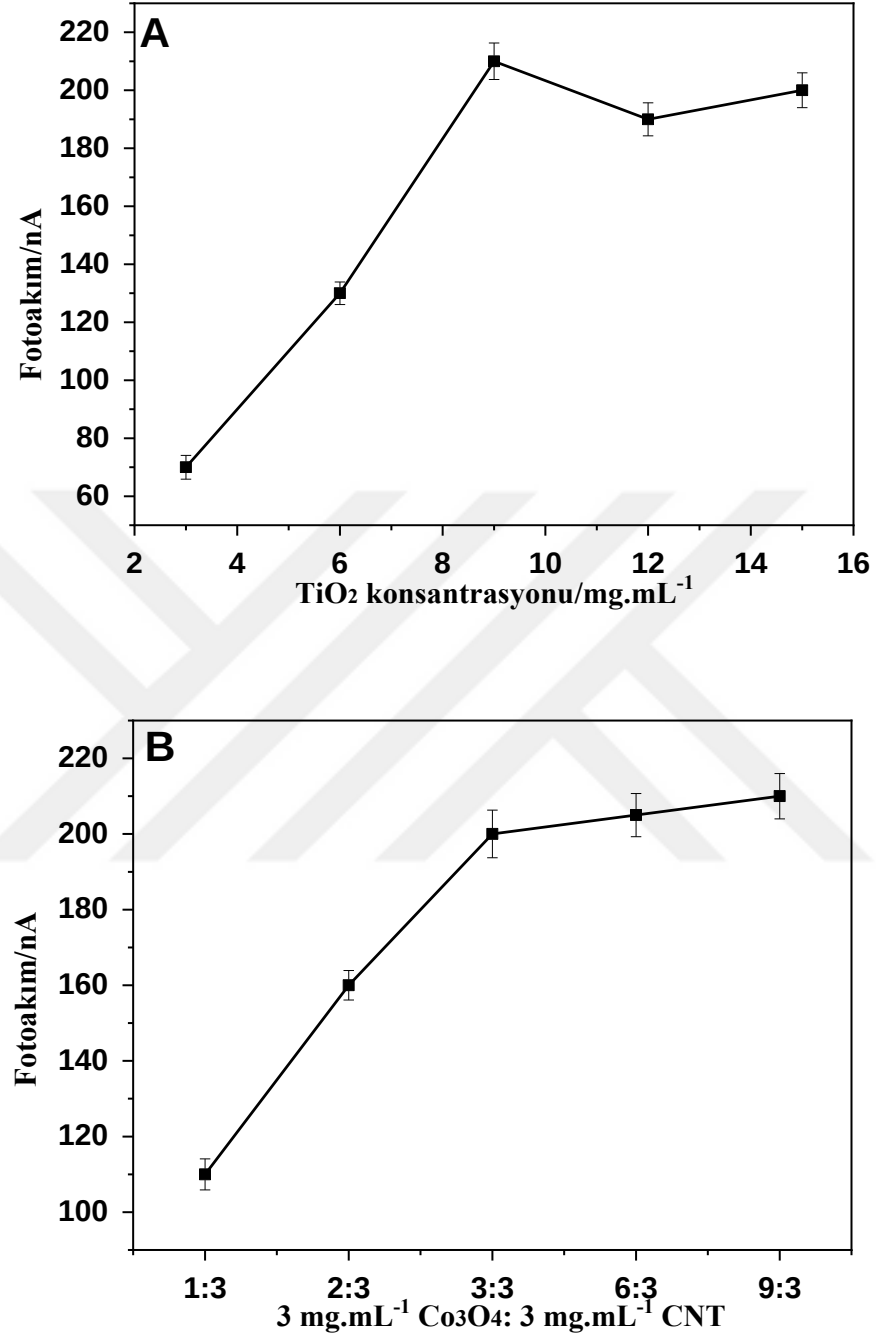
4.2. GOx immobilize edilmiş $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-KNT/ITO}$

4.2.1. GOx immobilize edilmiş $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-KNT/ITO}$ 'nun hazırlanması

PEK sisteminin imalatı Şekil 4.16.'da gösterilmiştir. TiO_2 NP'leri kolayca sol-jel prosedürü kullanılarak sentezlendi. 450 °C'de sinterleme üzerine, ITO yüzeyinde anataz film elde edildi. Co_3O_4 ve KNT'nin film üzerine uygulanmasından sonra, p-tipi Co_3O_4 NP'leri ve n-tipi TiO_2 NP'leri arasında p-n heteroeklemi meydana gelir. GOx immobilizasyonundan önce, elektrot yüzeyindeki KNT, $\pi\text{-}\pi$ etkileşimleri yoluyla piren grubu taşıyan boronik asit ile modifiye edildi. GOx, boronik asit ile GOx'in karbonhidrat kısmındaki diol kısımlarının esterleştirilmesi yoluyla immobilize edildi [142]. Karbonhidrat içeriği %16 olarak değerlendirildiğinde, bu immobilizasyon çok uygun olabilir. ITO elektrodu üzerindeki TiO_2 kaplaması optimize edildi ve maksimum fotoakım 9 mg mL^{-1} konsantrasyonunda elde edildi (Şekil 4.17.A). Ayrıca optimum $\text{Co}_3\text{O}_4\text{:KNT}$ hacim oranının 3:3 olduğu bulundu ve bu oran biyosensör üretimi sırasında kullanıldı (Şekil 4.17.B).



Şekil 4.16. PEK biyosensörün oluşum şeması [28]



Şekil 4.17. Kaplanan TiO₂ miktarının fotoakıma etkisi (A) ve Co₃O₄: KNT oranının fotoakıma etkisi (B)

4.2.2. GOx immobilize edilmiş TiO₂-Co₃O₄-KNT/ITO'nun karakterizasyonu

4.2.2.1. TEM analizi

Malzemelerin TEM görüntüleri Şekil 4.18 'de gösterilmiştir. 17 nm çaplı ve 0,35 nm'lik kafes aralığı anataz yapısının (101) düzleminin d-aralığına karşılık gelen nanoparçacıklar TiO₂ numunesinde agregatlar halinde gözlemlendi (Şekil 4.18.A-B). Co₃O₄ NP'ler, yaklaşık çapı 6 nm ile KNT'ye kuvvetle bağlandığı bulunmuştur. 0,25 nm ve 0,28 nm kafes aralıkları, kristalin Co₃O₄ (311) (220) düzleminin d-aralıklarına karşılık gelir (Şekil 4.18.C-E). Şekil Şekil 4.18.F, p-n birleşimini göstermektedir.

4.2.2.2. EDS analizi

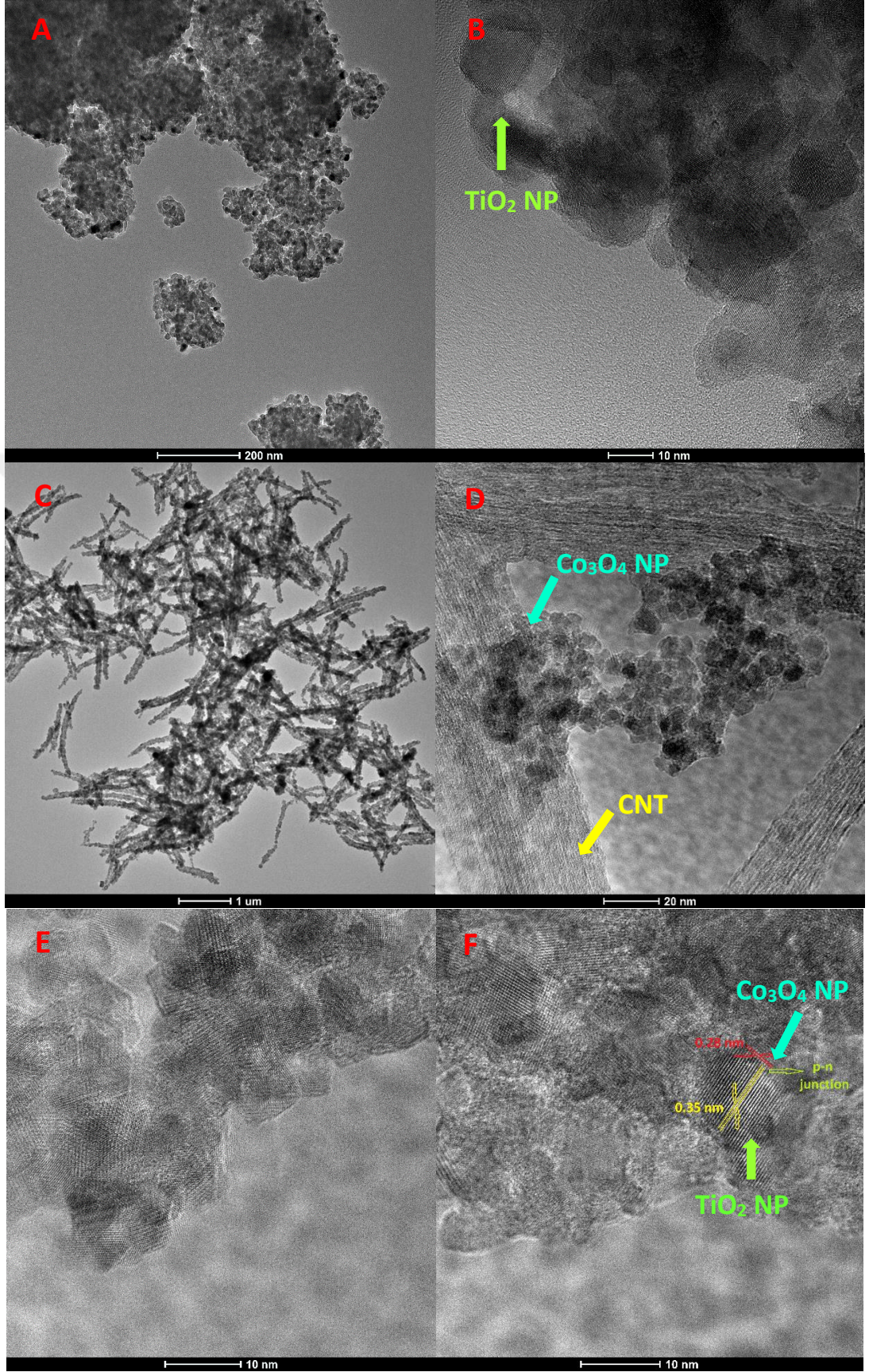
EDS analizi, nanokompoziti oluşturan elementlerin varlığını ve uygun oranlarda bulunduğunu doğrulamıştır (Şekil 4.19.).

4.2.2.3. UV-vis spektrumları

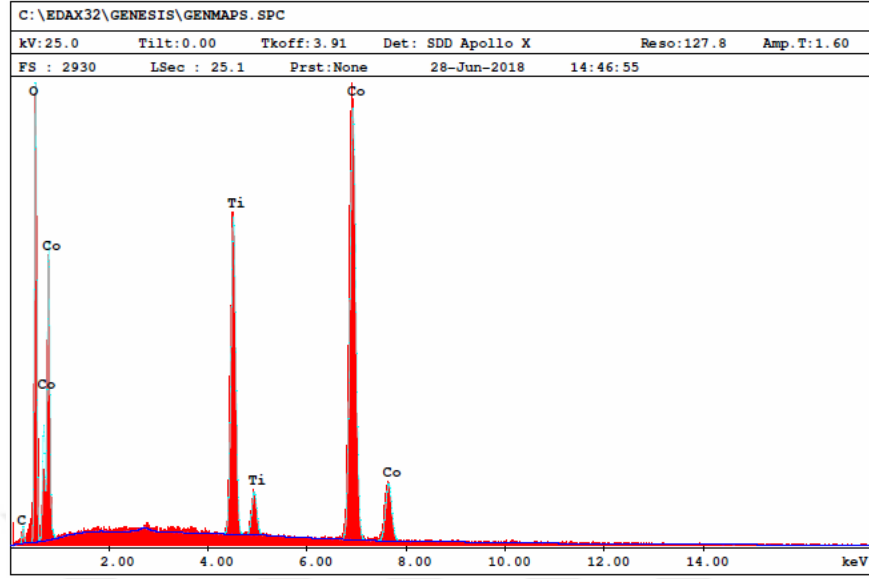
Co₃O₄ NP'lerin güçlü görünür ışık absorpsiyonunu Şekil Şekil 4.20.'de gösterilmiştir. 410 nm'de ortaya çıkan yoğun bant, 2,07 eV'lik elektronik bant aralığı ile O²⁻ → Co²⁺ yük aktarımından kaynaklanır ve 690 nm'deki hafif absorpsiyon bandı, 1,45 eV'lik elektronik bant aralığı ile O²⁻ → Co³⁺ yük aktarımından kaynaklanır [143].

4.2.2.4. XRD analizi

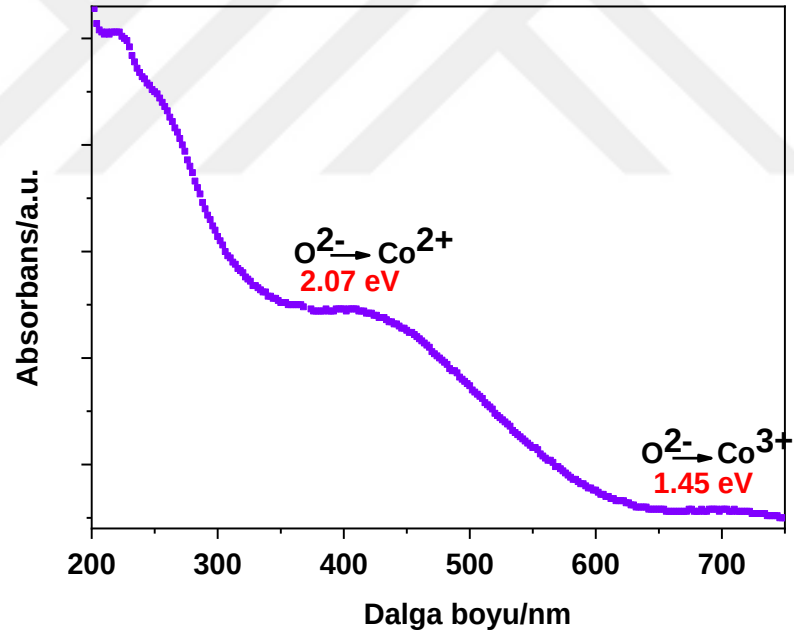
Şekil 4.21. (a eğrisi) TiO₂'nin saf anataz fazının oluşumunu doğrular (ICDS: 98-015-4601). Co₃O₄'in pikleri kübik spinel tipi yapının oluşumunu gösterir ve 18,9°, 31,29°, 36,81°, 44,80°, 59,37° ve 65,27° değerleri de Co₃O₄'in (111), (220), (311), (400), (511) ve (440) (ICDS: 04-003-0984) kristalin düzlemlerine karşılık gelir (b eğrisi). Şekil 4.21. c eğrisinde, tam elektrottaki tüm bileşenleri gösteren pikler mevcuttur. (222), (400), (440) ve (622) kristalin düzlemleriyle ITO elektrot ve (100) kristalin düzlemiyle KNT, TiO₂ ve Co₃O₄ ile gözlenmiştir.



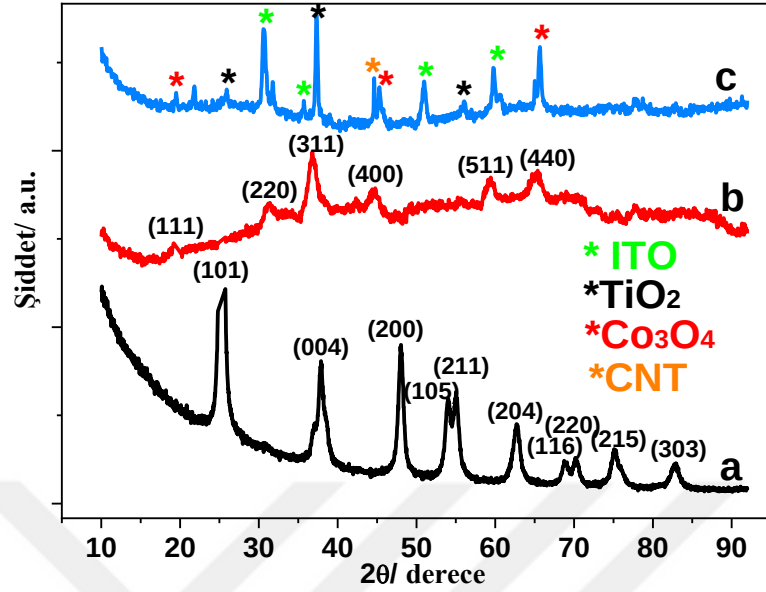
Şekil 4.18. TEM görüntüleri: TiO_2 NP (A-B), Co_3O_4 -KNT (C-D), Co_3O_4 (E), Co_3O_4 - TiO_2 NP (F)



Şekil 4.19. TiO₂-Co₃O₄-KNT'nin EDS analizi



Şekil 4.20. Co₃O₄'in UV-vis spektrumu

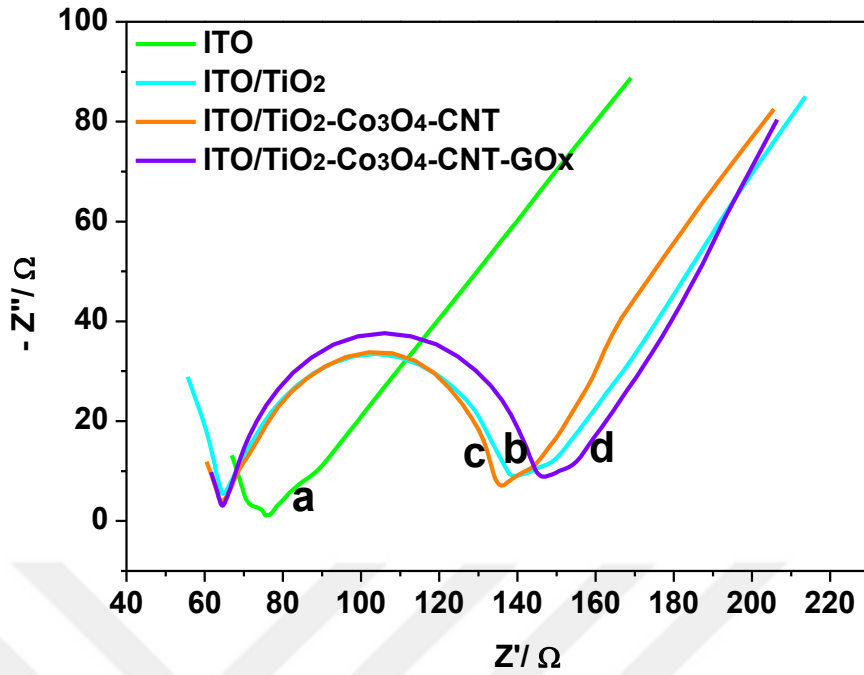


Şekil 4.21. TiO_2 , Co_3O_4 ve fotoelektrotun XRD eğrileri

4.2.3. GOx immobilize edilmiş $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-KNT/ITO}$ 'nun elektrokimyasal özellikleri

4.2.3.1. EIS ölçümleri

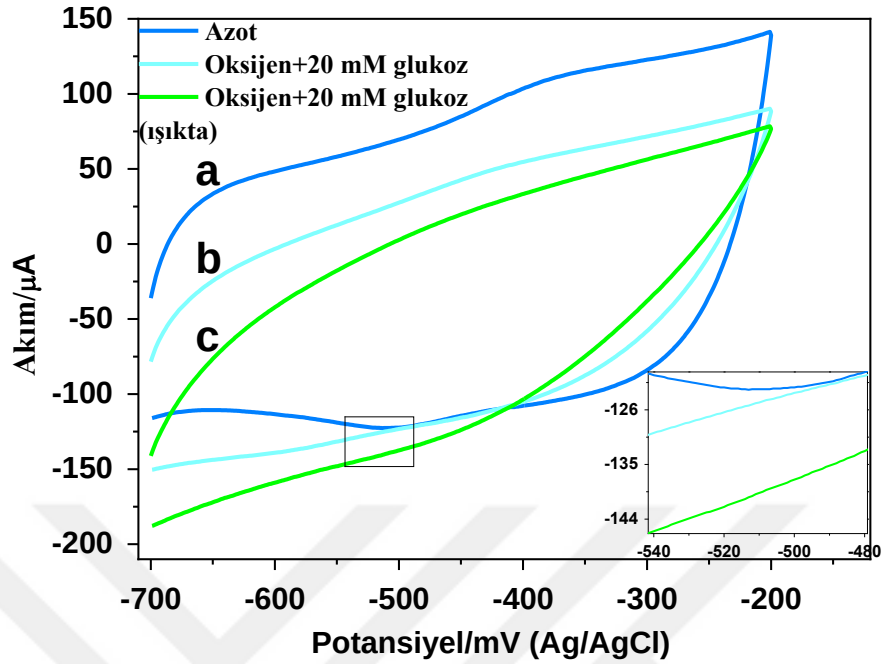
Aydınlatma altında 0,1 M pH 7,4 FT'de EIS çalışmaları yapıldı. ITO/ TiO_2 elektrotunun Nyquist grafiği (Şekil 4.22, b eğrisi), yarı iletken TiO_2 kaplamasının $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çiftine karşı düşük elektron aktarımı nedeniyle yalın ITO'ya (a eğrisi) kıyasla daha yüksek bir Ret gösterdi. KNT'nin iyi iletkenliği nedeniyle ITO/ $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-KNT}$ 'nin Ret değeri, ITO/ TiO_2 'e kıyasla azalmıştır (c eğrisi). ITO/ $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-KNT-GOx}$, enzim molekülünün yalıtkanlığından dolayı en fazla Ret değerini gösterdi (d eğrisi). Bununla birlikte, enzim immobilize edilmiş elektrotun Ret değeri önemli ölçüde artmamıştır. Bu bulgu da modifiye edici 1-piren boronik asidin sıkı enzim bağlanmasını sağladığını ve aromatik halkanın iyi elektron transferini sağladığını doğrular.



Şekil 4.22. ITO, ITO/TiO₂, ITO/TiO₂-Co₃O₄-CNT ve ITO/TiO₂-Co₃O₄-CNT-GOx'in Nyquist eğrileri

4.2.3.2. CV ölçümleri

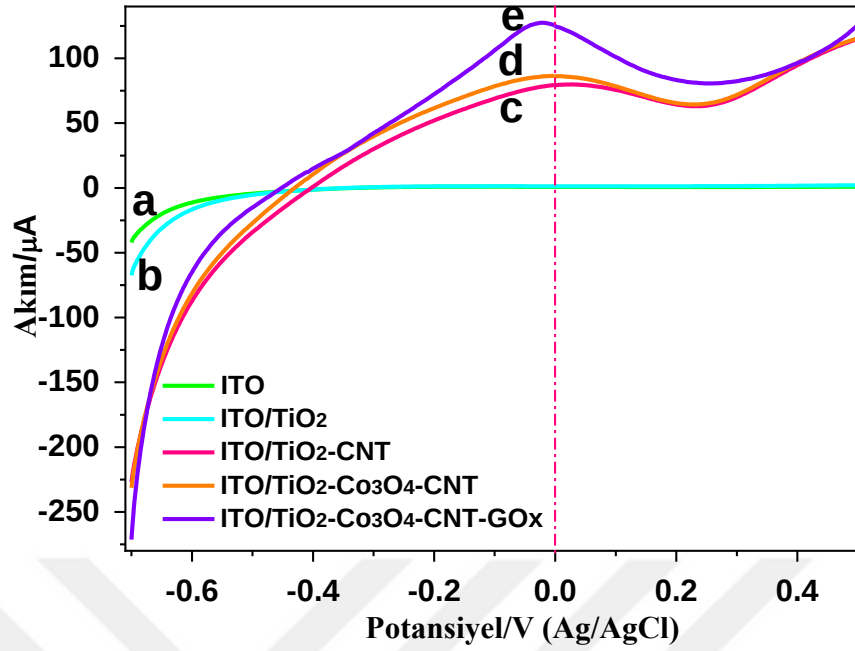
GOx immobilize edilmiş elektrotların CV ölçümleri 0,1 M FT (pH 7,4) içerisinde gerçekleştirildi. Şekil 4.23.'de oksijensiz FT'de -390 mV'ta anodik potansiyeliyle ve -510 mV'ta katodik potansiyeliyle bir çift redoks piki gözlemlendi. Katodik ve anodik pik potansiyellerinin ortalamasından hesaplanan yarı dalga potansiyel -450 mV'tur. Bu değer, FAD/FADH₂'nin (Ag/AgCl'ye karşı) standart elektrot potansiyeline yakındır ve GOx'in nanokompozit malzeme üzerinde çok yakın bir şekilde immobilize olduğunu gösterir [45]. İndirgeme akımı, 20 mM glukoz içeren oksijenli FT'de arttı. Bu indirgeme akımı, glukoz oksidasyonundan kalan oksitlenmiş FAD formunu indirgemek için gereken değerdir. Bununla birlikte, görünür ışık altında, indirgeme akımı daha da artmış ve PEK malzemenin verimli elektron transferi üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Ayrıca, geniş CV alanından çıkarılan yüksek elektrostatik çift katman kapasitansa sahip büyük faradaik akım değeri, hibrid malzemenin süperkapasitör davranışını gösterdi [81, 144].



Şekil 4.23. ITO/TiO₂-KNT-Co₃O₄-GOx'in oksijensiz, oksijenli ve ışık altında oksijenli FT'de CV eğrileri

4.2.3.3. LSV ölçümleri

Maksimum akımı veren potansiyel, bir sonraki glukoz ölçüm çalışmaları için doğrusal tarama voltametrisi (LSV) ile belirlenmiştir. Şekil 4.24., görünür ışık altında 20 mM glukoz içeren oksijenli FT içindeki elektrotların LSV eğrilerini gösterir. ITO ve ITO/TiO₂ elektrotları (a ve b eğrileri) kullanıldığında hiçbir indirgeme-yükseltgenme reaksiyonu gözlenmedi, bu da elektrot malzemesinin çok az aktivite gösterdiğini veya hiçbir aktivite göstermediğini doğrular. Bununla birlikte, KNT'nin ITO/TiO₂ elektrotuna eklenmesi üzerine, KNT'nin görünür ışık altında uyarılabilmesi ve uygun bir potansiyelde, bir fotoakımın gözlemlenmesi nedeniyle yaklaşık 0 V'ta direkt glukoz oksidasyonla büyük bir akım gözlenmiştir. (c eğrisi) [54, 145]. Co₃O₄ ilavesi, elektrot malzemesinin yarı iletken davranışının güçlendirilmesi nedeniyle 0 V'ta daha fazla akıma neden oldu (d eğrisi). Co₃O₄ NP'leri görünür ışık altında uyarılabilir [84]. En büyük akım değeri, FADH₂ ile birlikte elektron boşlukları için elektron verici olarak görev yapan H₂O₂ salınımıyla ITO/TiO₂-Co₃O₄-KNT-GOx elektrodu kullanılarak elde edildi (e eğrisi) [146].

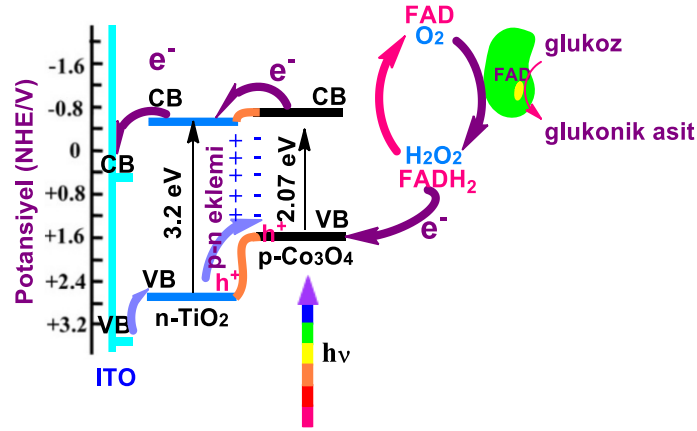


Şekil 4.24. ITO, ITO/TiO₂, ITO/TiO₂-KNT, ITO/TiO₂-KNT-Co₃O₄, ITO/TiO₂-KNT-Co₃O₄-GOx'in LSV eğrileri

4.2.3.4. Fotoakım ölçümü

N-tipi yarı iletken ve p-tipi yarı-iletken içeren yarı iletken hibrid malzemeler, difüzyon akımı yoluyla tükenme bölgesinde p-tipinden n-tipi yarı-iletken tek yönlü bir elektron transferine yol açar. Sentezlenen hibrit materyalde elektronlar, p-tipi yarı iletken Co₃O₄'ten n-tipi yarı iletken TiO₂'e doğru hareket eder [147]. TiO₂'in n-tipi yarı iletken davranışı oksijen boşluklarından kaynaklanır ve Co₃O₄'in p-tipi yarı iletken davranışı kation boşluğu ile ilişkilidir. Görünür ışıktaki, Co₃O₄ üzerinde elektron-boşluk çiftleri üretilir ve daha sonra uyarılan elektronlar Co₃O₄'in CB'sinden TiO₂'in CB'sine hızla hareket eder. Eşzamanlı yük ayrımı, Co₃O₄ CB'nin potansiyeli TiO₂'ten daha yüksek olduğu için termodinamik olarak uygundur. Son olarak, elektronlar ITO'ya geçerken TiO₂'in VB'sindeki elektron boşlukları Co₃O₄'in VB'sine geçer. Enzimatik reaksiyondan salınan H₂O₂, Co₃O₄ NP'lerde elektron boşluklarının verimli bir şekilde doldurarak elektron verici olarak rol alır [57, 78]. Ayrıca, elektron boşluğu doldurma, enzimatik glukoz oksidasyonu üzerine oluşturulan FADH₂'nin yakın teması ile artırıldı. Bu fenomenin fotoakım üretimi üzerinde sinerjik bir etkisi vardır ve KNT, yük ayrımını hızlandırabilir ve mükemmel elektron transferiyle birlikte elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu geciktirebilir. Ayrıca, yarı iletken KNT, görünür

ışık dalga boylarına uygun bir bant boşluğuna sahiptir ve malzemedeki ek bir uyarma, fotoakım üretimini artırabilir (Şekil 4.2.).



Şekil 4.25. Glukozun PEK ölçüm mekanizması[28]

4.2.3.5. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü

Fotoakım ölçümleri, PEK elektrotları kullanılarak 5 mM glukoz çözeltisine içinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.26. a çizgisinden görülebileceği gibi, görünür ışık altında ITO elektrodu için hafif bir fotoakım gözlemlenmiştir. ITO/TiO₂ elektrodu, TiO₂'in zayıf görünür ışık absorbandsından kaynaklanan 100 nA'lık bir fotoakım gösterdi (b çizgisi). Co₃O₄ NP'lerinin ITO/TiO₂ elektrotuna eklenmesi üzerine, p-n birleşimi nedeniyle uyarılan Co₃O₄ NP'leri yük transferinin artmasıyla fotoakımı artırmıştır (c çizgisi). ITO/TiO₂-Co₃O₄-KNT elektrodu daha gelişmiş bir fotoakım verdi (d çizgisi). Burada, KNT, elektriksel iletkenliği artırmanın yanı sıra yük rekombinasyonunu azaltarak fotoakım değerini artırmıştır [148]. Son olarak enzim elektrodu, FADH₂ ile H₂O₂ tarafından doldurulan elektron boşluklarının artmasıyla en gelişmiş fotoakımı gösterdi (e çizgisi). Enzim immobilizasyon yöntemi, FAD ve elektrot materyali arasında DET'yi mümkün kıldı ve yakın temas, enzimatik reaksiyondan sonra oluşan elektron donörü FADH₂'nin KNT yoluyla Co₃O₄'in elektron boşluklarına elektron verebilmesini ve fotoakımı iyileştirdi. Sadece GOx immobilize edilmiş elektrot glukoz çözeltisine spesifik bir yanıt verdi.

Optimum tampon çözeltisi pH'sı ve çalışma potansiyeli, Şekil 4.27.A ve B'de gösterildiği gibi sırasıyla pH 7,4 ve 0 V olarak bulunmuştur. Protein yapısının denatürasyonu nedeniyle güçlü asidik ve bazik ortama doğru fotoakım azaldı. Pozitif voltajlarda, H₂O₂ oksidasyonu sayesinde fotoakım arttı. Bununla birlikte, negatif DET

potansiyeli, H_2O_2 oksidasyonu için pozitif potansiyeli 0 V'a kaydırarak optimum fotoakım voltajını etkiledi. Negatif voltajlarda, bastırılmış H_2O_2 oksidasyonu nedeniyle fotoakım azalmıştır.

4.2.4. GOx immobilize edilmiş $TiO_2-Co_3O_4$ -KNT/ITO'nun biyosensör performansı

4.2.4.1. PEK glukoz ölçümü

Zamana bağlı PEK fotoakım ($i-t$) ölçümleri, enzim immobilize edilmiş elektrot kullanılarak 0 V'ta farklı glukoz konsantrasyonları içeren oksijenli 0,1 M FT'de (pH 7,4) alınmıştır (Şekil 4.28.A). GOx, H_2O_2 üreterek glukozun elektro-oksidasyonunu katalize edebilir. Burada, görünür ışık Co_3O_4 NP'lerde üretilen elektron boşluklarına yol açar ve boşluklar, enzimatik glukoz oksidasyonu sırasında üretilen H_2O_2 ve $FADH_2$ ile orantılı olarak fotoakım üretir. Glukoz ölçüm sonuçları Şekil 3B'de gösterildi. Fotoakım, belirli bir aralıktaki glukoz konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttı ve daha sonra Michaelis-Menten kinetiğini gösteren bir platoya ulaştı (Şekil 4.28.B). Şekil 4.28.B iç şekil'deki grafiğin doğrusal kısmı, fotoakım (nA) = $13,9C_{glukoz}$ (mM) + 135,84 ($R^2 = 0,996$) şeklinde bir regresyon denklemi gösterdi. Doğrusal ölçüm aralığının, $0,3 \mu A mM^{-1} cm^{-2}$ duyarlılıkla 0-4 mM glukoz olduğu bulundu. LOD, $0,16 \mu M$ olarak bulundu.

4.2.4.2. Elektrokimyasal glukoz ölçümü

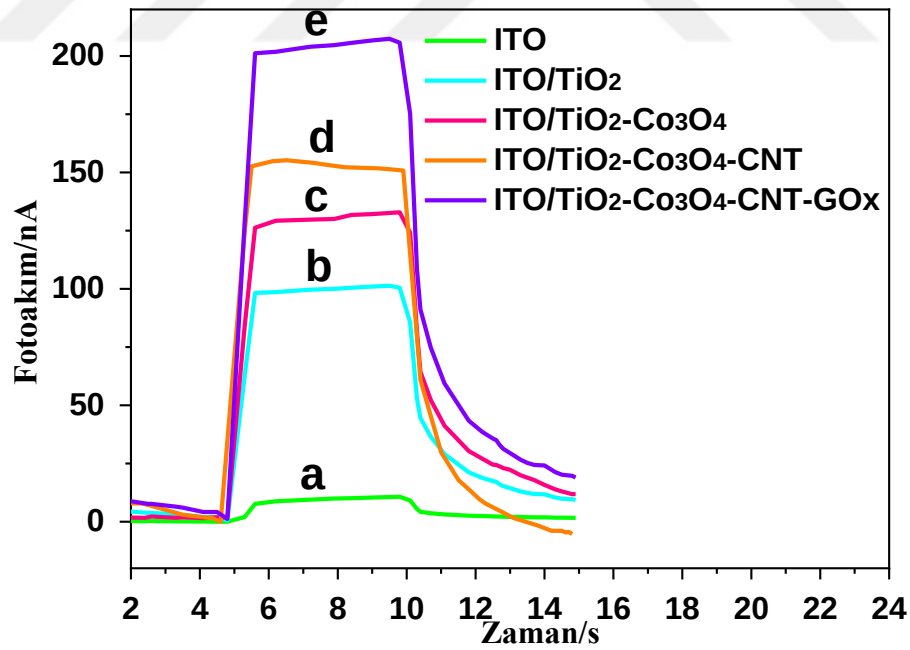
Yüksek akım değerlerine ulaşması nedeniyle, daha büyük duyarlılık elde etmek için elektrokimyasal biyosensör çalışmaları da yapılmıştır. PEK elektrodu enzimatik glukoz oksidasyonu gösterdi. Şekil 4.29.A. ve Şekil 4.29.B., sırasıyla aydınlatma altında ve aydınlatmasız glukoz ölçümlerinin kronoamperometrik eğrilerini gösterir. Katodik akımlar O_2 -doyurulmuş FT'de glukoz konsantrasyonunun artmasıyla doğrusal olarak azaldı.

Elektrokimyasal reaksiyona göre (Denklem 4.3), glukoz oksidasyonu üzerine indirgenmiş FAD formu ($FADH_2$) artar. Bu nedenle, artan glukoz konsantrasyonu ile

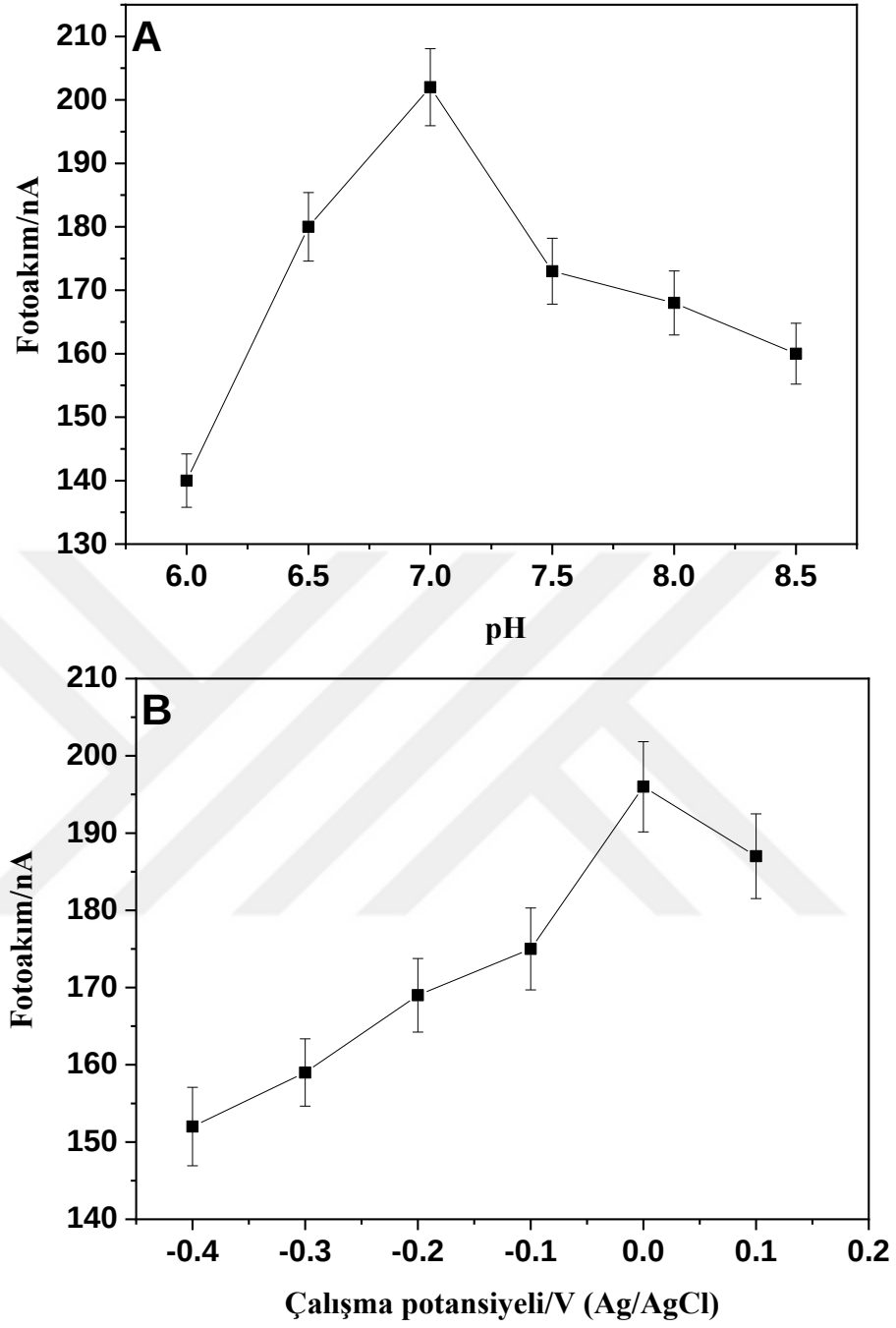
FAD için indirgeme akımı azalır [48]. Kalibrasyon eğrileri 0-7 mM glukoz konsantrasyon aralığında doğrusaldır, bundan sonra indirgeme akımı sabit bir değere ulaşmıştır (Şekil 4.30.). Grafikler tipik bir Michaelis-Menten enzim kinetiği gösterdi. Biyosensörün duyarlılığı ışıksız ortamda $R^2=0,9984$ ile $33,33 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ bulundu. Bununla birlikte, görünür ışık altında duyarlılık, $\text{LOD}=0,2 \mu\text{M}$, $R^2=0,9982$ ile $44,88 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ bulundu.

4.2.4.3. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı

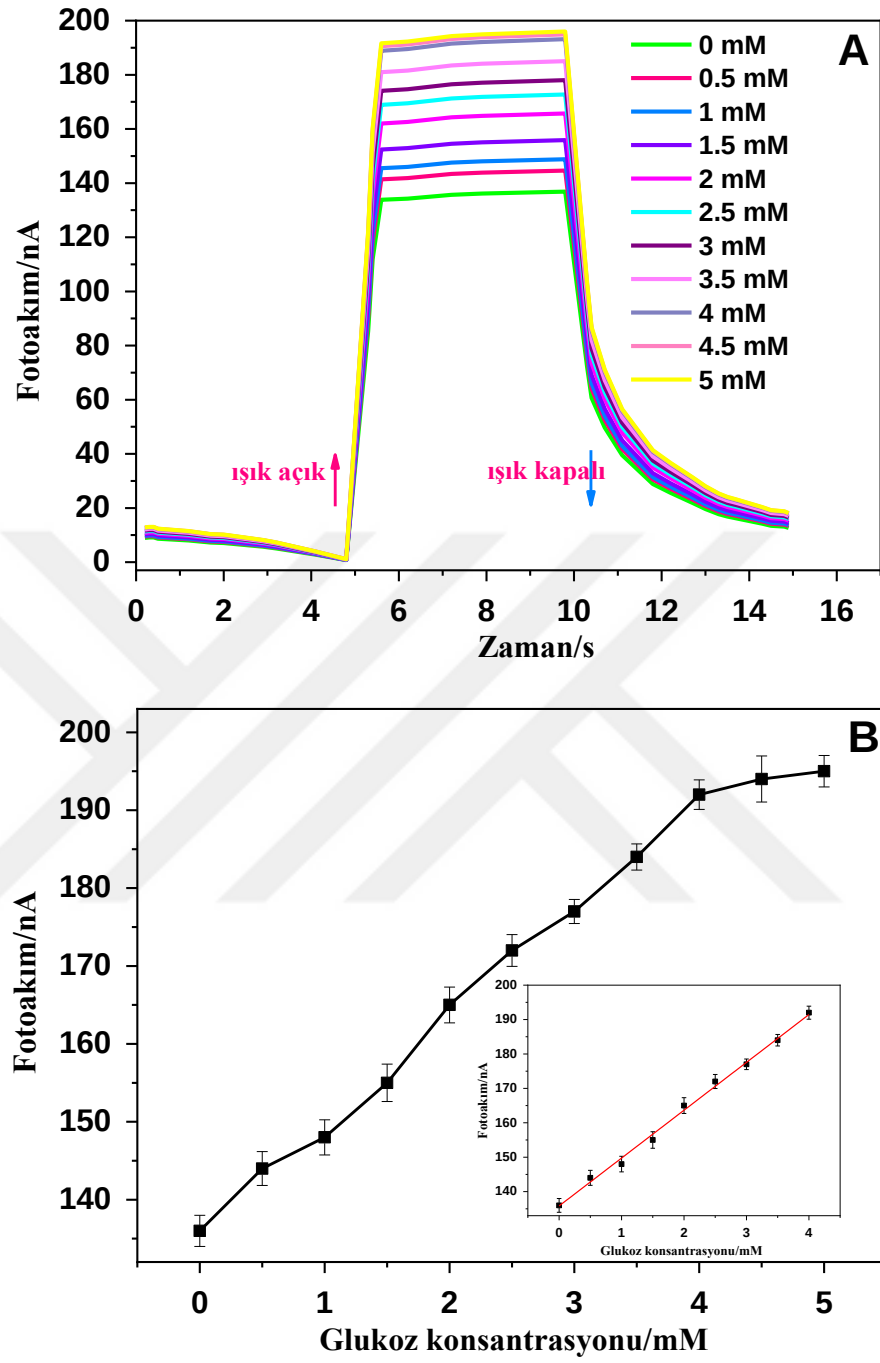
PEK biyosensörünün stabilitesi, tekrarlanabilirliği ve tekrar üretilebilirliği, FT içeren 5 mM glukozda belirlendi. Tekrarlanan görünür ışığın açılıp-kapanması üzerine, fotoakım %1,1 RSD değeri ile neredeyse sabit kalmıştır (Şekil 4.31.A). Aynı koşullar altında bağımsız olarak hazırlanan beş elektrot, %5,7'lik bir RSD ile iyi bir tekrarlanabilirlik göstermiştir (Şekil 4.31.B). Elektrot, 6 hafta boyunca 4 °C'de saklandıktan sonra ilk fotoakım yanıtının %90,8'ini korumuştur (Şekil 4.32.A).



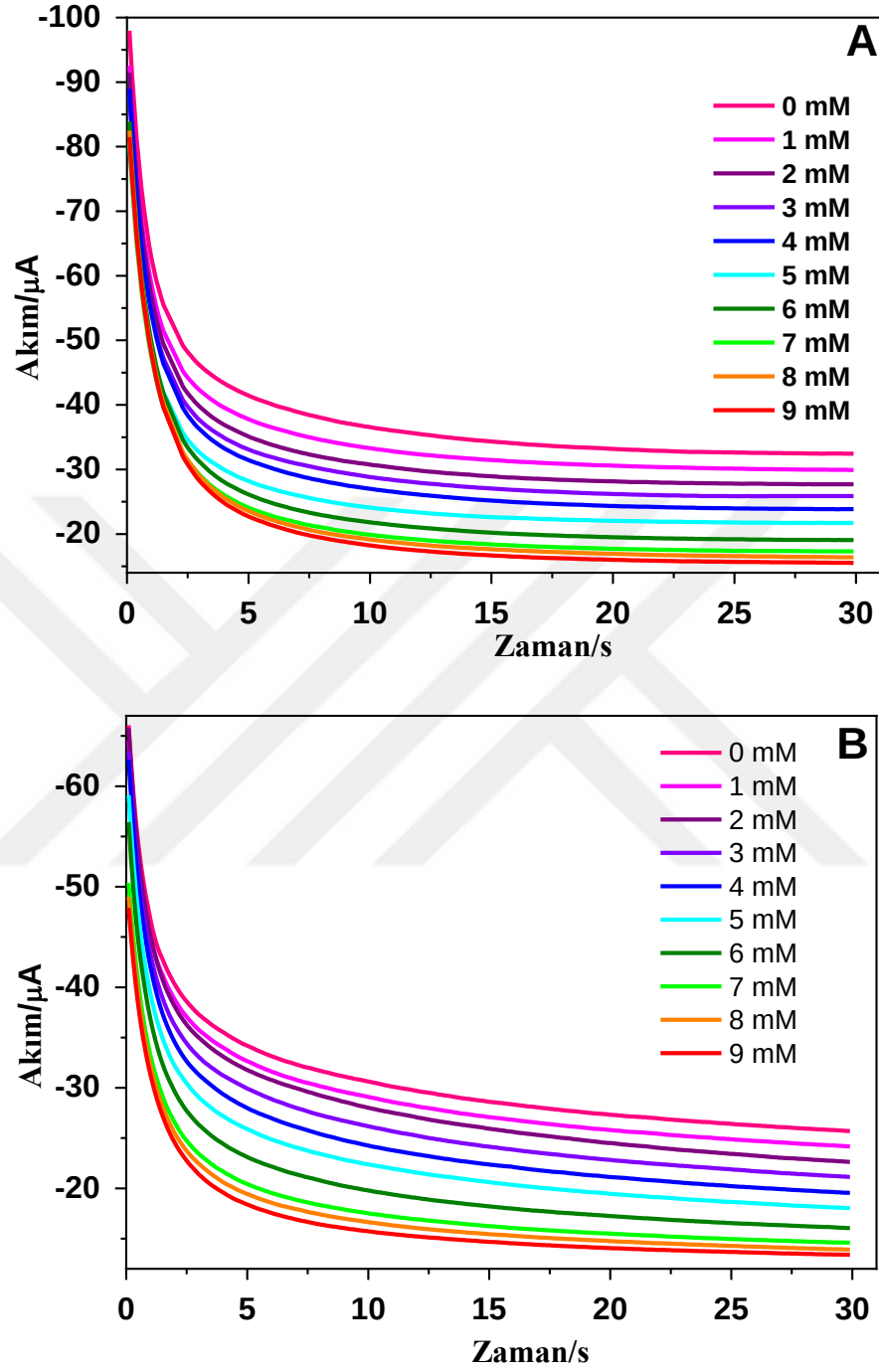
Şekil 4.26. Art arda materyaller kaplı elektrotların fotoakım üretimi



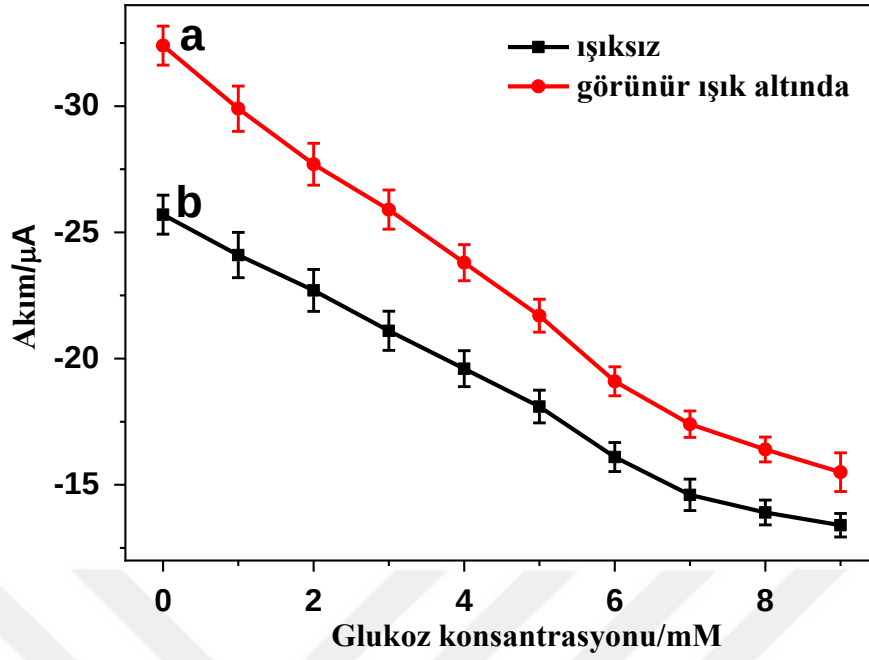
Şekil 4.27. Fotoakımın pH'ya (A) ve potansiyele (B) bağlı değişimi



Şekil 4.28. Glukoz ölçümü (A) ve Fotoakım-glukoz konsantrasyon grafiği (iç şekil: Grafiğin doğrusal kısmı) (B)



Şekil 4.29. -0,4 V'ta ışık altında (A) ve ışısız (B) glukozun kronoamperometrik ölçümü



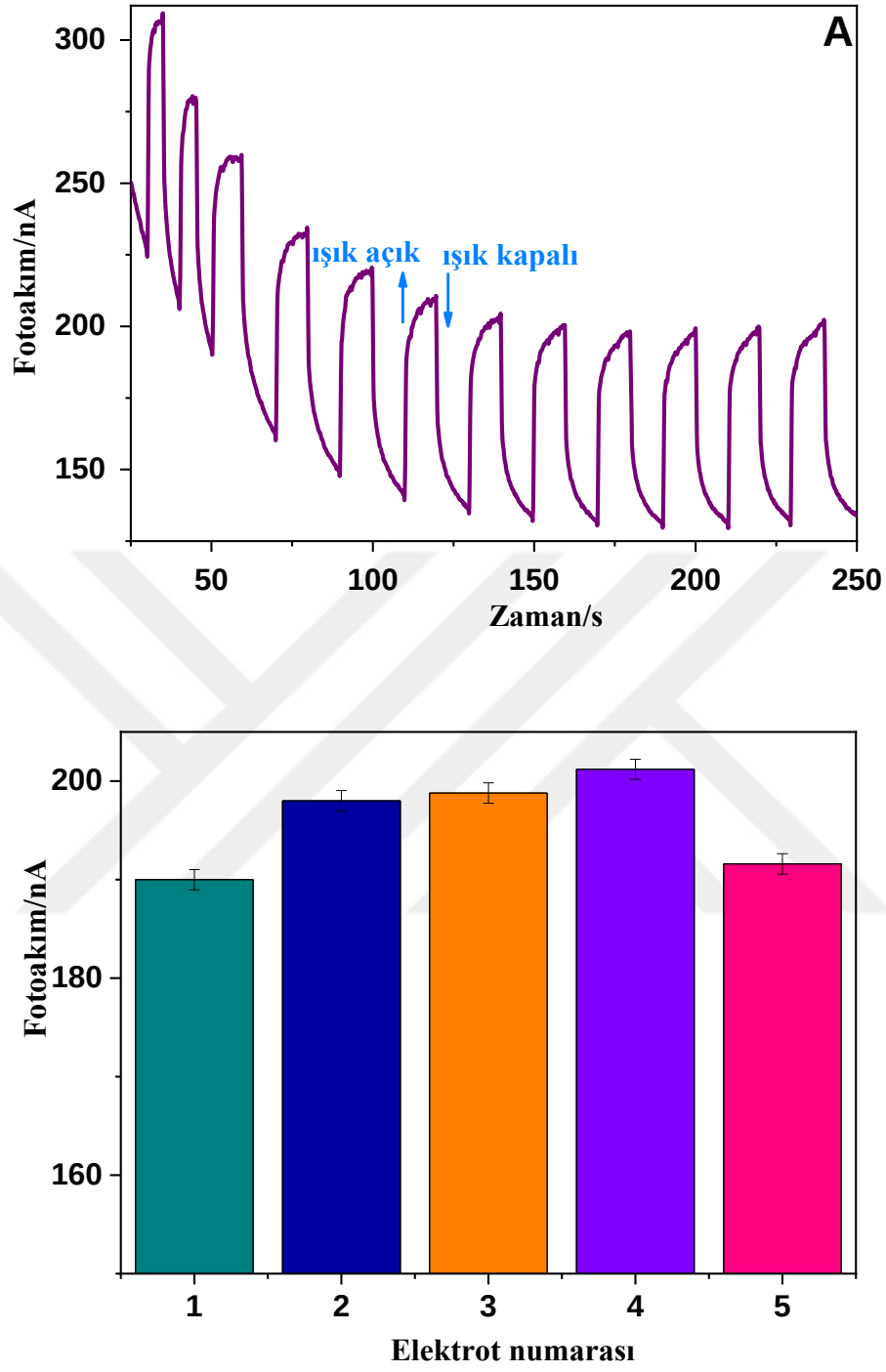
Şekil 4.30. Işık altında ve ışıksız akım-konsantrasyon grafiği

4.2.4.4. Girişim etkisi

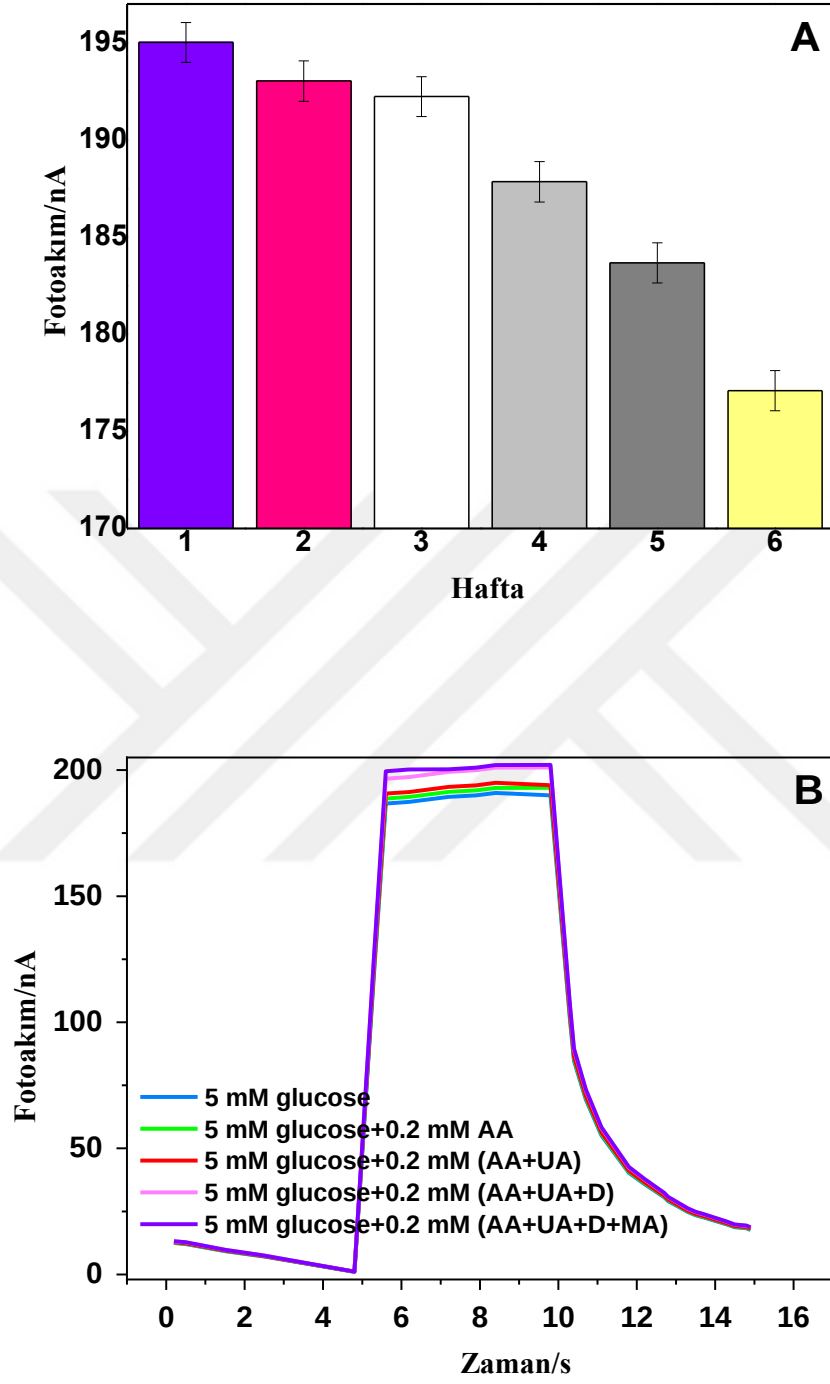
1 mM glukoz çözeltisine 0,2 mM AA, UA, D ve maltoz (MA) eklenmesi, gözlemlenebilir fotoakım değişikliğine yol açmadı (Şekil 4.32.B). Fotoakımın değişimi, girişim yapan tüm maddelerin ilave edilmesi üzerine %6,1'lik bir RSD'ye karşılık geldi ve bu bulgu GOx seçiciliğini doğruladı.

4.2.4.5. Gerçek numune çalışması

PEK biyosensörünün pratik uygulamasında, insan serum örneklerinde glukozun ölçülmesi 2 kez seyreltmeyle gerçekleştirildi. İnsan serum örneği ayrıca fotometrik kitlerle analiz edildi. Ölçüm, serum çözeltisine 0,3 mM glukoz çözeltisi alikotları ilave edilerek gerçekleştirildi. Glukoz konsantrasyonu, %91,6'lık bir geri kazanım değeri ile 4,8 mM olarak bulunmuştur.



Şekil 4.31. PEK biyosensörün fotoakım stabilitesi (A) ve Tekrar üretilebilirlik çalışması (B)



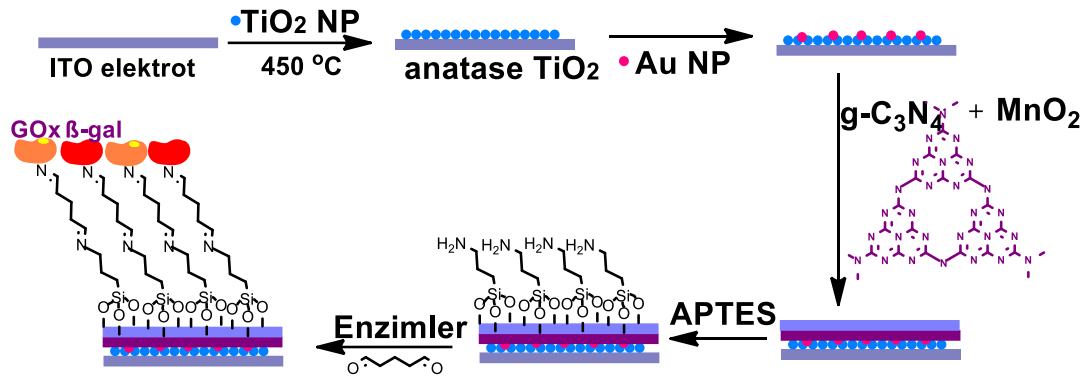
Şekil 4.32. Fotoakım kararlılığı (A) ve Girişim etkisi (B)

4.3. GOx ve β -gal immobilize edilmiş TiO_2 -Au NP-g- C_3N_4 - MnO_2 /ITO

4.3.1. GOx ve β -gal immobilize edilmiş TiO_2 -Au NP-g- C_3N_4 - MnO_2 /ITO'nun hazırlanması

PEK glukoz ve laktoz biyosensörü, glutaraldehit-APTES kimyası kullanılarak GOx ve β -gal'in birlikte immobilize edilmesi suretiyle oluşturuldu. Kovalent immobilizasyon, elektrot malzemesine güçlü enzim immobilizasyonu için seçildi [149]. MnO_2 'in 3D gözenekli morfolojisi, büyük bir yüzey alanını ve düzgün bir gözenek dağılımı gösterdi, bu da önemli bir GOx immobilizasyonuna neden olur ve glukoz tayini için yüksek seçiciliğe yol açar [150]. Ayrıca gözenekli yapı, GOx'in redoks merkezine glukoz erişilebilirliği için dağılma mesafesini kısaltabilir ve böylece ITO elektrodu ve GOx arasındaki elektron aktarım yeteneğini güçlendirebilir [151]. PEK biyosensör üretim süreci Şekil 4.33.'de gösterilmiştir. Burada;

1. Mezoporlu TiO_2 geniş bant aralıklı yarı iletken olarak kullanıldı.
2. Au NP'ler iletkenliği artırdı ve rekombinasyonu azalttı. Ayrıca mezo-gözenekli yapı çok sayıda NP birikmesine yol açtı.
3. g- C_3N_4 , elektron-boşluk çiftlerini artırarak ve rekombinasyonu azaltarak fotoakımın amplifikasyonu için uygulandı.
4. Gözenekli MnO_2 etkili enzim immobilizasyonu sağladı ve fotoakımı güçlendirdi. Burada, H_2O_2 'in MnO_2 'in elektron boşluklarının doldurulması, MnO_2 tarafından parçalanmasını bastırır.
5. Flavin adenin dinükleotit (FAD) ve elektrot malzemesi arasındaki DET, enzimatik glukoz oksidasyonu sonunda oluşan FADH_2 'nin MnO_2 üzerindeki elektron boşluklarını etkili bir şekilde doldurabileceğini gösterdi. FADH_2/FAD 'in redoks potansiyeli NHE'ye karşı yaklaşık -0,1 V'tur ve bu potansiyel MnO_2 'in VB potansiyelinden daha negatiftir [152, 153]. Bu nedenle, FADH_2 de elektron boşluklarını indirgeyebilir ve fotoakım artışı ölçümlerde daha iyi PEK tepkisine yol açar.



Şekil 4.33. PEK biyosensörün oluşum şeması[34]

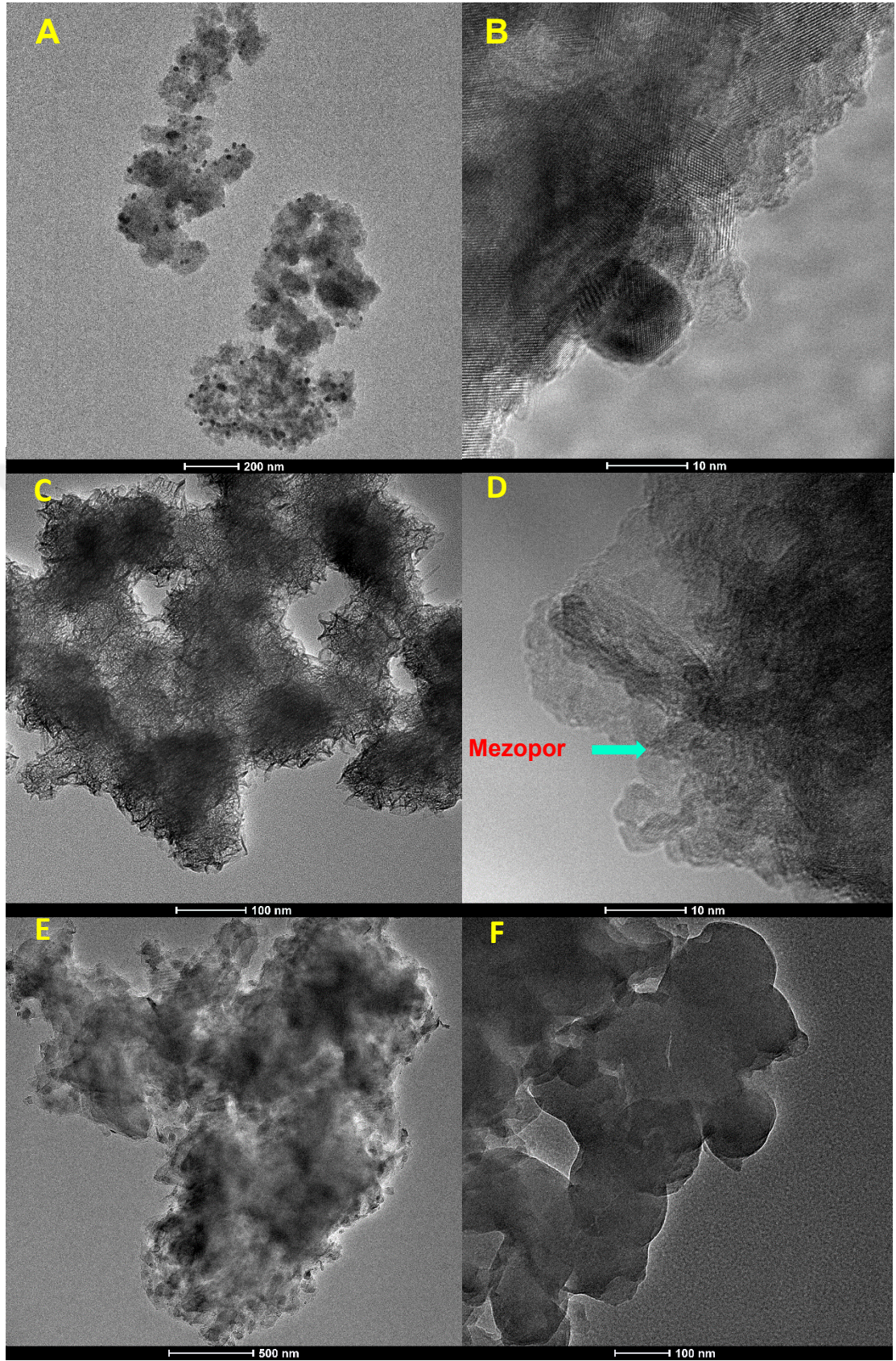
4.3.2. GOx immobilize edilmiş TiO₂-Co₃O₄-KNT/ITO'nun karakterizasyonu

4.3.2.1. TEM analizi

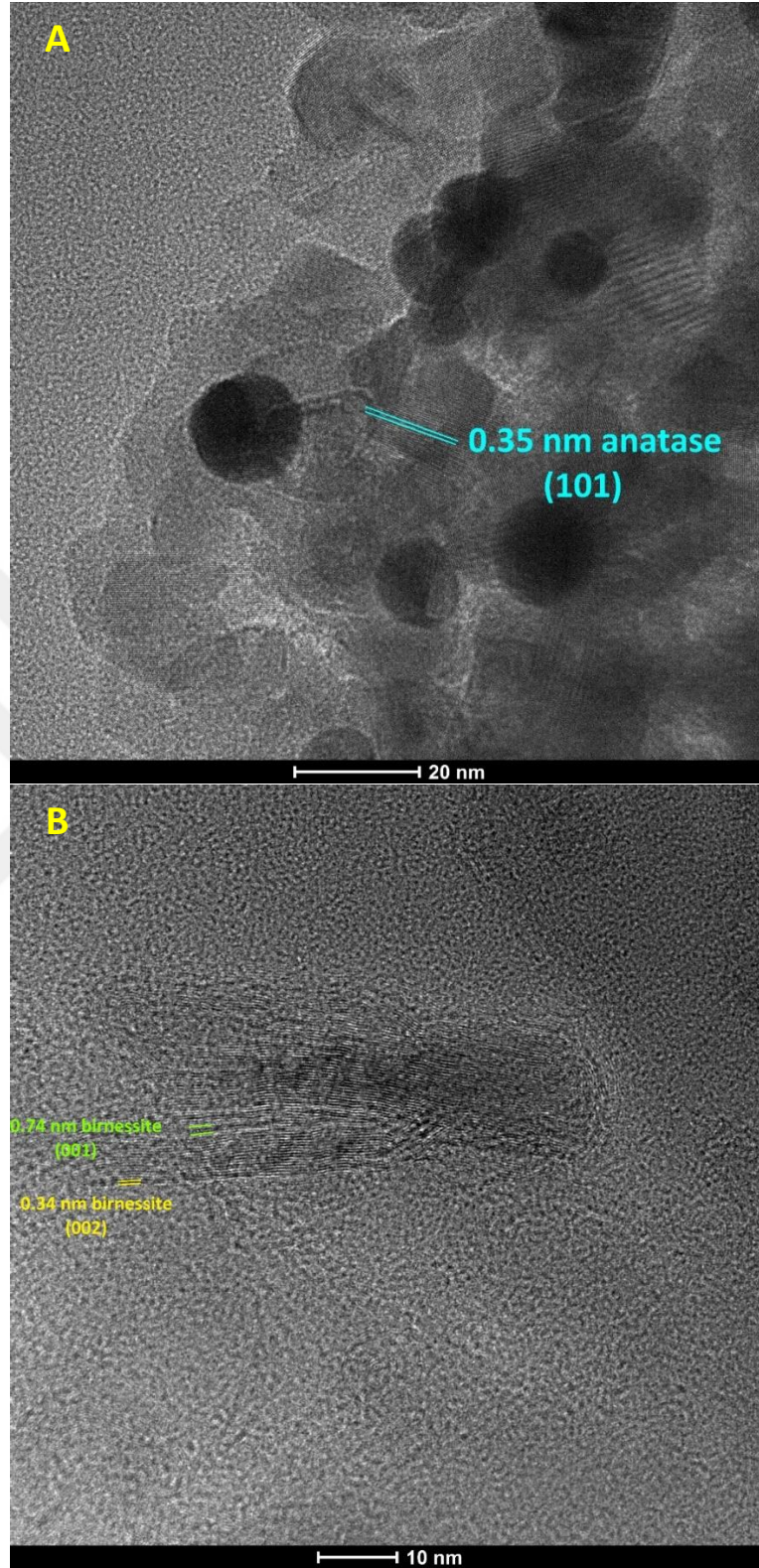
Malzemelerin TEM görüntüleri Şekil 4.34.'de gösterilmiştir. Au NP çöktürülmüş TiO₂ NP yığımları Şekil 4.34.A'da gösterilmiştir. Au NP'lerin çapı yaklaşık olarak Şekil 4.34.B'de gösterildiği gibi 12 nm bulunmuştur. Tek bir TiO₂ nanopartikülünün çapı 17 nm olduğu belirlenmiştir ve 0,35 nm kafes aralığı ile anataz yapının (101) düzleminin d-aralıklarına karşılık geldiği bulunmuştur (Şekil 4.35.A) [154]. Şekil 4.34.C-D'de, MnO₂, enzimlerin bol miktarda immobilizasyonu için faydalı olan gözenekli bir yapı gösterdi [155]. Şekil 4.34.E-F'de, g-C₃N₄'ün tipik kırışık tabakaya sahip morfolojisini göstermektedir.

4.3.2.2. UV-vis spektrumları

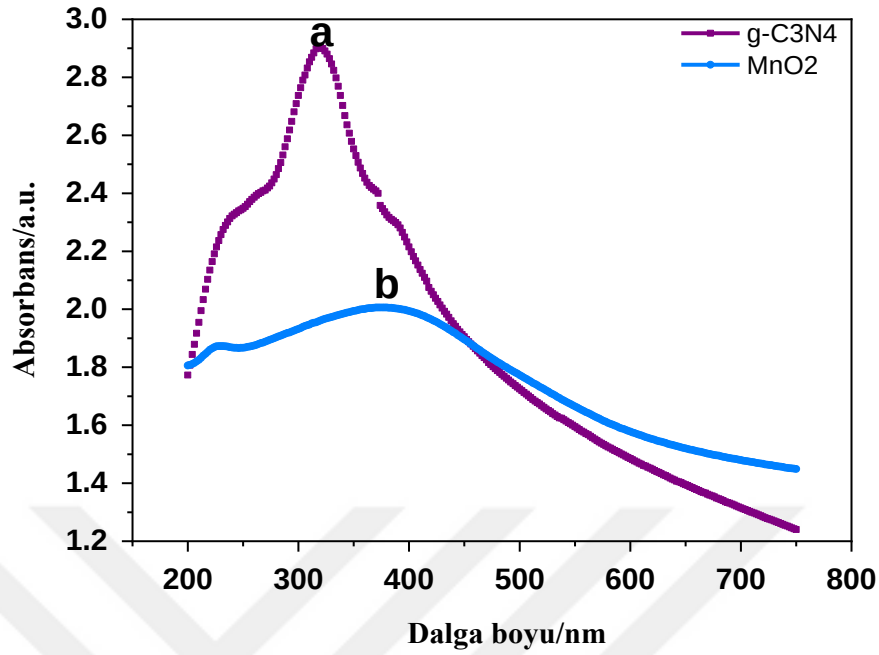
g-C₃N₄'ün UV-vis spektrumu Şekil 4.36.'da gösterilmektedir. 320 nm'de gözlenen omuz absorpsiyon bandına sahip keskin bir bant, konjugasyonda tipik karbon ve nitrür bağından kaynaklanır. 240 nm'de bulunan absorpsiyon bandı, g-C₃N₄'ün amino gruplarından kaynaklanır [156]. MnO₂'in UV-vis spektrumu, 380 nm'de merkezlenmiş, Mn atomlarının MnO₂ nanokristallerindeki d-d geçişleri ile ilişkili geniş bir bandı gösterir [80].



Şekil 4.34. TEM görüntüleri: TiO_2 -Au NP (A) ve büyütülmüş görüntüsü (B) MnO_2 (C) ve büyütülmüş görüntüsü (D), $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (E) ve büyütülmüş görüntüsü (F)



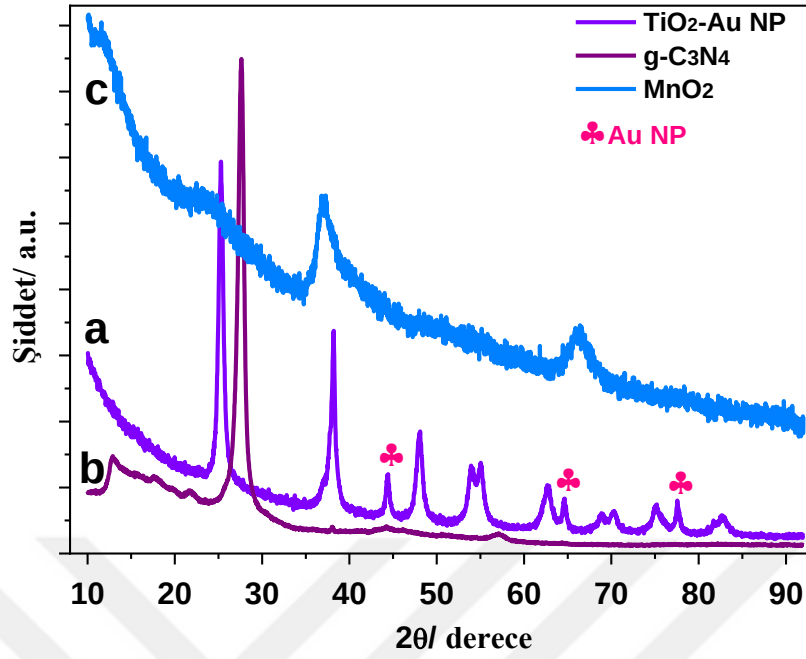
Şekil 4.35. HRTEM görüntüleri: TiO_2 -Au NP (A) ve MnO_2 (B)



Şekil 4.36. g-C₃N₄ ve MnO₂'in UV-vis spektrumları

4.3.2.3. XRD analizi

TiO₂-Au NP'lerinin XRD deseni, anataz TiO₂ (ICDS: 98-015-4601) ve altın piklerini gösterir (ICDS: 04-0784) (Şekil 4.37., a eğrisi). g-C₃N₄'ün XRD eğrisi iki önemli pike sahiptir. 20~27,6°'deki en şiddetli pik, ~0,326 nm d aralığıyla konjuge aromatik sistemin periyodik olarak istiflenmesinden kaynaklanır. 20~13°'deki küçük pik, nitrit gözeneklerine karşılık gelen d = 0,681 nm'lik bir kafes mesafesiyle ilişkilidir ve mesafe, yapıda küçük eğim açısı nedeniyle bir tri-s-triazin biriminden (~0,713 nm) daha küçüktür (ICDS 98-004-1952) (b eğrisi) [157]. Birnessit tipi δ-MnO₂, safsızlık pikleri olmadan 20~12°, 24°, 37°, 66°'de dört kırınım piki gösterdi (c eğrisi). Desen, iki boyutlu kenar paylaşımli MnO₆ oktahedral katmanlardan oluşan ve K⁺ katyonlarının tabakalar arasına girmesiyle oluşan katmanlı birnessite endekslenebilir. 20~12°'deki zayıf pik, 0,74 nm'lik bir d aralığı ile (001) bazal yansımasına karşılık gelir (Şekil 4.35.B). Burada, kaplama sırasında uygulanan ultrasonikasyon, katmanlı yapıyı kısmen tabakalara ayırdı ve bu, pikin 20~12°'de azalmasına neden oldu [158]. Ayrıca, 24°'deki pik, 0,34 nm'lik bir d aralığı ile (002) bazal yansımalarından kaynaklanır; bu, Şekil 4.35. B'de gösterilen TEM görüntüsü ile tutarlıdır [159].



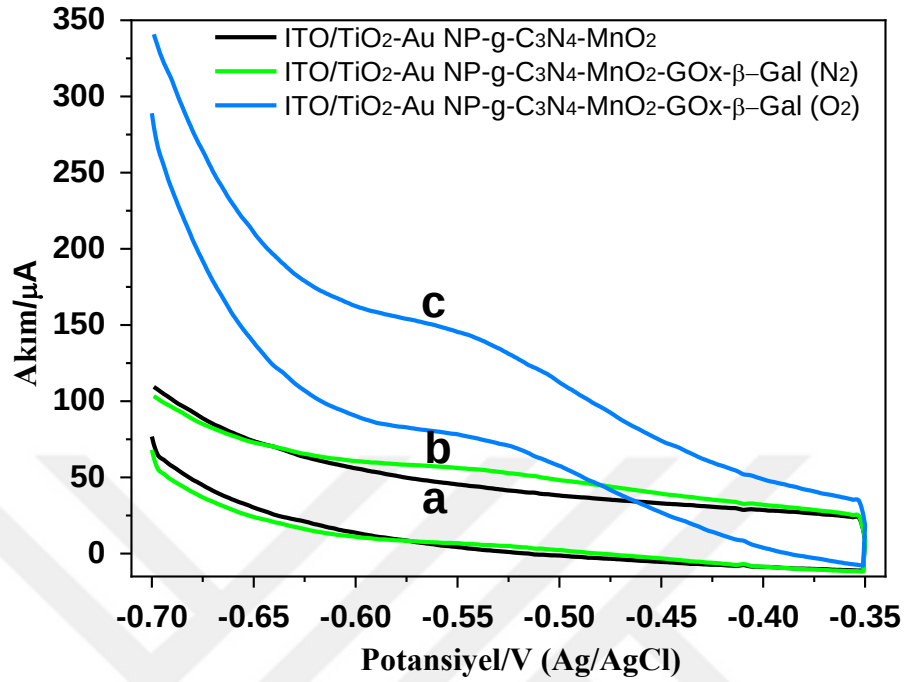
Şekil 4.37. $\text{TiO}_2\text{-Au NP}$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve MnO_2 'in XRD grafikleri

4.3.3. GOx immobilize edilmiş $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-KNT/ITO}$ 'nun elektrokimyasal özellikleri

4.3.3.1. CV ölçümleri

Bir PEK ve elektrokimyasal biyosensör, elektron yakalama ve taşıma özelliklerine sahip yarı iletken bir hibrit ve ayrıca DET özelliğine sahip olmalıdır. Bu bağlamda, PEK elektrodu DET'yi gözlemlemek için yapısal olarak modifiye edilebilir. Şekil 4.38. b eğrisi'nden görülebileceği gibi, oksijenle doyurulmuş FT'de GOx ve β -gal immobilize edilmiş elektrot kullanılarak -560 mV'luk bir yarı dalga potansiyel ile bir çift redoks piki gözlemlendi ve enzimsiz elektrot hiç redoks piki göstermedi (a eğrisi). Gözlemlenen bu potansiyel, rapor edilen -510 mV (Ag/AgCl 'ye karşı) FAD/FADH_2 redoks potansiyeline yakındır ve Denklem (4.7)'de gösterilen DET'yi doğrulamaktadır [45]. Denklem (4.4)'e göre, indirgenmiş enzim formu, GOx (FADH_2), çözülmüş oksijenin indirgenmesini katalize edebilir ve sonra GOx'in oksitlenmiş formu, GOx (FAD) oluşur. Burada, elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak tekrar GOx (FAD)

indirmek için gerekli akım artar. Bu nedenle, akımlar havalandırılmış FT'de daha belirgin hale geldi [48].

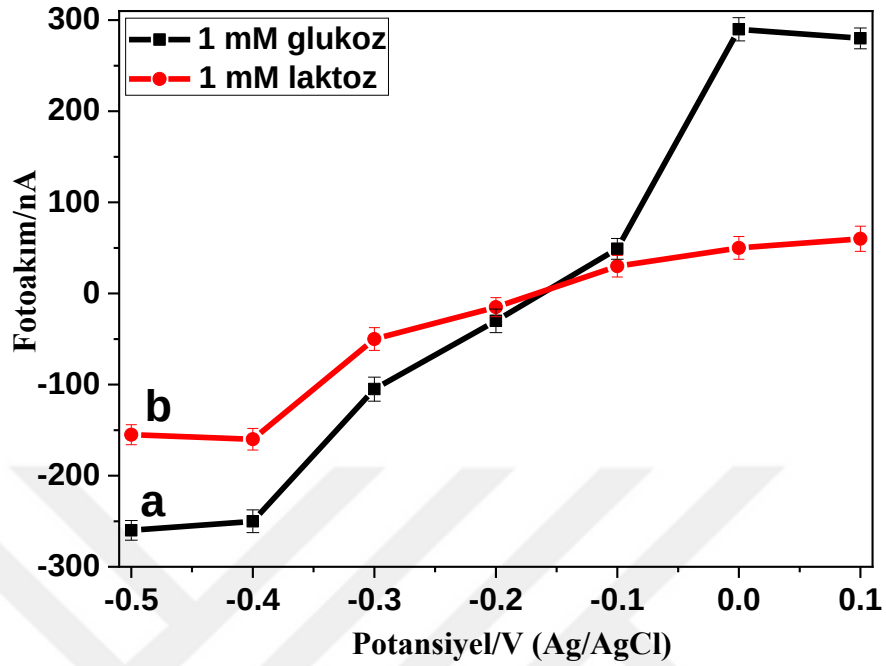


Şekil 4.38. ITO/TiO₂-Au NP-g-C₃N₄-MnO₂'in oksijensiz FT'de CV eğrisi ve ITO/TiO₂-Au NP-g-C₃N₄-MnO₂-GOx-β-gal'ın oksijensiz ve oksijenli FT'de ışık altında CV eğrileri

4.3.3.2. LSV ölçümleri

Fotoakıma karşı çalışma potansiyeli ölçümlerine gelince, 0 V'taki tatmin edici fotoakım nedeniyle glukoz ölçümleri sıfır voltta gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.39.). Ayrıca, fotoakım uygulanan potansiyel ile arttı ve -0,4 V'ta (Ag/AgCl'ye karşı) maksimum bir noktaya ulaştı, daha sonra fotoakım laktoz çözeltisinde azalmaya başladı. Bu nedenle, laktoz ölçümleri için optimum potansiyel 0,4 V seçildi.



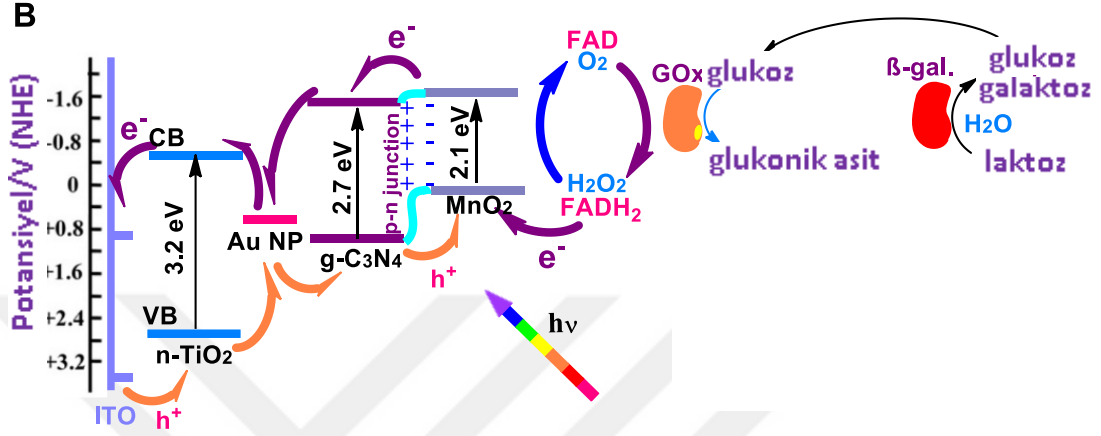


Şekil 4.39. Biyosensörün 1 mM glukoz ve laktozda fotoakım-potansiyel eğrileri

4.3.3.3. Fotoakım ölçümü

PEK biyosensör mekanizması Şekil 4.40.'da gösterilmiştir. Görünür ışık altında, MnO_2 üzerinde elektron-boşluk çiftleri oluşur ve daha sonra uyarılmış elektronlar MnO_2 'in iletkenlik bandından hızlı bir şekilde termodinamik olarak $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün CB'sine geçer çünkü MnO_2 'in CB potansiyeli, p-n kavşağı oluşumu üzerine $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'ün potansiyelinden daha negatif hale gelir [160]. MnO_2 'in CB potansiyeli, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'den 1,53 V daha pozitif olmasına rağmen, p-n kavşağının oluşumu üzerine p-tipi MnO_2 'ten n-tipi $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 'e elektron transferinin mümkün olabileceği unutulmamalıdır [160, 161]. Daha sonra, elektronlar Au NP'lerin Fermi seviyesine ve TiO_2 'in CB'sine akarken, elektron boşlukları MnO_2 'e aktarılır. Yarı iletken bir sistemde, iletkenlik bandı sayısının artırılması, uyarılmış elektronların bastırılmış rekombinasyonuna yol açar ve fotoakımda, yarı iletken ilavesiyle artma gözlenmiştir. Burada, Au NP'ler bir iletken malzeme olarak davranır ve yarı iletkenler arasında bir Schottky kavşağı veya sıcak elektron transferi oluşturarak rekombinasyonunu azaltır [162]. En yüksek fotoakım, MnO_2 üzerindeki elektron boşluklarının β -gal tarafından enzimatik oksidasyonundan

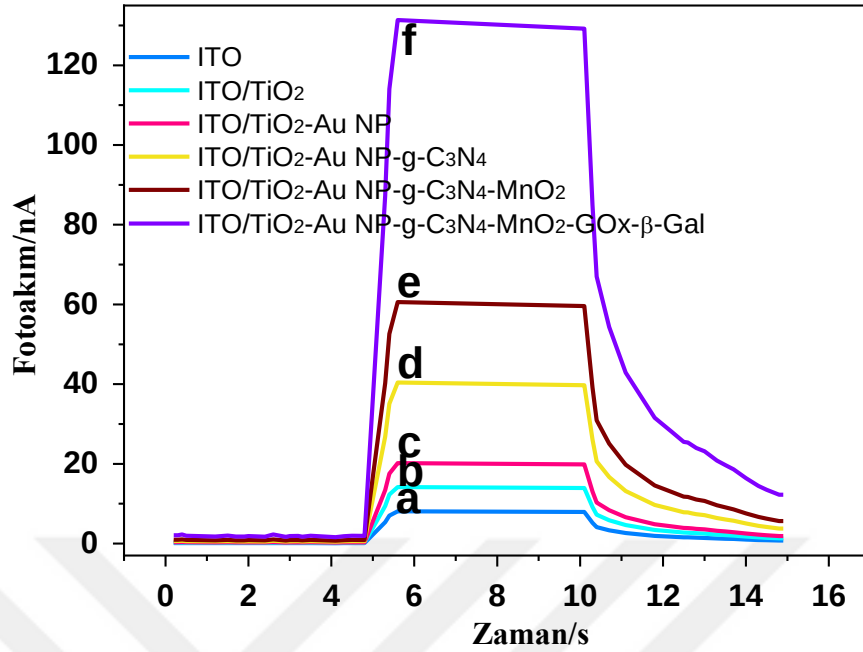
salınan H_2O_2 ile indirgenmesinden dolayı enzim immobilize edilmiş elektrotta gözlenmiştir [146]. Burada, DET ile doğrulanan elektrot malzemesine $FADH_2$ 'nin yakın teması nedeniyle, elektron boşluklarının indirgenmesi üzerinde sinerjik bir etki ortaya çıkabilir ve fotoakım artırılabilir [46].



Şekil 4.40. PEK biyosensörün glukoz ve laktöz ölçüm mekanizması[34]

4.3.3.4. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü

Elektrotların fotoakımları, 0,1 M FT (pH 7,0) içerisinde 0,5 mM laktöz çözeltisi içinde ölçüldü ve elde edilen sonuçlar, Şekil 4.40'da gösterildi. Şekil 4.41 a çizgisinden de görülebileceği gibi, ITO elektrot görünür ışık altında çok az fotoakım üretti. ITO/TiO₂ elektrodu, bir dereceye kadar fotoakım artışına yol açtı, bu da TiO₂'in zayıf görünür ışık absorbansından kaynaklanır (b çizgisi). Ayrıca Au NP'ler fotoakımı bir dereceye kadar artırdı (c çizgisi). Au NP'ler arayüzde Schottky bariyer oluşumu yoluyla rekombinasyonu engelleyerek fotoakımı artırabilir. Elektrot malzemesine yarı iletkenler eklenerek fotoakım iyileşmesi artırıldı. Burada, uyarılmış elektronlardaki artış ve g-C₃N₄ ve MnO₂ arasında kavşak oluşumu, gelişmiş PEK yanıtı oluşumuna neden olur (d ve e çizgileri). GOx-β-gal immobilize edilmiş elektrot, enzimatik reaksiyonun elektron verici H₂O₂ salması nedeniyle en büyük fotoakım gözlemlendi (f çizgisi).



Şekil 4.41. Art arda materyaller kaplı elektrotların 0,5 mM laktoz çözeltisinde fotoakım üretimleri

4.3.4. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE'nin biyosensör performansı

4.3.4.1. PEK glukoz ve laktoz ölçümü

Çözünmüş oksijen varlığında, GOx, Denklem (4.3) ve (4.4) gösterildiği gibi, H_2O_2 üretmek için glukozun oksidasyonunu katalize edebilir. Artırılmış ve spesifik fotoakım üretimi H_2O_2 oksidasyonu ile elde edildi. Burada, MnO_2 üzerindeki elektron boşlukları, $FADH_2$ 'nin yakın teması sayesinde $FADH_2$ 'ye verimli bir şekilde aktarılabilir ve daha sonra FAD yeniden üretilir [57]. Bu işlem sırasında, elektronlar DET tarafından fotoakım artışı ile 0 V potansiyel altında ITO elektrota aktarılır.

Zamana bağlı PEK fotoakım (i-t) ölçümleri farklı glukoz ve laktoz konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.42. ve 4.43.). Fotoakım, analit konsantrasyonunun artmasıyla artar ve glukoz oksidasyonu glukoz ve laktoz konsantrasyonu ile güçlü bir korelasyon gösterir. Şekil 4.40.'da gösterilen enzimatik laktoz hidrolizine göre, glukoz bir reaksiyon ürünüdür, bu nedenle laktoz, glukoz ölçülerek de belirlenebilir. Substratın her eklenmesiyle birlikte, fotoakım doğrusal olarak artar ve Michaelis-Menten kinetiğini gösteren bir dengeye ulaşır. Grafiklerin

doğrusal kısımları glukoz için fotoakım (nA) = $0,073C_{\text{glukoz}} \text{ (mM)} + 211,21$ ($R^2 = 0,9941$) (Şekil 4.42.B iç şekil) ve laktoz fotoakım (nA) = $0,079C_{\text{laktoz}} \text{ (mM)} + 88,10$ ($R^2 = 0,9878$) (Şekil 4.43. B iç şekil) regresyon denklemlerini gösterdi. Burada, her denklem için veri noktası sayısı 8'dir. Doğrusal ölçüm aralıkları, glukoz için $1,54 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ duyarlılık ve 0-2,5 mM olarak, laktoz için $1,66 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ duyarlılık ile 0-1,75 mM aralığında olduğu bulundu. Denklem 4.5'e göre tespit limiti (LOD), glukoz için 0,12 μM ve laktoz için 0,23 μM olarak hesaplanmıştır. Ölçüm limiti (LOQ):

$$\text{LOQ} = 10 \text{ Sb/S} \quad (4.8)$$

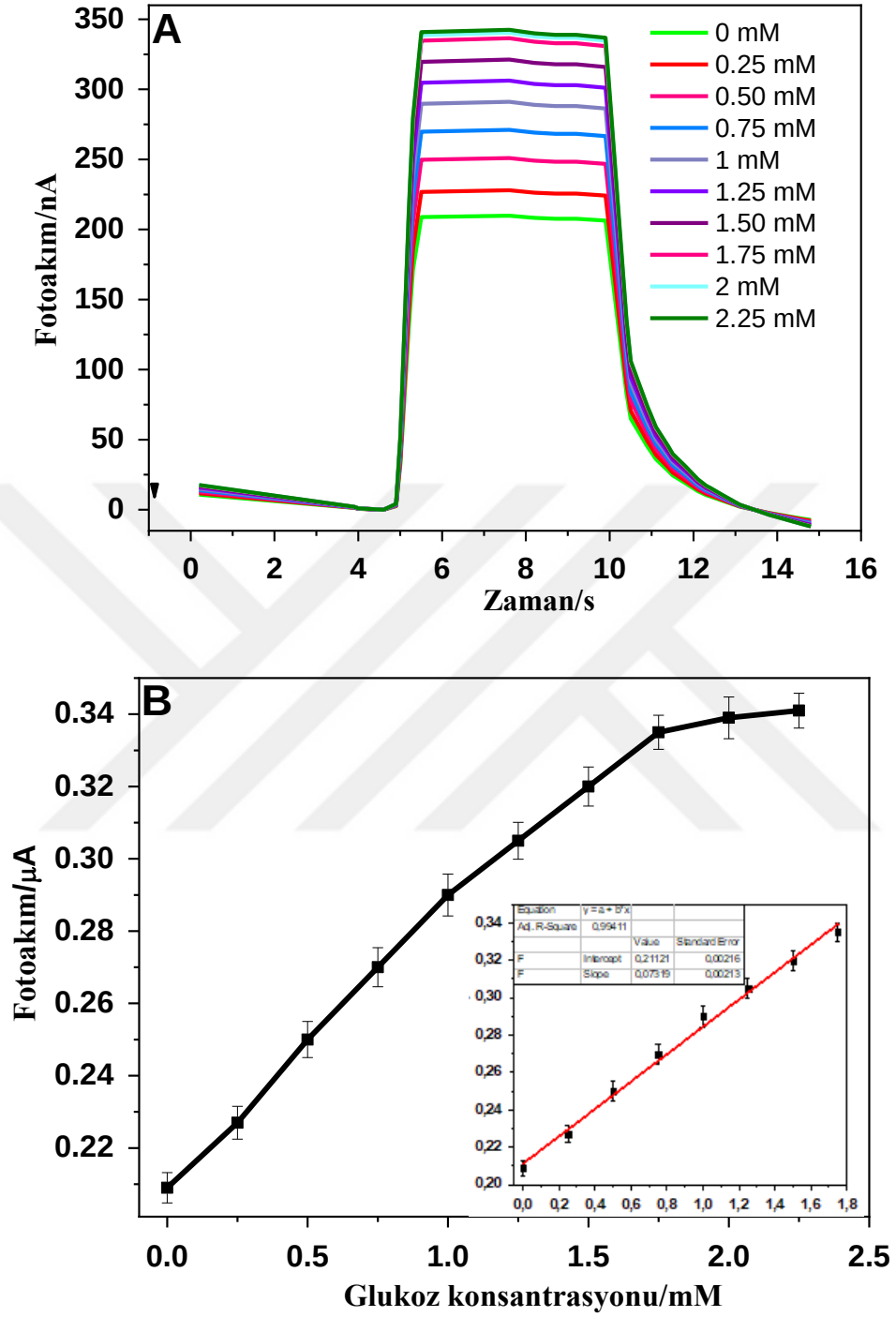
(Sb: on boş ölçümün standart sapması ve S: duyarlılık) formülü kullanılarak hesaplandı ve glukoz için 0,004 mM ve laktoz için 0,008 mM olduğu bulundu.

4.3.4.2. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı

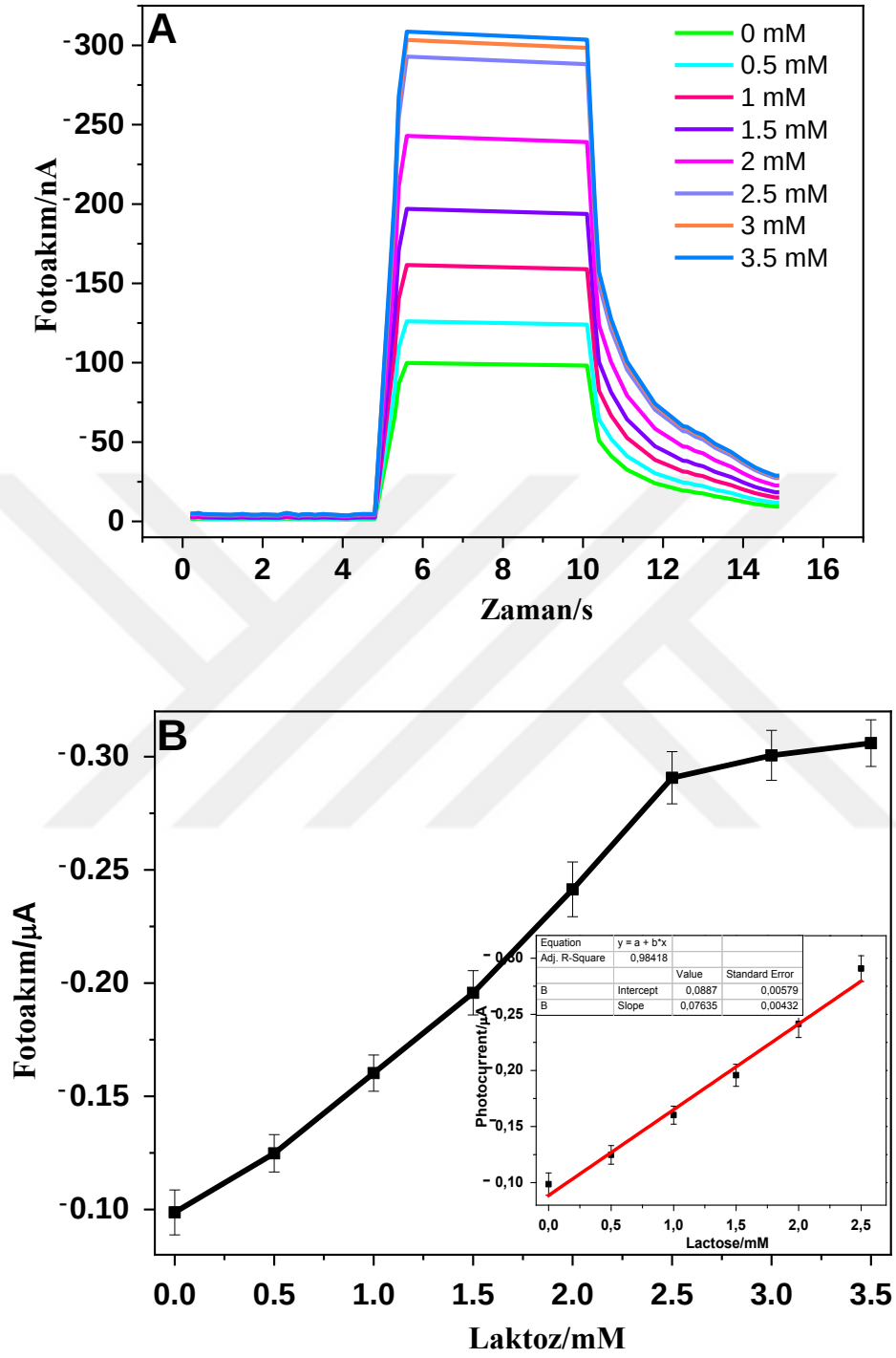
PEK sensörünün kararlılığı, ışığı açıp kapatarak incelendi ve fotoakımdaki karşılık gelen değişiklik, Şekil 4.44.A'da gösterildi. Bu şekilde, FT içeren 1 mM laktoz varlığında elde edilen fotoakımın 10 döngüde neredeyse sabit olduğu gözlenmektedir. Deneyimizde aynı koşullar altında 6 fotoanot üretildi ve RSD değeri %6.2 olarak bulundu. PEK biyosensörü, 5 hafta boyunca 4 °C'de tutulduktan sonra ilk fotoakım yanıtının %92,3'ünü korumuştur.

4.3.4.3. Girişim etkisi

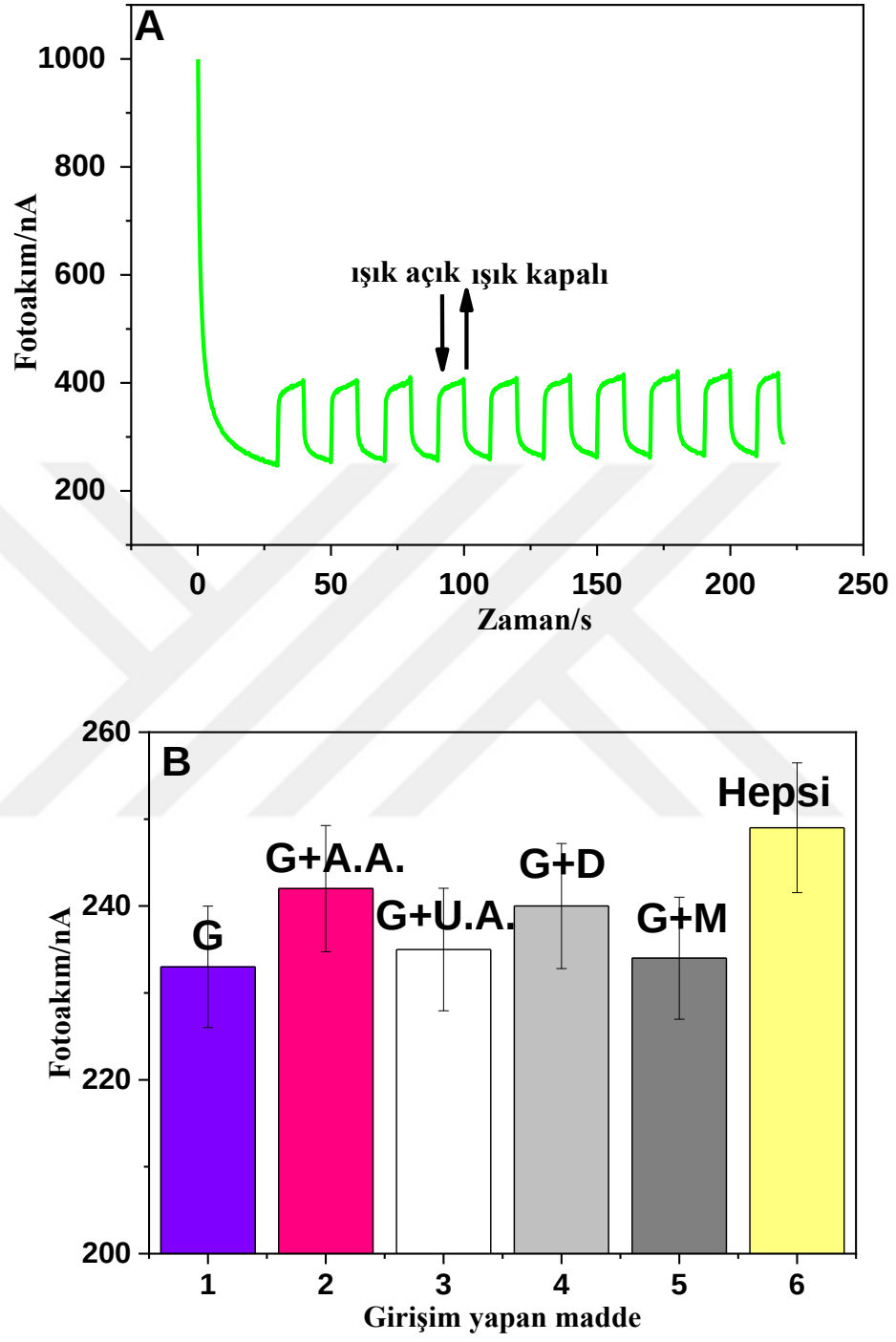
2 mM laktoz çözeltisine 0,2 mM AA, UA, D ve maltoz eklenmesi, karışan tüm maddelerin varlığında fotoakımın 233 nA'den 249 nA'e hafifçe artmasına neden oldu. En etkili girişim AA ilavesiyle gözlemlendi ve maltoz fotoakımda enaz değişikliğe yol açtı (Şekil 4.44.B).



Şekil 4.42. PEK glukoz ölçümü (A) ve Fotoakım-glukoz konsantrasyonu eğrileri (iç şekil: grafiğin doğrusal kısmı) (B)



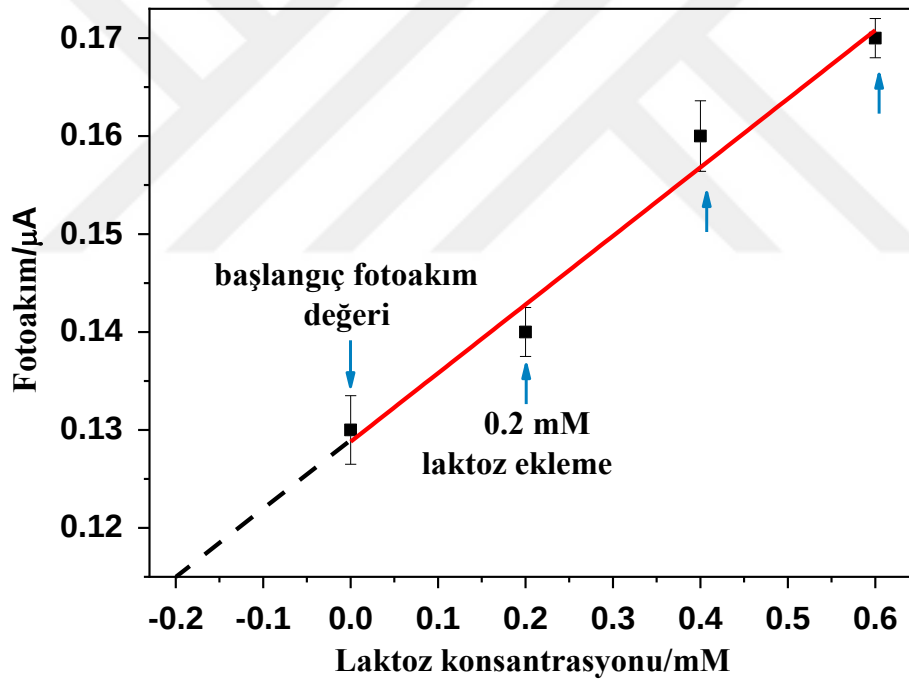
Şekil 4.43. -0,4 V'ta PEK laktoz ölçümü (A) ve Fotoakım-laktoz konsantrasyonu eğrisi (iç şekil: grafiğin doğrusal kısmı) (B)



Şekil 4.44. Fotoakım kararlılığı (A) ve Girişim etkisi (B)

4.3.4.4. Gerçek numune çalışması

PEK laktoz biyosensörünün pratik uygulaması, numunenin 3 kat seyreltilmesiyle laktozsuz sütte eser miktarda laktoz tespiti için araştırılmıştır. Üretici tarafından belirtilen laktoz içeriği 3,2 mM'dan daha az olarak belirtildi. Laktoz tayini, seyreltilmiş bir süt numunesine 0,2 mM laktoz ilave edilerek standart bir ilave kalibrasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi, böylece matris etkileri de dikkate alındı. Doğrusal ekstrapolasyon ile, ekstrapolasyonlu konsantrasyonun %95 güven aralığının $0,59 \pm 0,0113$ mM olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.45.). Hesaplanan değer, üretici tarafından belirtilen sınırlı değer altında olup, matristeki maddelerin çıkarılmasının enzimatik reaksiyon ile seçici fotoakım oluşumu nedeniyle fotoakımı önemsiz bir şekilde etkilediğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.45. Laktozu giderilmiş sütte eser miktarda laktoz ölçümü

4.4. GOx immobilize edilmiş MTiO₂-Au NP-MoS₂/ITO

4.4.1. GOx immobilize edilmiş MTiO₂-Au NP-MoS₂/ITO'nun hazırlanması

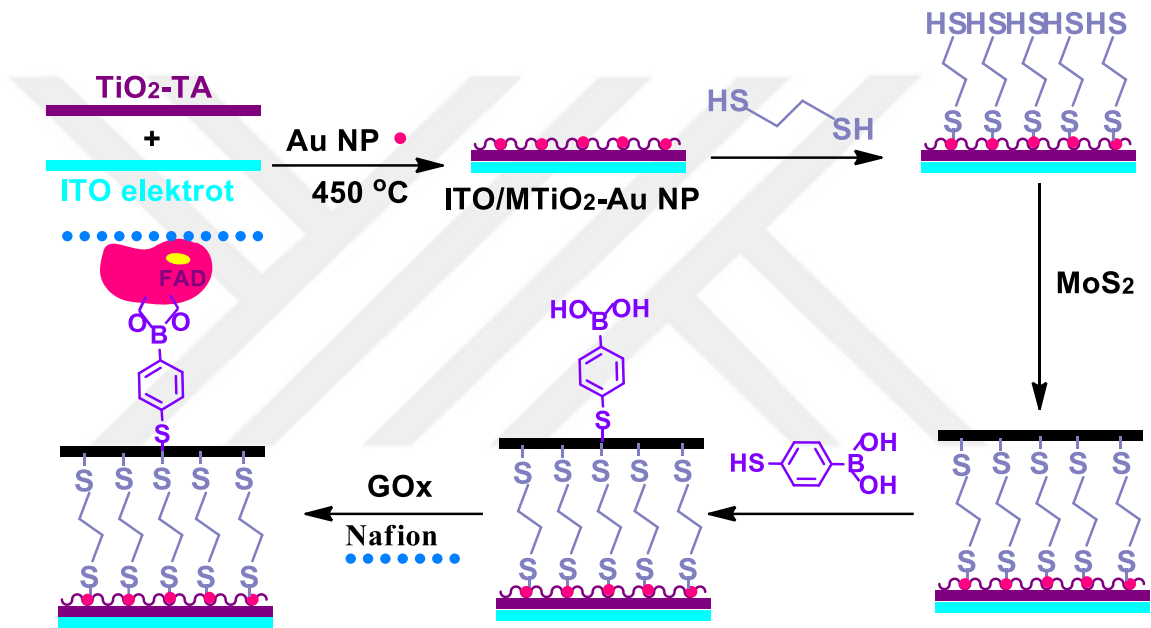
Elektrotun hazırlanması Şekil 4.46'de gösterildi. MTiO₂ sentezinde, TA çözeltisine amonyak ilavesi, amonyum tannatın çökmesini sağladı. Bazik pH koşullarında, tannik asidin hidroksil grupları deprotonize edildi (pKa~10) ve kinonlara oksitlenerek kırmızı bir renk verdi [163]. Yapımda, yarı iletkenlerin ve Au NP'nin kaplanması, üstün fotoakım üretimi için fotojenere yüklerin transferi açısından uygun bir şekilde yapılmıştır. Au NP, MoS₂'ün kükürt atomlarına doğrudan bağlanabilir [164] ve bu bağlanma, Au NP üzerinde güçlü bir kemisorpsiyon ve MoS₂'ün kükürt boşluklarında fizisorpsiyon gösteren 1,2-etanditiol kullanılarak güçlendirildi [165, 166]. GOx immobilizasyonu, MoS₂'deki kükürt boşluklarını sülfhidril grubu ile dolduran ve boronik asit-diol esterleme yoluyla GOx karbonhidrat zincirlerine bağlanan 4-merkaptofenilboronik asit kullanılarak gerçekleştirildi [142]. Bu immobilizasyon, GOx içindeki tüm karbonhidratların yapının yaklaşık %16'sını oluşturduğu için iyi bir yöntem olacaktır [167]. Ayrıca TiO₂'in mezogözenekli yapısı, nanokompozitin iç kısmında enzim adsorpsiyonu yoluyla GOx immobilizasyonunu artırır. Bradford protein testine göre [168], mezogözenekli yapının enzim adsorpsiyon kapasitesi 99 mg GOx/1 g MTiO₂-Au NP olarak bulundu, bu da büyük miktarda GOx adsorpsiyonunu doğruladı.

4.4.2. GOx immobilize edilmiş MTiO₂-Au NP-MoS₂/ITO'nun karakterizasyonu

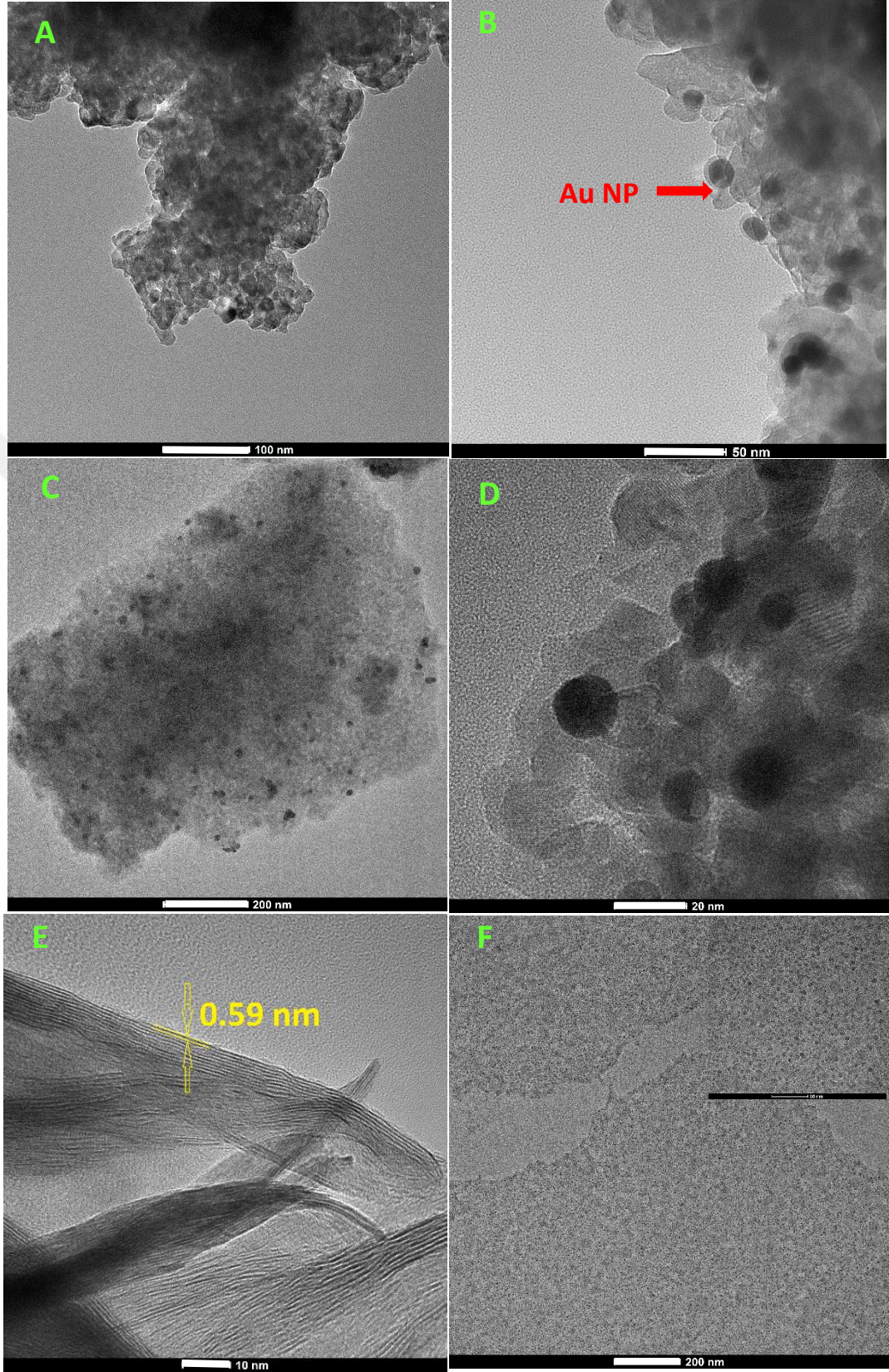
4.4.2.1. TEM ve HRTEM analizleri

Mezogözenekli malzeme MTiO₂'in bir geçirimli elektron mikroskopi Şekil 4.47.A'da gösterilmektedir. MTiO₂ kümeleri, yaklaşık çapı 20 nm olan TiO₂ nanopartiküllerinden oluştuğu görüldü. Yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsü, elde edilen mezogözenekli malzemenin bir anataz yapısına sahip olduğunu doğrulayan TiO₂'in kristal özelliklerini gösterdi (Şekil 4.49.). 0,35 nm'lik gözlenen kafes aralığı, anataz yapısının (101) düzleminin d-aralıklarına karşılık gelir [14]. Şekil

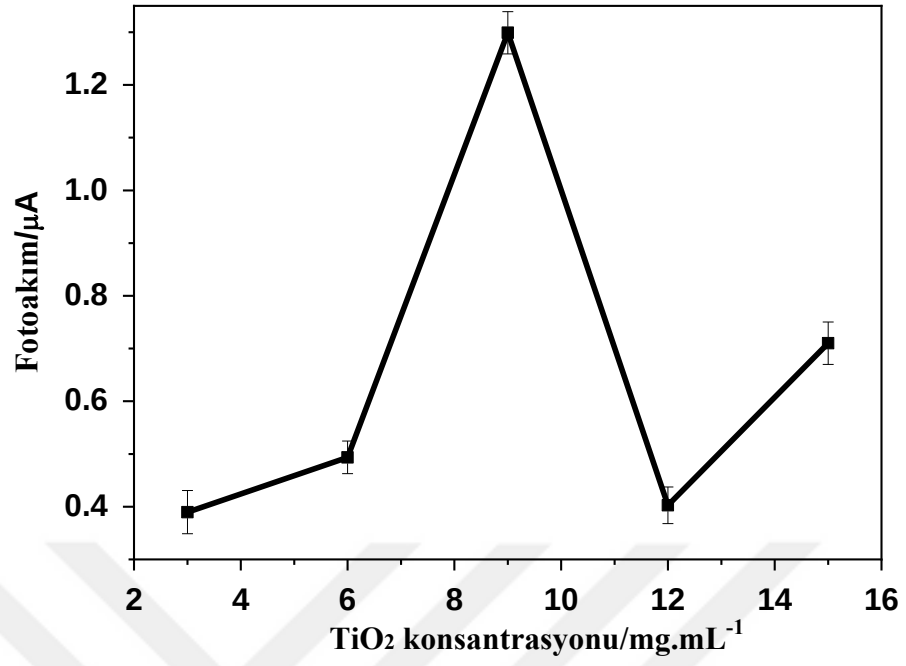
4.47.B-D, MTiO₂-Au NP'yi farklı büyüttmelerle gösterir ve gözenekli yüzey üzerinde ortalama 12 nm çapında homojen olarak dağılmış Au nanopartikülleri gösterir. MoS₂'ün TEM görüntüsü, çok katmanlı bir nano yapraklı yapı gösterir ve katmanlar arasındaki mesafe 0,59 nm olarak bulundu (Şekil 4.47.E). 4-merkaptofenilboronik asit ile modifiye edilmiş MoS₂ üzerinde eşit dağılmış Au NP oluşumu Şekil 4.47.F'de görülebilir. ITO elektrodu üzerindeki TiO₂ kaplaması optimize edildi ve maksimum fotoakım 9 mg mL⁻¹ TiO₂ süspansiyonu kullanılarak elde edildi (Şekil 4.48.).



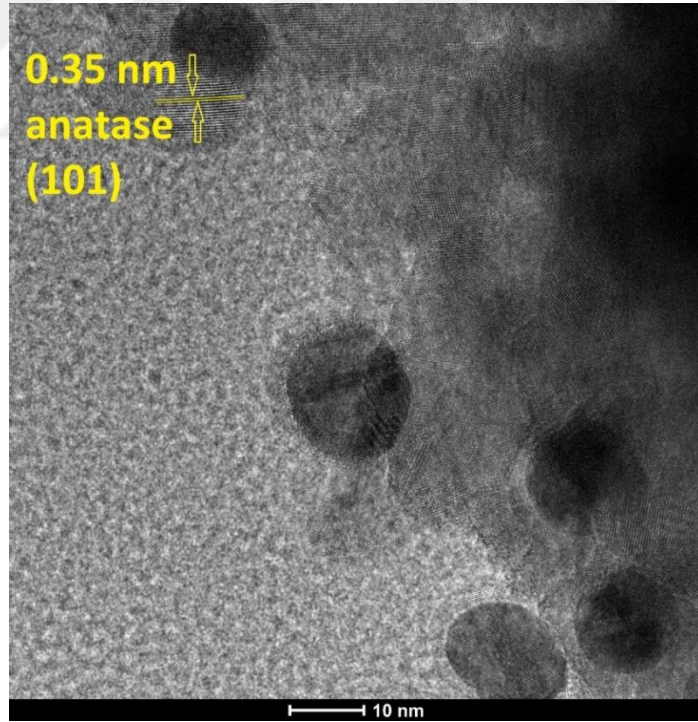
Şekil 4.46. PEK biyosensör yapımı [62]



Şekil 4.47. TEM görüntüleri: MTiO₂ (A), MTiO₂-Au NP (B-D), MoS₂ nanotabakaları (E) ve MoS₂ üzerinde Au NP oluşumu (F) (iç şekil: büyütülmüş Au NP görüntüsü)



Şekil 4.48. Kaplanan TiO₂ miktarına bağlı fotoakım değişimi



Şekil 4.49. MTiO₂-Au NP'nin HRTEM görüntüsü

4.4.2.2. UV-vis spektrumları

DS'de kaydedilen nanokompozitlerin UV-vis spektrumları Şekil 4.50.A.'da sunulmuştur. Şekil 4.50.A. a eğrisinden tannik asidin yaklaşık 213 ve 276 nm'de iki farklı absorpsiyon tepe noktasına sahip olduğu görülebilir. Şekil 4.50.A.b eğrisinde amorf TiO₂, UV-vis bölgesinde zayıf bir absorpsiyon gösterdi. Bununla birlikte, TiO₂-TA spektrumu, malzemeyi kahverengiye çeviren yük transfer komplekslerinin varlığı nedeniyle tüm görünür bölge aralığı boyunca iyi bir absorpsiyon gösterdi (c eğrisi). Anataz TiO₂ oluşumu üzerine, kristal yapı sayesinde absorpsiyon artmıştır (d eğrisi). Au NP kaplanmasıyla, Au NP'nin yüzey plazmon rezonansından kaynaklanan yaklaşık 560 nm'de geniş bir bantla gözlemlendi (e eğrisi). Son olarak, malzemeye MoS₂ kaplandıktan sonra görünür ışık aralığında daha şiddetli bir absorpsiyon gözlemlendi (f eğrisi). Ayrıca, MoS₂ nanotabakalarının UV-vis spektrumu Şekil 4.50.B.'de gösterildi. Sırasıyla 630 nm ve 675 nm'de bulunan B ve A eksiton bantları, MoS₂'ün elektronik bant boşluk enerjisi (~1,85 eV) ile eşleşen tek tabakalı MoS₂'den kaynaklanır [169]. Ayrıca, güçlü bir görünür ışık absorpsiyonu ile 480 nm civarında geniş bir bant gözlemlendi [170]. Bu spektrum, PEK biyosensörün güçlü görünür ışık absorpsiyonunu doğrular [74].

4.4.2.3. Bant aralığı enerjisi

Sentezlenen TiO₂ bazlı nanokompozitlerin optik bant aralığı Tauc formülüne göre hesaplanabilir (Denklem 4.9) [171]:

$$\alpha h\nu = A. (h\nu - E_g)^n \quad (4.9)$$

Burada, E_g optik bant aralığı, α malzeme tarafından emilen ışık miktarını tanımlayan absorpsiyon katsayısıdır, A orantılılık sabiti, $h\nu$ elektromanyetik ışığın enerjisidir. Üs n , geçiş türüne bağlı olarak 1/2, 2, 3/2 ve 3 değerlerine sahiptir ve sırasıyla izin verilen doğrudan, izin verilen dolaylı, yasak doğrudan ve yasak dolaylı geçişlere karşılık gelir. Burada n TiO₂ için 2'ye karşılık gelir (dolaylı geçiş)[28]. Reflektans verileri kullanılarak Tauc grafiğini çizilebilir: $\alpha = F(R).s$. Burada, $F(R)$: Kubelka-Munk

fonksiyonu; R: reflektans, s: saçılma katsayısı ve bant aralığı enerji değerleri, $[F(R)shv]^{1/2}$ ve $h\nu$ eğrisinin doğrusal kısmının enerji eksenine ekstrapolasyonu ile belirlenebilir [41]. MTiO₂ ve gözeneksiz anataz TiO₂ için bant aralığı değerleri Kubelka-Munk grafiklerine göre 3,22 eV olarak bulundu (Şekil 4.51. a ve b eğrileri). Bu nedenle, anataz formları, sentez sırasında TA varlığına veya yokluğuna bakılmaksızın aynı bant aralığı değerini gösterdi. TA kullanılmadan sentezlenen amorf TiO₂, 3,64 eV'tan daha büyük bir bant aralığı değerine sahiptir (c eğrisi). Bununla birlikte, TiO₂-TA, 2,02 eV'luk bir bant aralığı değeri gösterdi (d eğrisi). Bu sonuç, malzeme yüzeyinde TA-TiO₂ yük transfer komplekslerinin oluşumundan kaynaklanır. Titanyum atomları yüzeyde beş koordinatlıdır ve enediol içeren ligandlar, Ti atomlarını oktahedral koordinasyonlu hale getirerek, koordineli olmayan yüzey bölgeleri ile yük transfer kompleksleri oluşturabilir [172]. Yük transfer kompleksinin oluşması üzerine, görünür ışık absorpsiyonunu artırılarak bant aralığı değeri düşürüldü. TiO₂-TA, diğer PEK uygulamaları için faydalı olabilir.

4.4.2.4. Zeta potansiyeli

Zeta potansiyeli ölçümleri, yüzey yükü değişimi yoluyla TA-TiO₂ bağlanmasını açıklamak için pH 2-12 aralığında gerçekleştirildi. MTiO₂'in sıfır yük noktası yaklaşık pH 7,2 olarak bulundu ve MTiO₂'in zeta potansiyel eğrisi gözeneksiz anataz TiO₂'e benzer bulundu. Bu da, TA'nın tamamen parçalandığını gösterir (Şekil 4.52. a ve b eğrileri). Şekil 4.52. c eğrisi'nde, TiO₂-TA'nın zeta potansiyel eğrisi, TA varlığını doğrulayan iyonize TA molekülleri nedeniyle negatif yüklü bir yüzey gösterdi.

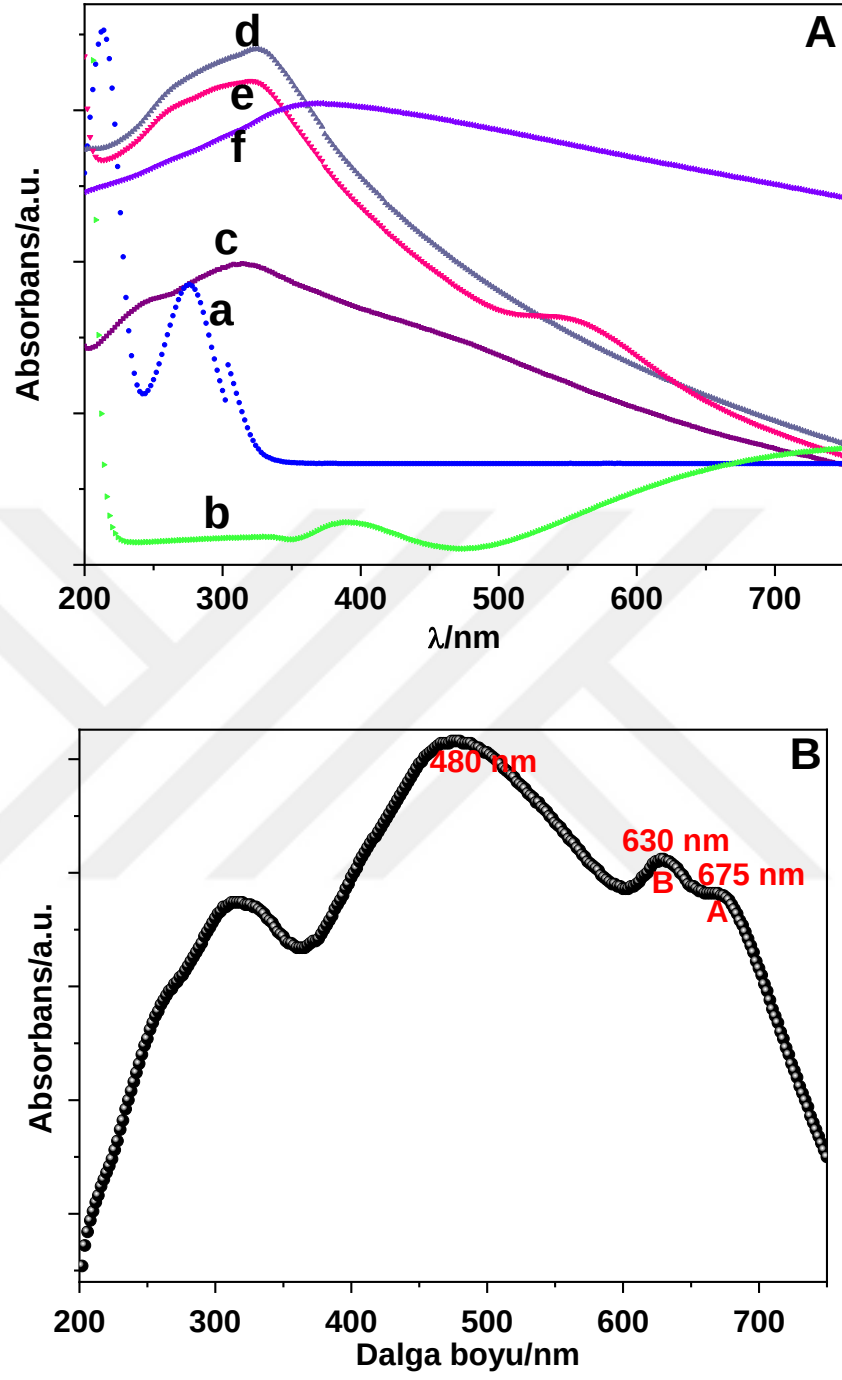
4.4.2.5. FTIR

Elektrot malzemesi yüzeyine adsorbe edilen TA ve GOx varlığı FTIR kullanılarak araştırıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.53.'de gösterildi. Şekil 4.53. a eğrisi'nde, saf TiO₂ spektrumu, adsorbe olmuş su molekülleri ile ilişkili olarak 3200 cm⁻¹'de geniş bir bant ve TiO₂ yüzeyindeki OH gruplarının titreşimi ile ilişkili olarak 1636 cm⁻¹'de geniş bir bant gösterdi [172]. Şekil 4.53. b eğrisi'nde, TiO₂-TA spektrumu, 1630 cm⁻¹'de, bir çift bağın C-C gerilme titreşiminden kaynaklanan ve 424 cm⁻¹'de aromatik C-C'nin

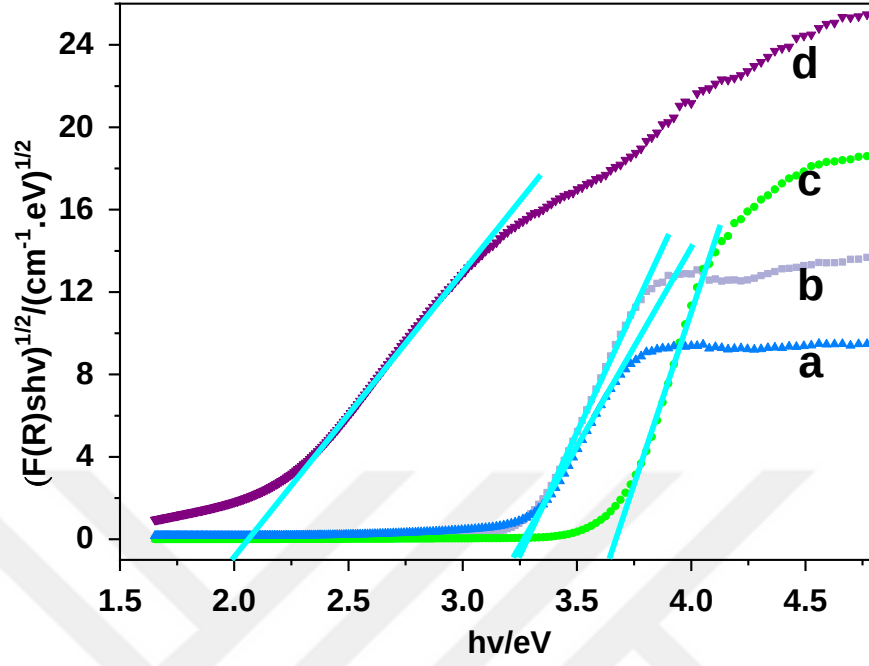
gerilme titreşiminden kaynaklanan belirgin bantlar gözlemlendi. Ayrıca, aromatik C-C'nin 1078 cm^{-1} 'de ve C-O'nun 1097 cm^{-1} 'de gerilme titreşim bantlarının varlığı, TiO_2 ile enediol grupları aracılığıyla TA koordinasyonunu gösterir [173, 174]. Ayrıca Şekil 4.53. c eğrisinde $\text{MTiO}_2\text{-Au NP-GOx}$, üretilen mezogözenekli TiO_2 'in GOx adsorpsiyon yeteneğini doğrulayan 1635 cm^{-1} 'de amid I bandını ve 1554 cm^{-1} 'de amid II bandını gösterdi [45].

4.4.2.6. BET analizi

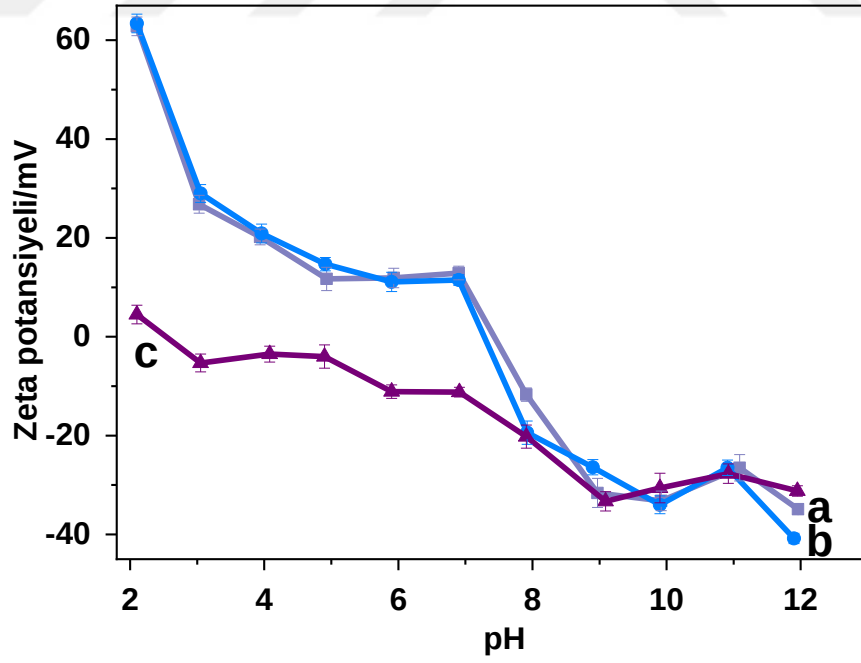
MTiO_2 için Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu ölçümleri Şekil 4.54. ve Şekil 4.55.'de verilmiştir. Gözenek boyutları Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemine göre hesaplandı [174]. BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu ölçümlerine göre, enzim immobilizasyonu ve Au NP kaplama için en geniş yüzey alanı ve en uygun gözenek boyutu ve hacmi, 350 mg tannik asit kullanılarak elde edilen MTiO_2 gösterdi. $\text{TiO}_2\text{-TA}$ 'nın azot adsorpsiyonu, kümelenmiş TiO_2 'in parçacıklar arası gözenekliliğinden (gözenek boyutu $>50\text{ nm}$) dolayı yüksek bağıl basınçta ($P/P_0 = \sim 0,8$) bir histerisise sahip bir tip II izotermi gösterdi (Şekil 4.56. a eğrisi). Bununla birlikte, MTiO_2 'in azot adsorpsiyonu, mezogözenekli bir yapının karakteristiği olan iki farklı adsorpsiyon aşamasına sahip bir tip IV izotermi gösterdi (Şekil 4.56. b eğrisi). $P/P_0 = 0.45$ civarındaki keskin histerisis döngüsü, yaklaşık olarak 12.5 nm gözenek boyutu dağılımına karşılık gelir. İzoterm eğrisinden belirlenen gözenek çapları, Au NP ve GOx moleküllerinin boyutuyla uyumludur ($7.0\text{ nm} \times 5.5\text{ nm} \times 8.0\text{ nm}$) [166], ve büyük miktarda GOx immobilizasyonu için faydalıdır.



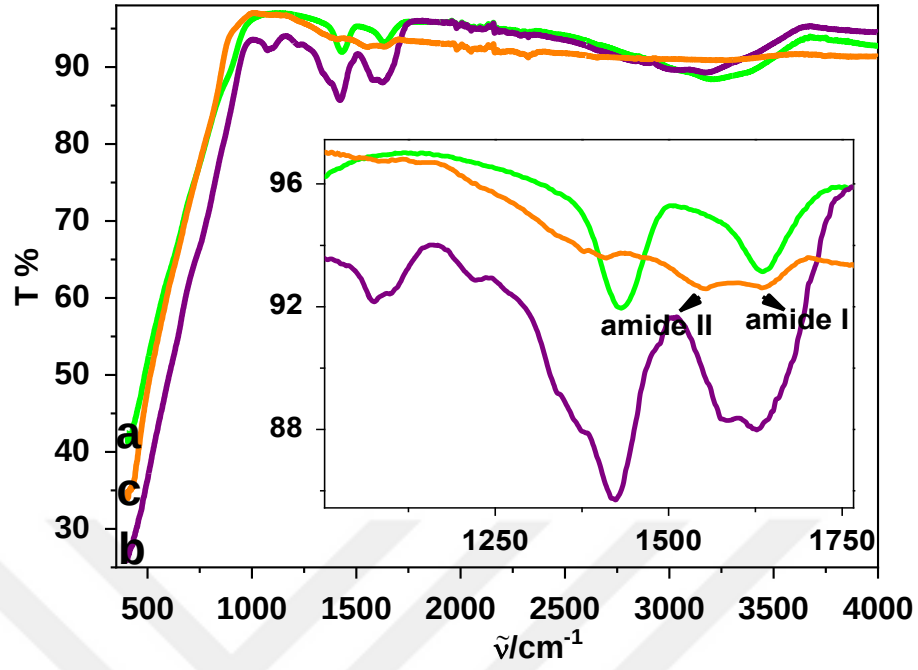
Şekil 4.50. TA, TiO_2 , TiO_2 -TA, MTiO_2 , MTiO_2 -Au NP, MTiO_2 -Au NP- MoS_2 'ün UV-vis spektrumları (A) ve MoS_2 'ün UV-vis spektrumu (B)



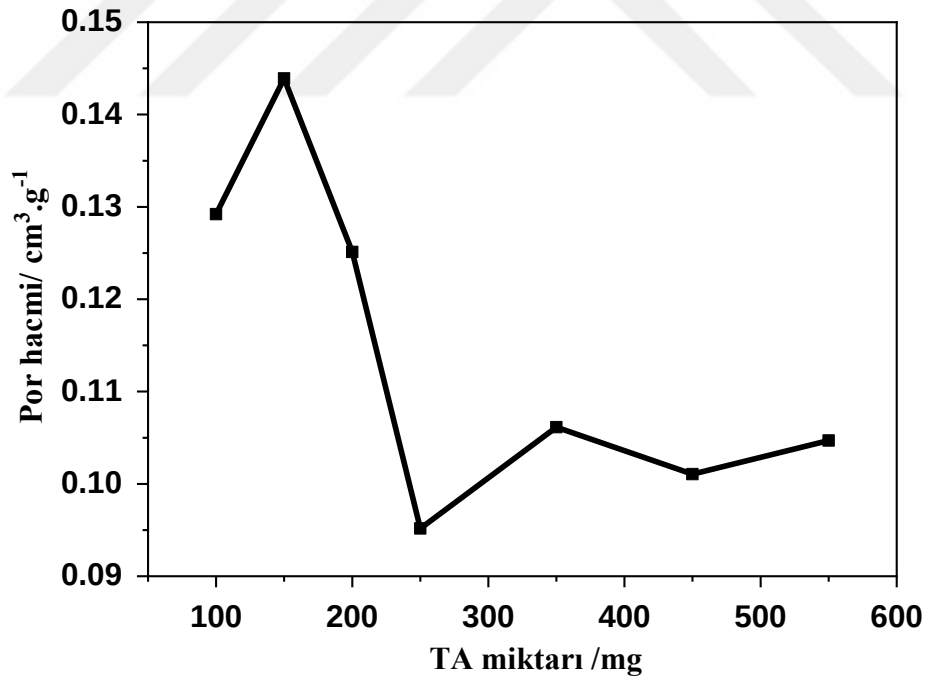
Şekil 4.51. MTiO₂, porsuz anataz TiO₂, TiO₂, TiO₂-TA'nın Kubelka-Munk grafiği



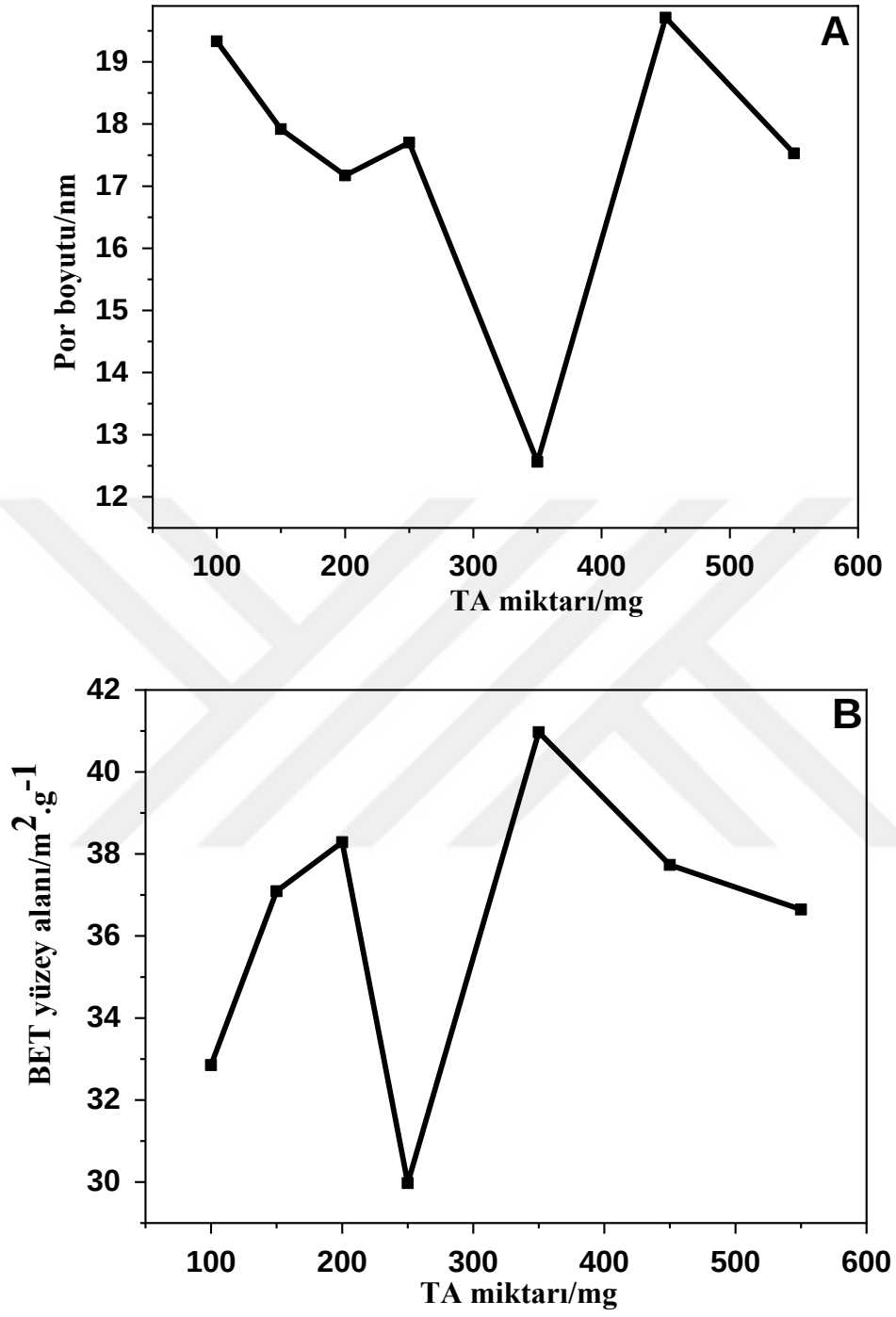
Şekil 4.52. Porsuz TiO₂, MTiO₂ ve TiO₂-TA'nın zeta potansiyeli eğrileri



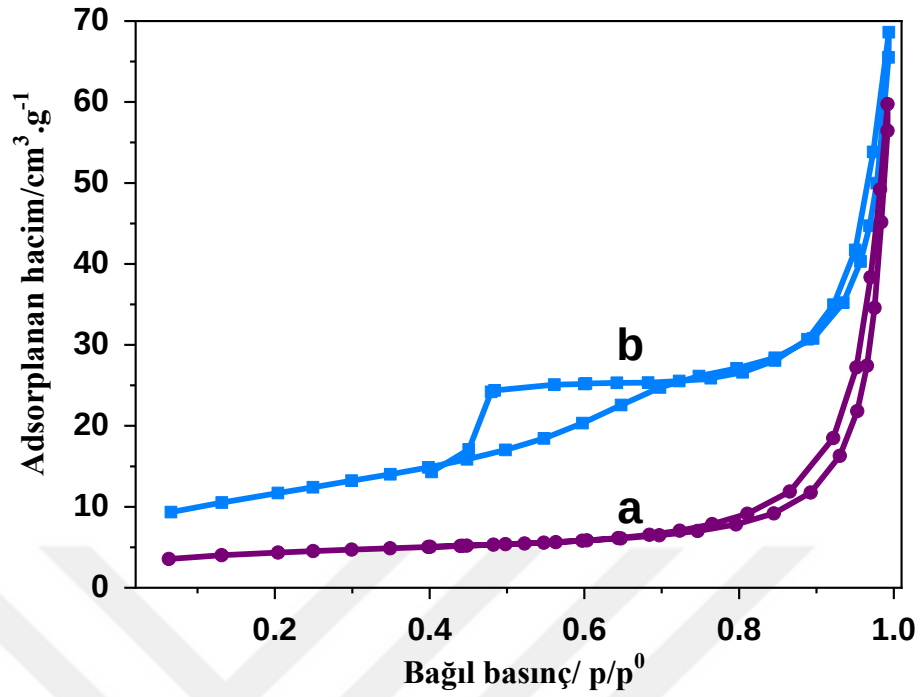
Şekil 4.53. TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-TA}$ ve $\text{MTiO}_2\text{-GOx}$ 'in FTIR spektrumları



Şekil 4.54. TA miktarının por hacmine etkisi



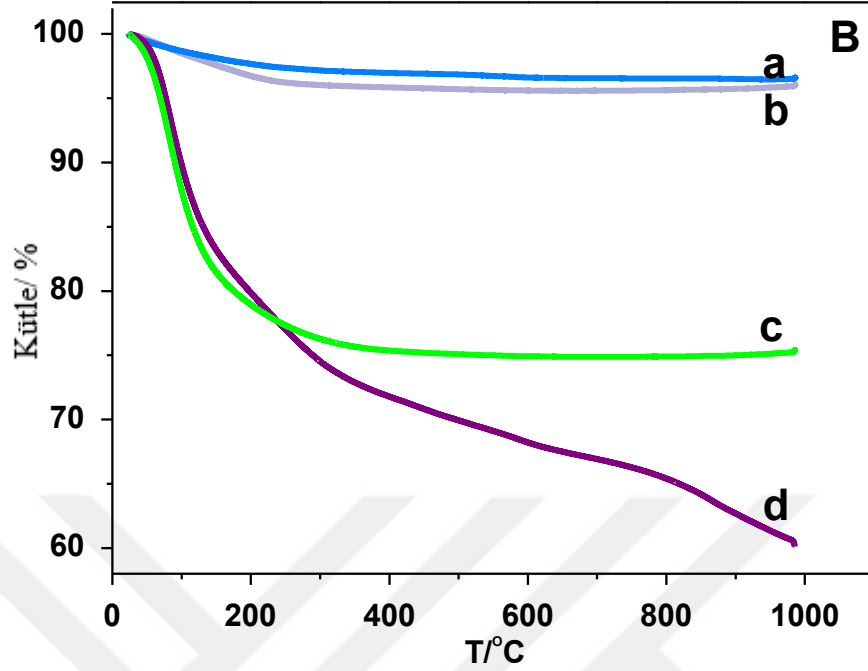
Şekil 4.55. TA miktarının por boyutuna (A) ve BET yüzey alanına (B) etkisi



Şekil 4.56. TiO₂-TA ve MTiO₂'in N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

4.4.2.7. TGA analizi

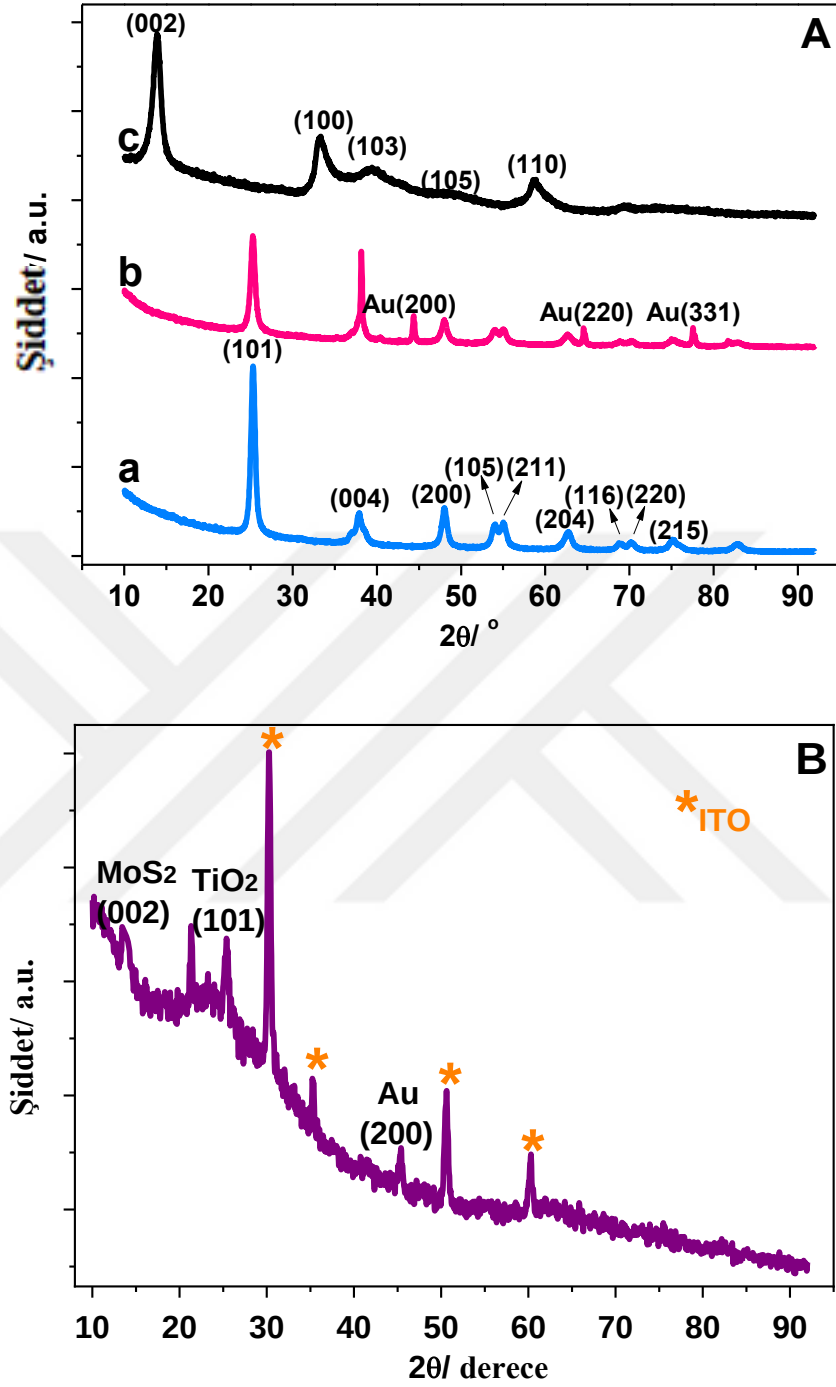
TA'nın, TGA ölçüm aralığı içinde tamamen parçalanabildiğini ve gözenek yapıcı malzeme olabileceğini doğrulamak için TGA ölçümleri gerçekleştirildi. Şekil 4.57.'deki a ve b eğrileri, sırasıyla MTiO₂ ve gözeneksiz TiO₂ (TA kullanılmadan sentezlenen) için elde edilen termogravimetrik eğrilerdir. Her iki eğride de, %4'lük bir kütle kaybını gösterir ve bu durum anataz oluşumundan sonra tannik asidin tamamen ayrıştığını gösterir. TA kullanılmadan sentezlenen amorf TiO₂'te kütle kaybı, emilen suyun buharlaşması nedeniyle yaklaşık 200 °C'de %25 olarak bulundu ve ardından neredeyse değişmeden kaldı (c eğrisi). En büyük kütle kaybı, 200 °C'de başlayan tannik asidin bozulması nedeniyle TiO₂-TA eğrisinde gözlemlendi ve TiO₂'e göre %15 daha fazla kütle kaybı gözlemlendi (d eğrisi). Nanokompozit içindeki TA, sentez ortamının bazik pH koşulları nedeniyle amonyum tannat olarak çöker [163]. TiO₂ içindeki tannik asit yığınları, mezogözenekli yapının oluşumundan sorumludur. Sinterleme sıcaklığında bu yığınlar nano ölçekli gözenekler bırakarak parçalanır.



Şekil 4.57. MTiO₂, porsuz anataz TiO₂, TiO₂, TiO₂-TA'nın TGA eğrileri

4.4.2.8. XRD analizi

Şekil 4.58.A. a eğrisinde, tüm XRD pikleri, rutil izleri olmayan saf TiO₂ fazına karşılık gelir (ICDS: 98-015-4601). Anataz TiO₂, daha kararlı olması nedeniyle PEK sistemlerinde rutil formdan üstündür [175]. Au NP kaplanmasıyla, yeni görülen kırınım pikleri kristalin Au NP'ye karşılık gelir (ICDD: 04-0784) (b eğrisi). Burada, yüzey merkezli kübik altın yapının $2\theta = 38.09^\circ$, 45° , 65° ve 78° 'deki pikleri sırasıyla {111}, {200}, {220} ve {311} yüzeylerine karşılık gelir. Ayrıca, hegzagonal kristal yapılu MoS₂'ün kristal düzlemlerinin oluşumunu doğrulayan birkaç kırınım pikleri gözlemlendi (ICDD: 00-006-0097) (c eğrisi). Tam kompozitin kaplandığı ITO elektrotunun XRD spektrumu TiO₂, Au NP, MoS₂ ve ITO ile ilgili pikleri gösterdi (Şekil 4.58.B).

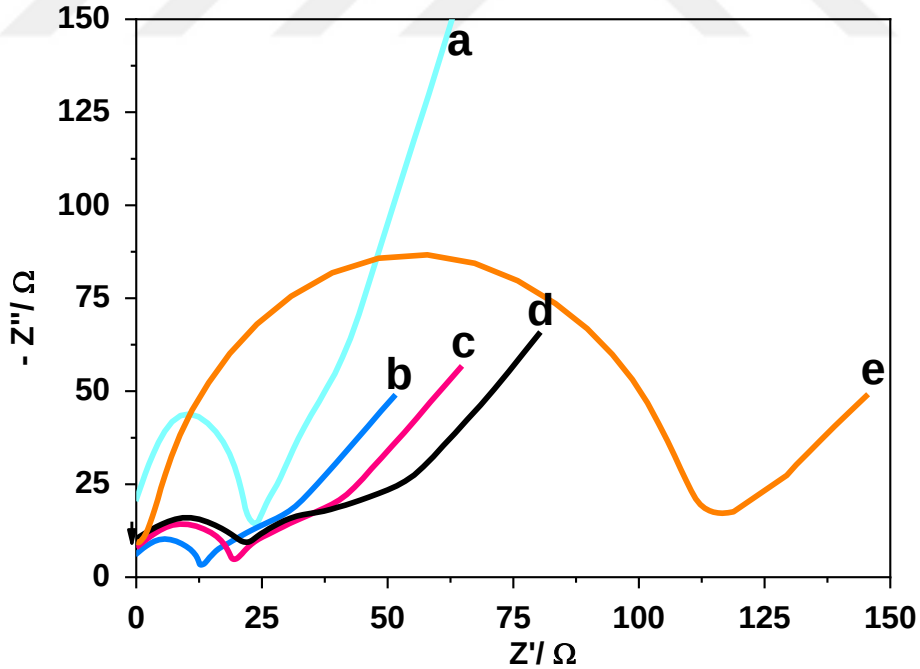


Şekil 4.58. MTiO₂, M TiO₂-Au NP ve MoS₂'ün XRD grafikleri (A) ve Fotoelektrotun XRD grafiği (B)

4.4.3. GOx immobilize edilmiş MTiO₂-Au NP-MoS₂/ITO'nun elektrokimyasal özellikleri

4.4.3.1. EIS ölçümleri

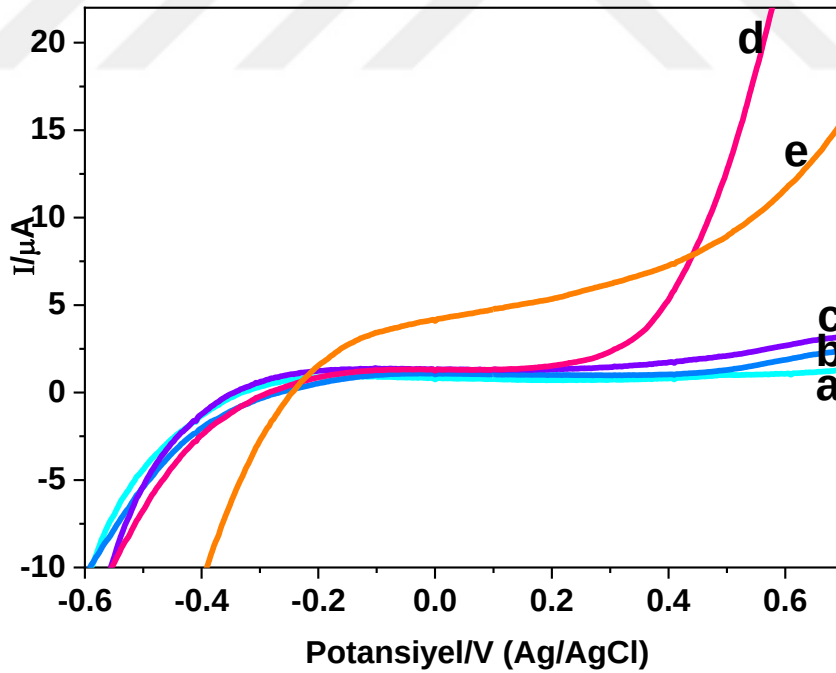
Işık altında 0,1 M pH 7,4 FT'de PEK elektrotlarının arayüz özelliklerini araştırmak için EIS çalışmaları yapıldı. ITO'da $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ çiftinin Nyquist grafiği (Şekil 4.59. a eğrisi) (24 Ω), ITO/MTiO₂ elektroduna göre (13 Ω) daha yüksek bir Ret gösterdi (b eğrisi)). Bunun nedeni, negatif yüklü $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ transferini destekleyen pozitif yüklü TiO₂ kaplamasından dolayıdır. ITO/MTiO₂-Au NP elektrotunda Ret değeri, negatif yüklü sitrat ile stabilize edilmiş Au NP kaplanmasından dolayı 19 Ω 'a yükselmiştir (c eğrisi). ITO/MTiO₂-Au NP-MoS₂ elektrotları, MoS₂ nanotabakalarının yoğun negatif yükü nedeniyle ITO/MTiO₂-Au NP'den biraz daha büyük bir Ret değeri (22 Ω) gösterdi (d eğrisi). Son olarak, ITO/MTiO₂-Au NP-MoS₂-GOx elektrodu, GOx'in yalıtkanlığından dolayı Ret değerinde (116 Ω) önemli bir artış gösterdi (e eğrisi).



Şekil 4.59. Art arda materyaller kaplı elektrotların Nyquist eğrileri

4.4.3.2. LSV ölçümleri

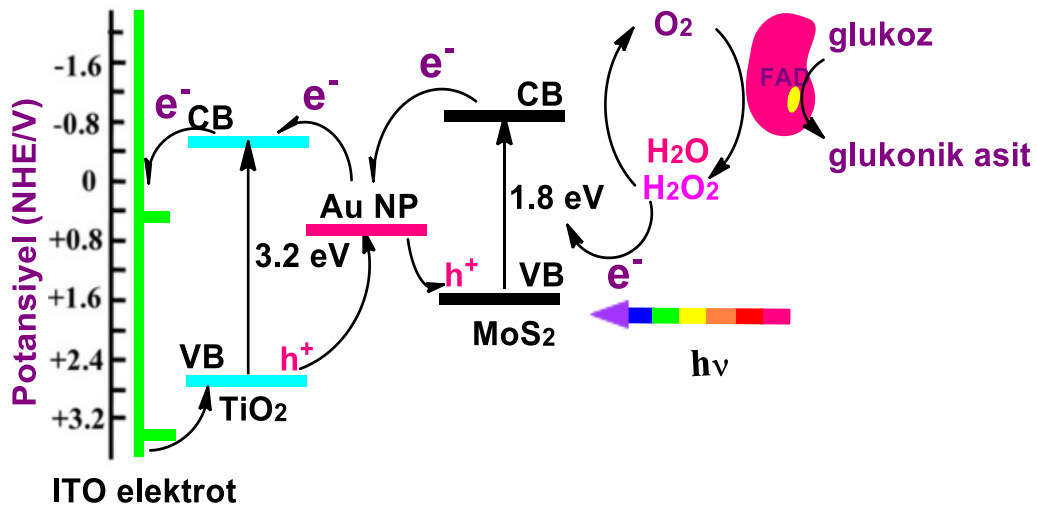
Maksimum enzim aktivitesinde çalışma için optimum potansiyel, LSV ile belirlendi. Şekil 4.60., 0,25 mM glukoz içeren oksijenli pH: 7,4 FT'de, 0,01 V/s tarama hızıyla elde edilen doğrusal süpürme voltamogramlarını gösterir. Fotoakım, 0-0,2 V'ta ITO, ITO/MTiO₂ (glukozlu veya glukozsuz) ve ITO/MTiO₂-Au NP elektrotları için düşük yanıtla sabit kaldı (Şekil 4.60. a, b, c ve d), bu da H₂O₂ oksidasyonunun olmadığını doğrular. Düşük akım muhtemelen kısmen doğrudan glukoz oksidasyonundan kaynaklanmaktadır çünkü glukoz ve glukoz içermeyen çözeltilerde ITO/MTiO₂ elektrodunda bir akım farkı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, ITO/MTiO₂-Au NP-MoS₂-GOx elektrodu için önemli bir fotoakım üretimi gözlemlendi (Şekil 4.60. e). Akım, 0-0,4 V potansiyel aralığında artma gözlemlendi. Bu nedenle, girişime neden olan reaktif oksidasyonu da göz önünde bulundurularak sonraki çalışmalarda optimum potansiyel 0,2 V seçilmiştir. Au NP oksidasyonu nedeniyle 0,4 V'tan sonra artan potansiyel ile akım da artmıştır [45].



Şekil 4.60. ITO, ITO/MTiO₂ (glukozsuz), ITO/MTiO₂, ITO/MTiO₂-Au NP, ITO/MTiO₂-Au NP-MoS₂-GOx'in LSV eğrileri

4.4.3.3. Fotoakım ölçümü

VB ve CB'leri uygun pozisyona sahip dar ve geniş bant aralıklı yarı iletkenler içeren hibrit malzemeler, PEK sistemlerde hızlı elektron transferini sağlar ve fotojenere yük ayrımını kolaylaştırır (Şekil 4.61.). Saf TiO_2 , geniş bant aralığına sahip bir yarı iletkenidir ($\sim 3,22$ eV). TiO_2 'i Au NP ve MoS_2 ile birleştirerek, fotojenere elektronlar ve yük ayrımı artırılır, bu da fotoakım verimliliğini önemli ölçüde artıracaktır. Görünür ışık altında, fotojenere yük çiftleri MoS_2 'de üretilir ve ardından fotojenere elektronlar MoS_2 'deki CB'den Au NP'ye ve ardından TiO_2 'deki CB'ye hızla geçer. MoS_2 'deki CB'nin potansiyeli (NHE'ye göre -0,8 V) Au NP'nin Fermi seviyesindeki yüksek enerji seviyesinden (NHE'e göre 0,6 V) daha yüksek olduğu için bu eşzamanlı yük ayrımı için termodinamik olarak elverişlidir. Au NP'nin yüksek enerji seviyesindeki ışıkla uyarılan elektronlar daha sonra sıcak elektron transferi yoluyla TiO_2 'nin CB seviyesine aktarılır [176]. Bu sırada, TiO_2 'nin VB'sindeki elektron boşlukları Au NP'ye ve ardından MoS_2 'ün VB'sine geçer. Enzimatik reaksiyondan salınan H_2O_2 , PEK sistemindeki fotojenere deliklerin verimli bir şekilde yüksüzleşmesi için bir elektron vericisi olarak kullanılır. Bu durum, fotojenere yük ayrışmasını iyileştirir ve Au NP, fotojenere yüklerin rekombinasyonunu geciktirerek, fotoakımı iyileştirir [46].



Şekil 4.61. Glukozun PEK ölçüm mekanizması[62]

4.4.3.4. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü

Fotoakım ölçümleri 0,25 mM glukoz çözeltisinde alındı. Şekil 4.62. a eğrisinden görülebileceği gibi, yalın ITO elektrodu, görünür ışık altında neredeyse hiç fotoakım yanıtı göstermedi. MTiO₂ ile modifikasyon üzerine, fotoakım tepkisi 1,4 µA'e yükseldi, bu da TiO₂'in düşük görünür ışık absorpsiyonundan kaynaklanır (b eğrisi). TiO₂, görünür bölgede 0,005'e kadar foton-akım verimliliğine sahiptir. MTiO₂-Au NP modifiye ITO elektrodunda 2,03 µA'lık bir fotoakım ölçüldü (c eğrisi). Burada Au NP, görünür ışık altında Au NP'den TiO₂'e güçlü lokalize yüzey plazmon rezonansından kaynaklanan sıcak elektron transferiyle veya arayüzde Schottky bariyeri yoluyla rekombinasyonu azaltır ve fotoakım artışına yol açar. MTiO₂-Au NP-MoS₂ kaplı ITO elektrodunda, MoS₂'ün üstün ışık absorpsiyonu ve yük aktarımı sayesinde 3,51 µA'lık bir fotoakım gözlemlendi (d eğrisi). Adsorpsiyon yoluyla immobilize edilmiş GOx fotoelektrotlar, 4,03 µA'lık bir fotoakım gösterdi (e eğrisi). Son olarak, kovalent olarak immobilize edilmiş GOx içeren fotoelektrot, enzimatik reaksiyondan elektron donörü H₂O₂ salınımı nedeniyle 5,1 µA'lık değerinde bir fotoakım gösterdi (f eğrisi). Işığın kapatıldıktan sonra, fotoakımın başlangıç değerine doğru ani bir düşüş gözlemlendi. Literatürde, PEK kanamisin tespiti için 0,6 V'ta bir ITO elektrodu üzerine 3 boyutlu TiO₂-MoS₂-altın nanopartikülleri kompoziti kaplanarak daha büyük bir fotoakım bulundu [65]. Bu sonuç, ilgili çalışmada nanokompozitin en dış katmanını oluşturan Au NP'nin daha verimli görünür ışık absorpsiyonunun bir sonucu olabilir. Çalışmamızda Au NP, fotojenere elektron transferini geliştirmek için TiO₂ ve MoS₂ arasında kaplandı ve kompozit ilk kez PEK glukoz tespiti için kullanıldı. Aynı grup tarafından tetrasiklinin elektrokimyasal tespiti için de benzer kompozit kullanıldı [70].

4.4.4. GOx immobilize edilmiş MTiO₂-Au NP-MoS₂/ITO'nun biyosensör performansı

4.4.4.1. PEK glukoz ölçümü

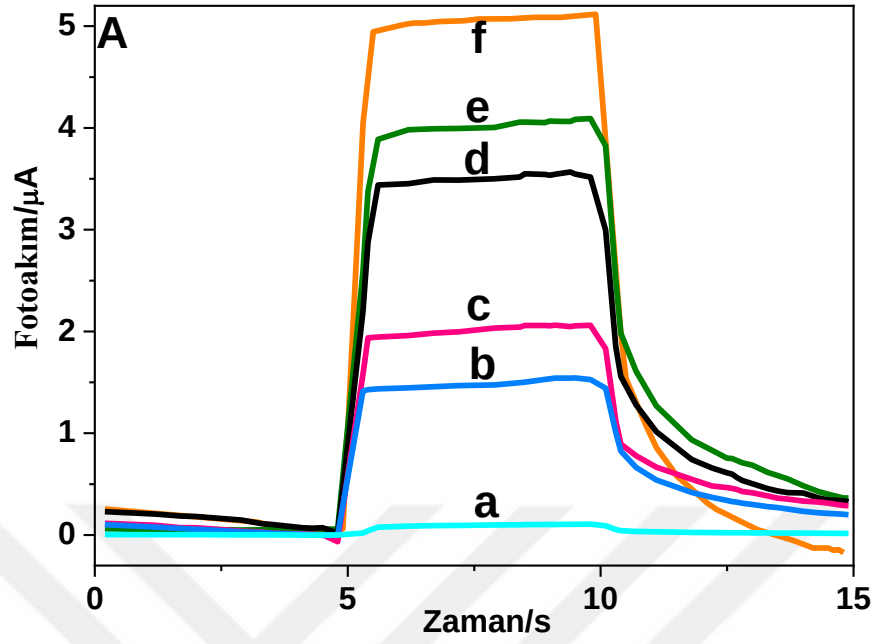
Enzim elektrotu kullanılarak, zamana bağlı PEK fotoakım (i-t) ölçümleri, farklı glukoz konsantrasyonları içeren oksijenli 0,1 M FT (pH 7,4) içinde alınmıştır. Fotoakımlar,

biyosensörün yanıtının sabitlendiği ölçüm başladıktan 30 saniye sonra belirlendi. GOx, H₂O₂ üreterek glukozun elektro-oksidasyonunu katalize edebilir. Görünür ışık altında MoS₂'de oluşan elektron boşlukları H₂O₂ tarafından yüksüzleşir ve oksijen üretir. PEK proste, O₂ molekülleri, FAD ile nanokompozit yüzey arasında verimli bir elektron iletme aracı görevi görür fotoakımı güçlendirir. GOx'in aktif bölgesindeki FAD redoks grubu, indirgenmiş forma (FADH₂) dönerek çözelti içindeki glukozu oksitler. O₂, H₂O₂'e indirgenerek FAD'yi yeniden oluşturur [70, 177]. Pt karşı elektrotta, fotojenere elektronlar H₂ üreterek suyu indirger. Glukoz ölçümü Şekil 4.63.'de gösterildi. Fotoakım, sabitlenmeden önce belirli bir aralıkta artan glukoz konsantrasyonu ile doğrusal bir artış gösterdi. Fotoakım yanıtı-glukoz konsantrasyonu grafiği, bir Michaelis-Menten kinetiği gösterdi (Şekil 4.64.A) ve kalibrasyon grafiğinin doğrusal kısmına göre (Şekil 4.64.B), regresyon denklemi şu şekilde ifade edilir $I \text{ (nA)} = 107,72C_{\text{glukoz}} \text{ (mM)} + 486,38$ ($R^2 = 0,990$) ($n = 3$). Biyosensör, 0,004-1,75 mM konsantrasyon aralığında 4,42 $\mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ hassaslıkla doğrusal bir yanıt gösterdi. (LOD), 1,2 μM olarak tahmin edilmiştir. LOQ ise 4 μM olarak bulundu.

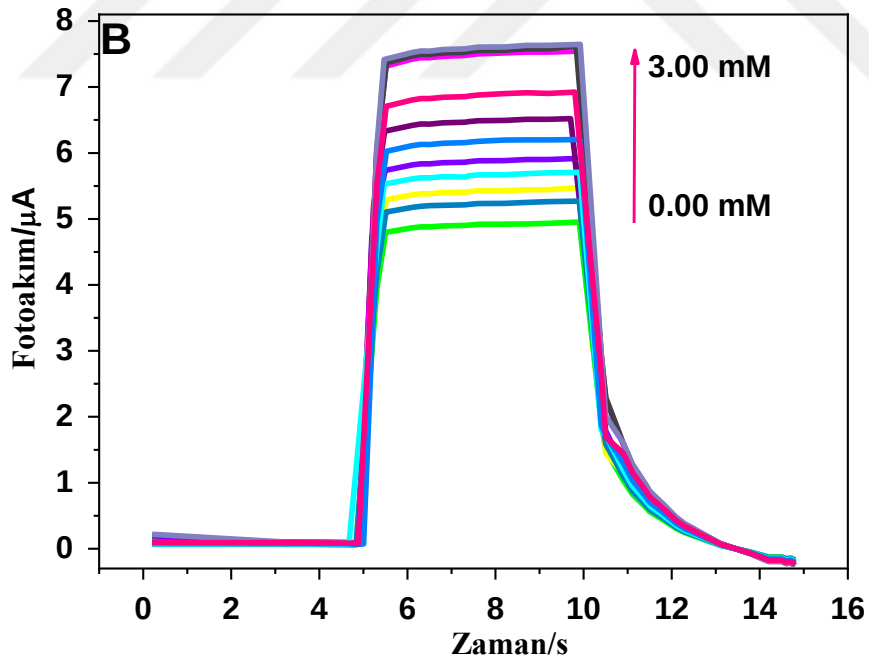
Enzim kinetiği çalışmalarına göre, PEK biyosensör üzerindeki serbest ve immobilize edilen GOx'in Michaelis-Menten sabitleri sırasıyla 4,10 mM ve 4,71 mM olarak bulundu. Bu küçük fark, immobilizasyondan sonra enzim yapısının önemli ölçüde korunduğunu doğruladı (Şekil 4.65.A ve B).

4.4.4.2. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı

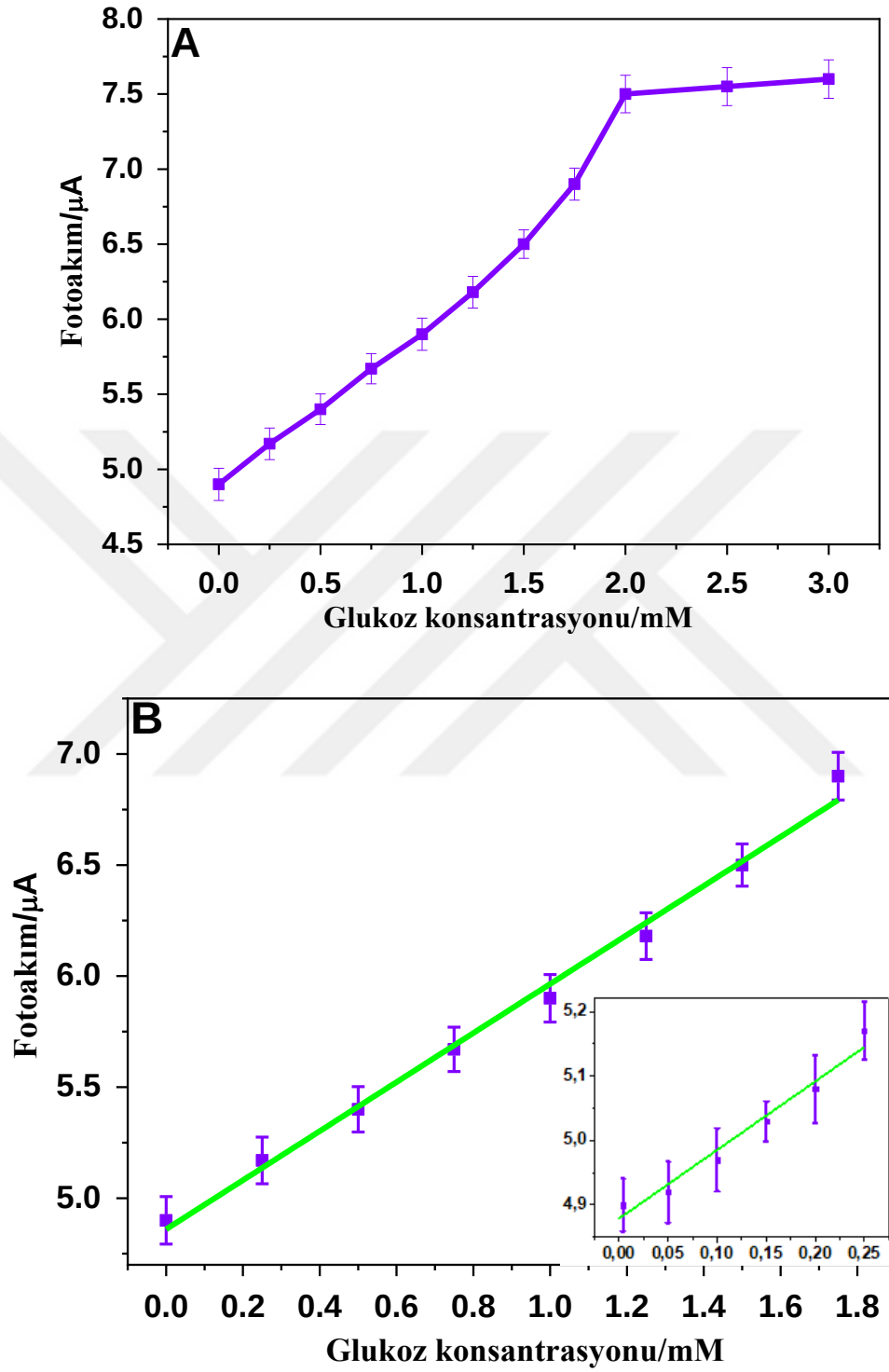
PEK biyosensörün tekrarlanabilirliği, tekrar üretilebilirliği ve kararlılığı 0,25 mM glukoz içeren FT'de (0,1 M, pH 7,4) belirlendi. Aynı koşullar altında bağımsız olarak hazırlanan beş biyosensör için fotoakım yanıtının RSD değeri %4,9 olarak bulundu (Şekil 4.66.A). Biyosensör, 6 hafta boyunca bir buzdolabında 4 °C'de saklandı ve fotoakım yanıtı, ilk yanıtının %92'sini korudu (Şekil 4.66.B). Şekil 4.67.'da gösterildiği gibi fotoakım oldukça karardır ve optimal koşullar altında görünür ışık altında, 5 açma-kapama döngüsünden sonra fotoakım yanıtı %1,7'lik RSD ile neredeyse sabit kaldı.



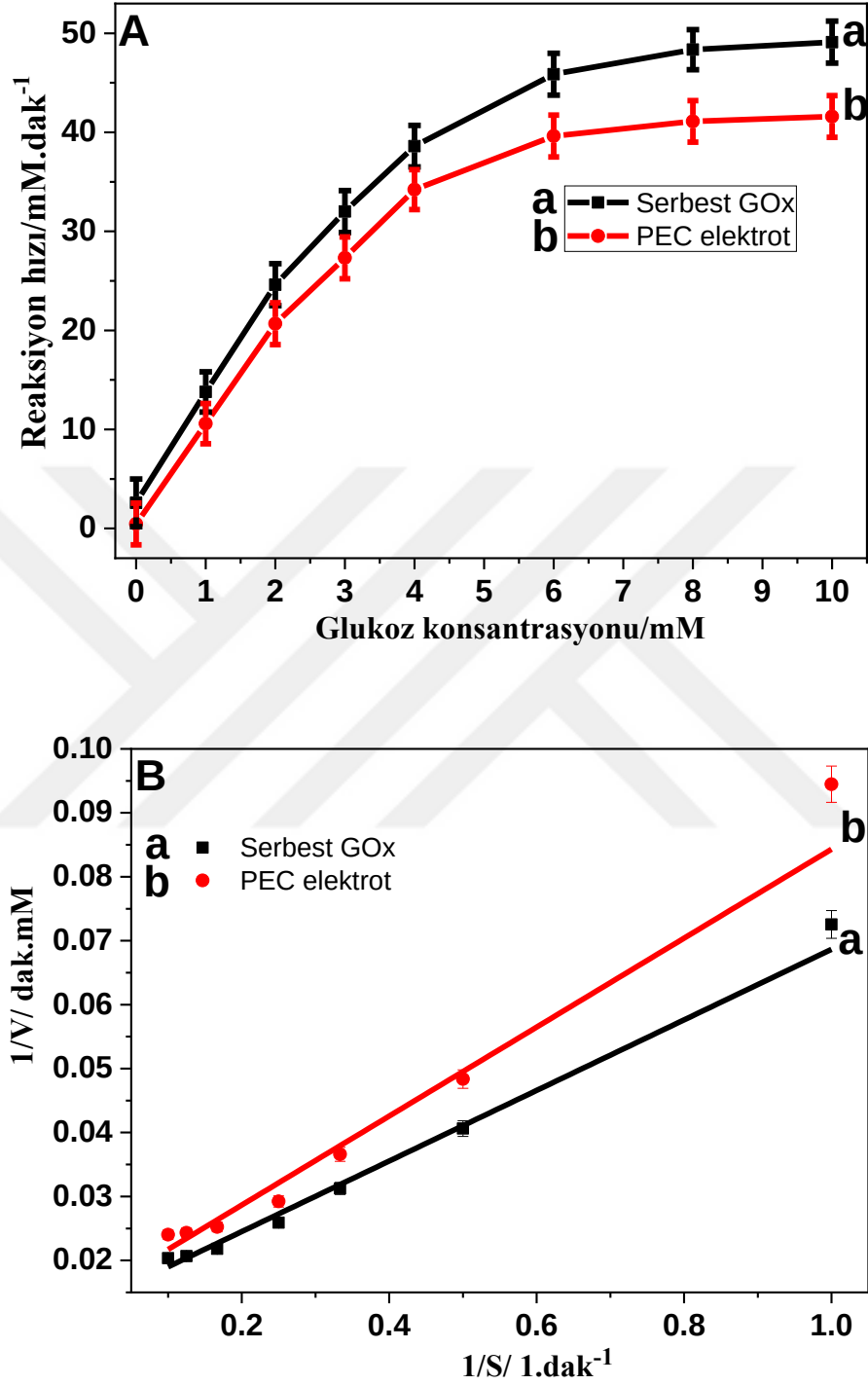
Şekil 4.62. ITO, ITO/MTiO₂, ITO/MTiO₂-Au NP, ITO/MTiO₂-Au NP-MoS₂, ITO/MTiO₂-Au NP-MoS₂-adsorbe GOx, ITO/MTiO₂-Au NP-MoS₂-kovalent bağlı GOx'in fotoakım üretimi



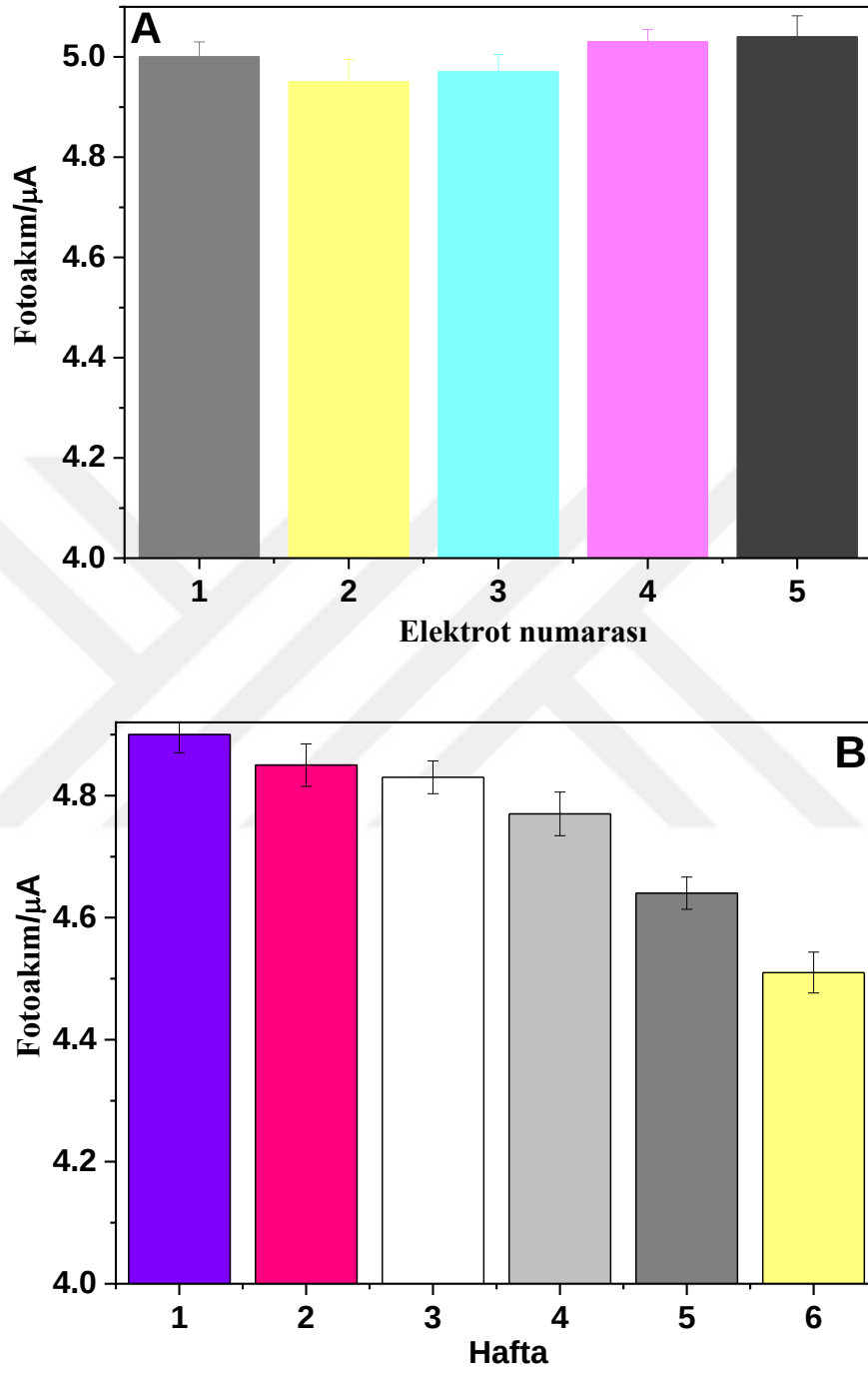
Şekil 4.63. Glukoz ölçümleri



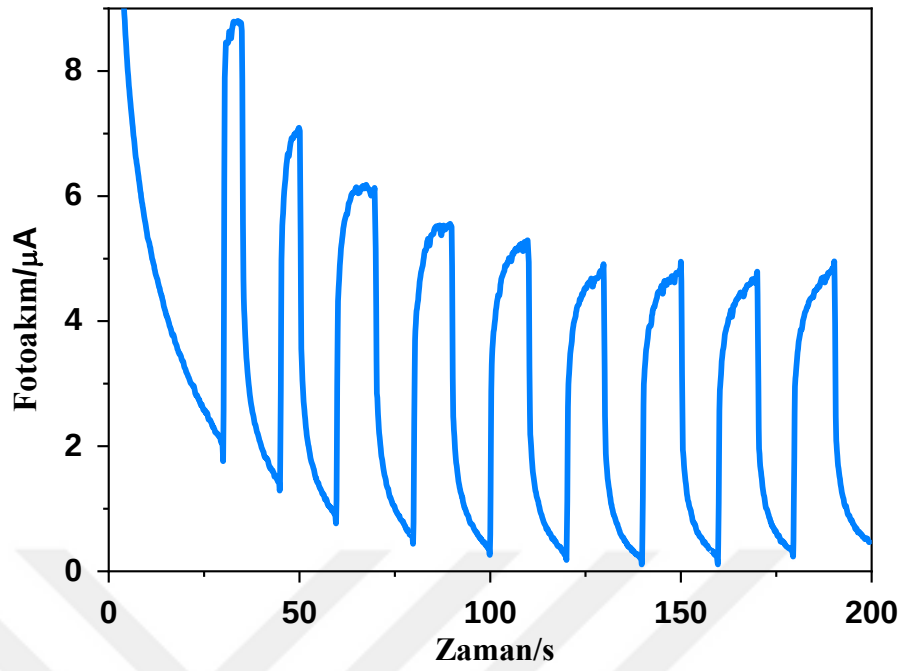
Şekil 4.64. Fotoakım-glukoz konsantrasyonu grafiği (A) ve Grafiğin doğrusal kısmı (iç şekil: 0-0,25 mM glukoz aralığında ölçüm) (B)



Şekil 4.65. Serbest GOx ve immobilize GOx'ın Michaelis-Menten grafikleri (A) ve Serbest GOx ve immobilize GOx'ın Lineweaver-Burk grafikleri (B)



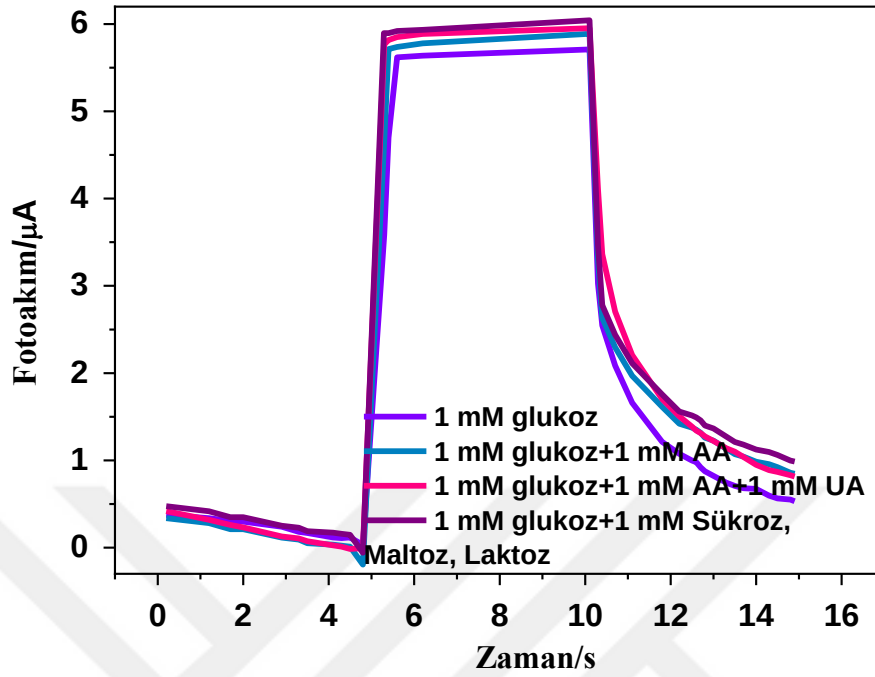
Şekil 4.66. Fotoelektrotun tekrar üretilebilirliği (A) ve Depolama kararlılığı (B)



Şekil 4.67. Fotoakım kararlılığı

4.4.4.3. Girişim etkisi

Şekil 4.68.'de, girişim ölçümü, 1 mM glukoz varlığında fotoakım değerleri ölçülerek optimal koşullar altında gerçekleştirildi. 0,1 mM AA, UA, sükroz, maltoz, laktozun glukoz çözeltisine eklenmesi, gözlenebilir hiçbir fotoakım değişikliğine yol açmadı. Elektrolit çözeltisine girişim yapan tüm maddelerin eklenmesi üzerine fotoakımın değişimi %3,1'lik bir RSD'ye karşılık geldi.



Şekil 4.68. Girişim etkisi

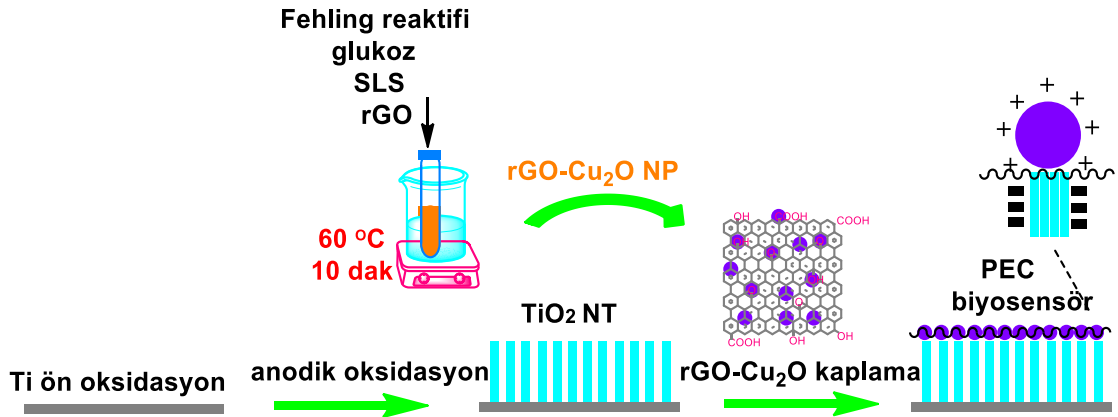
4.4.4.4. Gerçek numune çalışması

Üretilen PEK biyosensörün klinik analizde pratik uygulamasını araştırmak için elektrot, deneyden önce FT ile 2 kez seyreltme dışında herhangi bir numune ön işlemi olmaksızın insan serum numunelerindeki glukozu saptamak için kullanıldı. Taze insan serum numunesi ayrıca fotometrik kitlerle analiz edildi. Geri kazanım testleri, serum çözeltisine 0,2 mM glukoz çözeltisi alikotları eklenerek gerçekleştirildi. Glukoz miktarı %93,9 geri kazanım değeri ile 4,4 mM olarak belirlendi. Sonuçlar, serum numunelerinde glukoz tespiti için tatmin edici bir doğruluk sağladı ve bu da yapılan biyosensörün pratik uygulanabilirliğini doğruladı.

4.5. iGO-Cu₂O-TNT/Ti

4.5.1. iGO-Cu₂O-TNT/Ti'nin hazırlanması

Elektrot hazırlığı Şekil 4.69.'da gösterildi. TNT'ler geniş bant aralıklı yarı iletken olarak kullanıldı. TiO₂, geniş yüzey alanı ve düzgün 1 boyutlu yük aktarımı sayesinde nanotüp morfolojisinde sentezlendi. Daha sonra, iGO-Cu₂O NP'leri, elektrostatik etkileşimlerle TNT'lerin üzerine kaplandı. iGO, fotojenere elektron toplamada çok önemli bir rol oynar ve Cu₂O NP dezorpsiyonunu nanopartikülleri yüzeyinde toplayarak önler. Burada, Cu₂O NP konsantrasyonu, indirgeyici glukoz miktarı ile doğru orantılıdır ve bu bulguyu kullanarak, PEK sistemi, belirli bir glukoz konsantrasyonu aralığında artan Cu₂O NP konsantrasyonu ile artan bir fotoakım tepkisi verebilir. Glukoz, zayıf bir indirgeyici reaktif olması nedeniyle Cu metal oluşumunu önler ve reaksiyon hızını kontrol eder. Cu (II) tartrat kompleksinin glukoz ile Cu⁺'ya indirgenmesini, Cu⁺ ile OH⁻ reaksiyonu üzerine CuOH oluşumu izler. Son olarak CuOH, su bırakarak Cu₂O'e dönüşür [178].

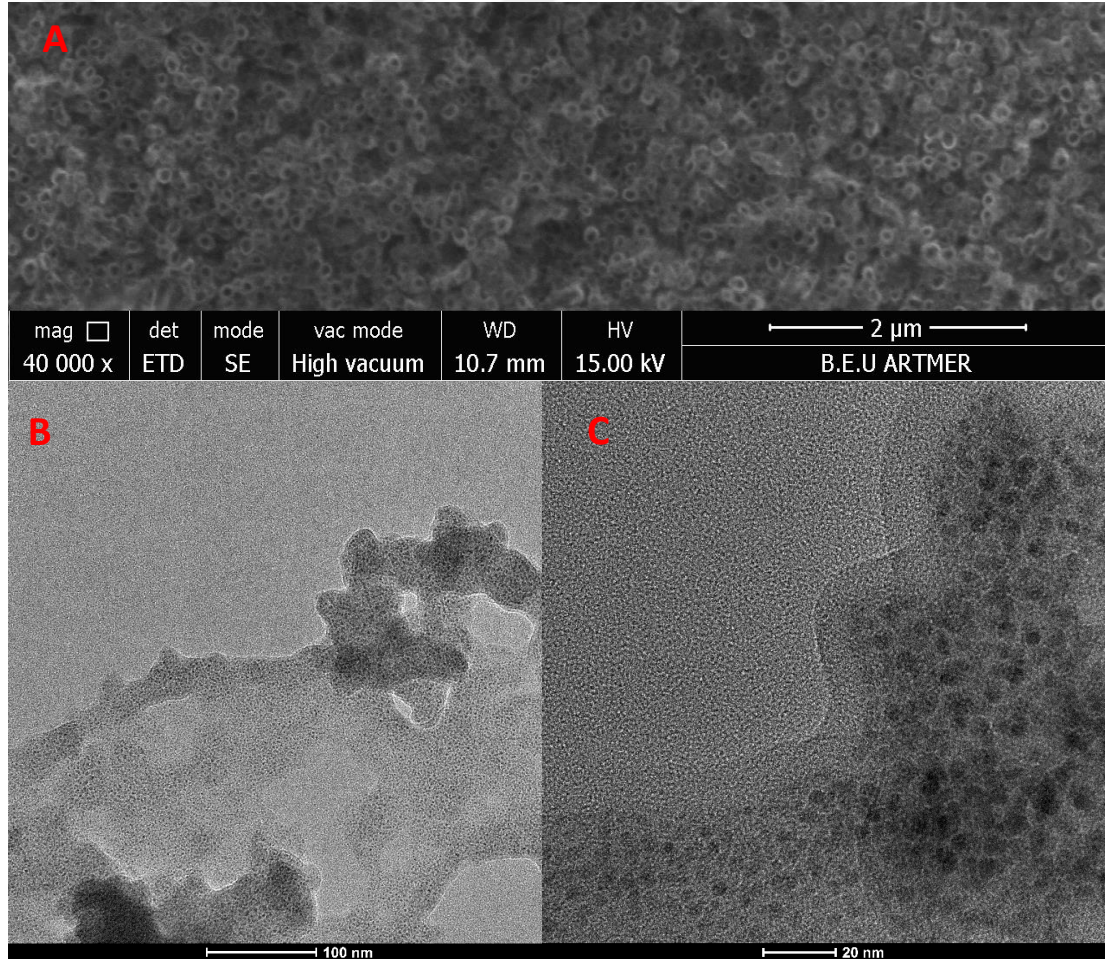


Şekil 4.69. PEK enzim esaslı olmayan glukoz sensörünün yapımı[41]

4.5.2. iGO-Cu₂O-TNT/Ti'nin karakterizasyonu

4.5.2.1. FE-SEM analizi

Şekil 4.70.'de TiO₂'nin FE-SEM görüntüsü, geniş alanlarda ~100 nm çapa sahip mezogözenekli NT'lerin homojen yapısını ortaya çıkardı; bu, iGO tabakalarıyla birlikte Cu₂O NP'lerin bağlanması için faydalıdır. Şekil 4.70.B ve C'de görülebileceği gibi, yöntem, ortalama çapı 6 nm olan iGO nanosheets üzerinde iyi dağılmış ve düzgün Cu₂O NP'lerin oluşumuna yol açtı. Dalgalı ve buruşuk iGO, büyük miktarda nanopartikül birikimi için uygun materyaldir. iGO, Cu₂O NP'leri yüzeyine kolayca bağlayabilir ve bu da verimli bir PEK biyosensörünün oluşmasını sağlar.



Şekil 4.70. Ti folyo üstünde TNT'lerin FE-SEM görüntüsü (A), iGO-Cu₂O NP'lerin TEM görüntüsü (B-C)

4.5.2.2. UV-vis spektrumları

Cu₂O NP'lerin UV-vis spektrumu görünür bölgede iki bant gösterdi ve görünür ışık spektrumu boyunca absorpsiyonun yüksek olduğu bulundu (Şekil 4.71.). Ayrıca iGO-Cu₂O NP'lerin spektrumunda 230 nm'nin altındaki yoğun absorpsiyona göre iGO'nun $\pi-\pi^*$ geçişi gözlenmiş ve iGO'ya göre kırmızıya kayan 290 nm'de $n-\pi^*$ geçişi gözlenmiştir [45]. Ayrıca, Cu₂O NP'lerin görünür ışık absorpsiyonu, iGO'nun şeffaflığı nedeniyle iGO-Cu₂O NP materyalinde neredeyse değişmeden kaldı.

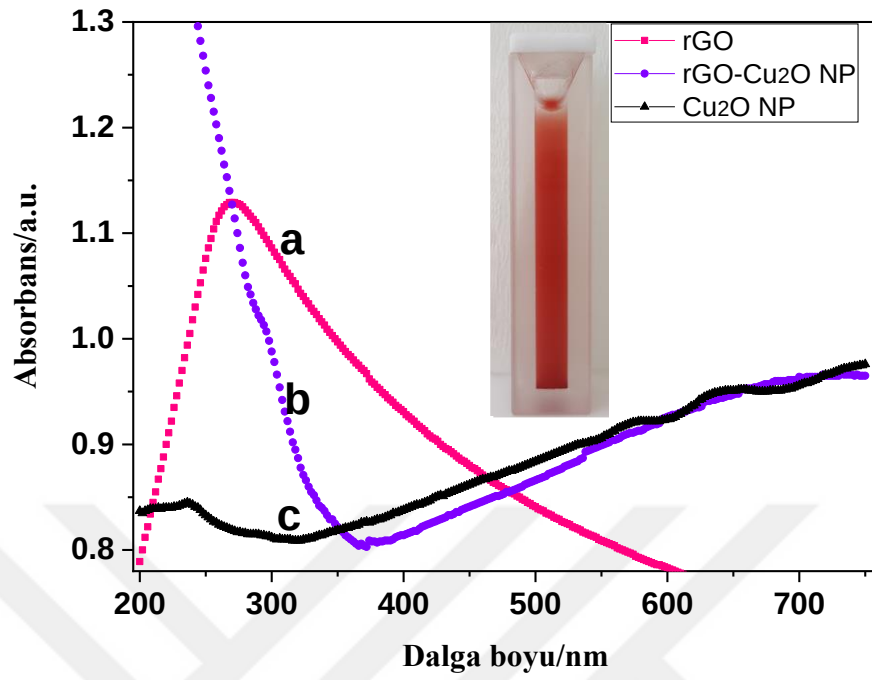
4.5.2.3. Bant aralığı enerjisi

Elde edilen TNT'lerin ve Cu₂O NP'lerin optik bant boşlukları Tauc formülüne göre (Denklem 4.9.) hesaplanmıştır [171].

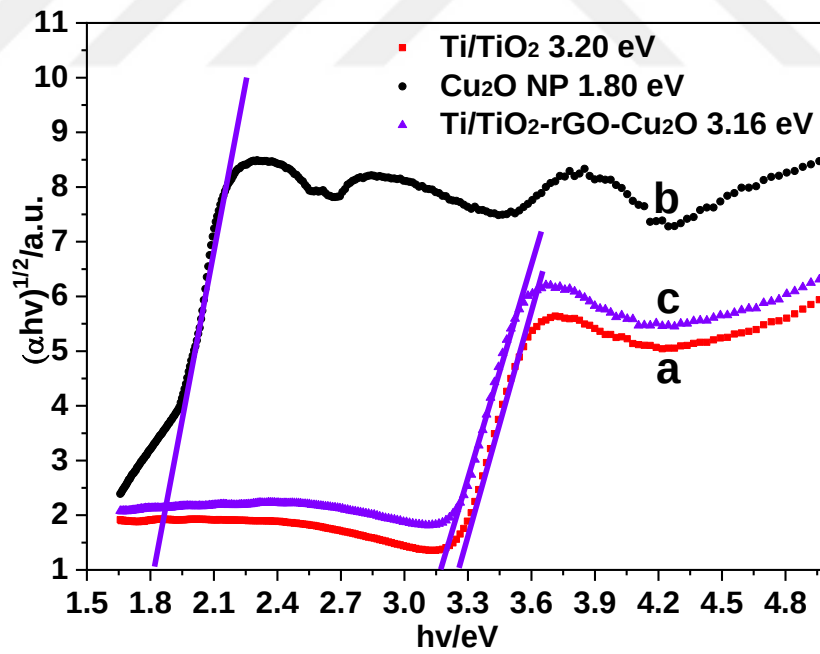
Optik bant aralığı değerleri, Şekil 2B'de gösterildiği gibi $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı doğrusal kısmı ekstrapole edilerek hesaplandı ve TNT'ler ve Cu₂O NP'ler için bant boşlukları sırasıyla $E_g = 3,2$ eV ve $E_g = 1,8$ eV olarak bulundu (Şekil 4.72.). Cu₂O NP'lerin görünür bölgede bir bant boşluğu vardır ve bu malzemelerin kombinasyonu, görünür ışık aydınlatması altındaki diğer PEK uygulamaları için faydalı olabilir. iGO-Cu₂O NP kaplaması, PEK enzimatik olmayan glukoz sensöründe görünür ışık absorpsiyonunda ki artışla birlikte, elektrotun bant aralığını 3,16 eV yaptı.

4.5.2.4. Zeta potansiyeli

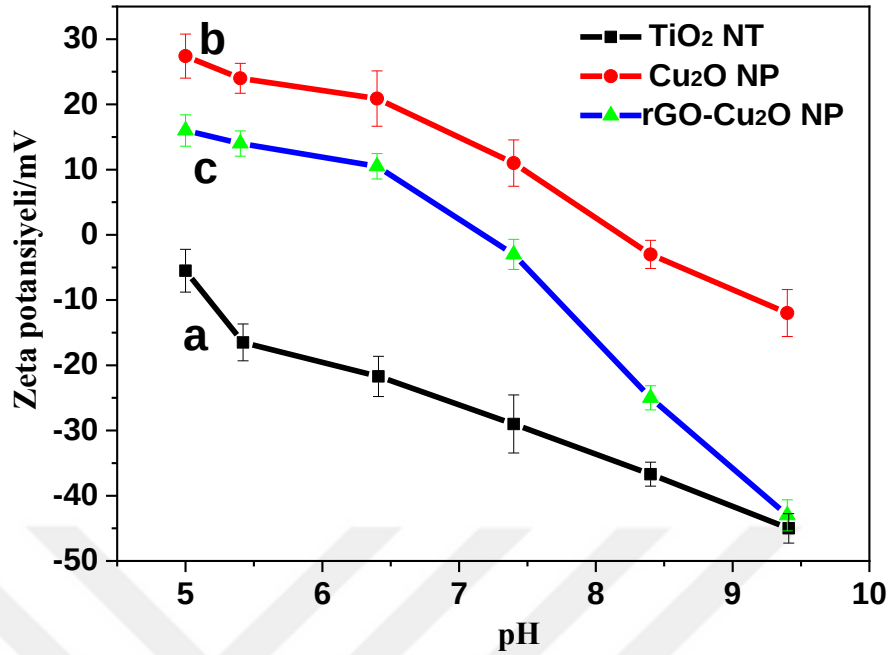
Zeta potansiyeli ölçümleri, TNT/Cu₂O NP etkileşimini açıklamak için pH 5-9,5 aralığında gerçekleştirildi. TNT'lerin zeta potansiyel eğrisi, çalışma pH aralığı boyunca negatif yüklü bir yüzey gösterdi (Şekil 4.73., a eğrisi). Şekil 4.73., b ve c eğrileri'nde görülebileceği gibi, Cu₂O NP'ler ve iGO-Cu₂O NP'ler, TNT'ler ve iGO-Cu₂O NP'ler arasındaki elektrostatik etkileşimleri doğrulayabilen pH 7,0'de pozitif yüklü yüzey gösterdi. Elektrostatik etkileşim, iGO tabakalarının NT'lere kompakt bir şekilde sabitlenmesini sağlar ve Cu₂O/TiO₂ p-n heteroeklemin oluşmasına yol açar.



Şekil 4.71. iGO, iGO-Cu₂O NP ve Cu₂O NP'lerin UV-vis spektrumları (iç şekil: Cu₂O süspansiyonunun fotoğrafı)



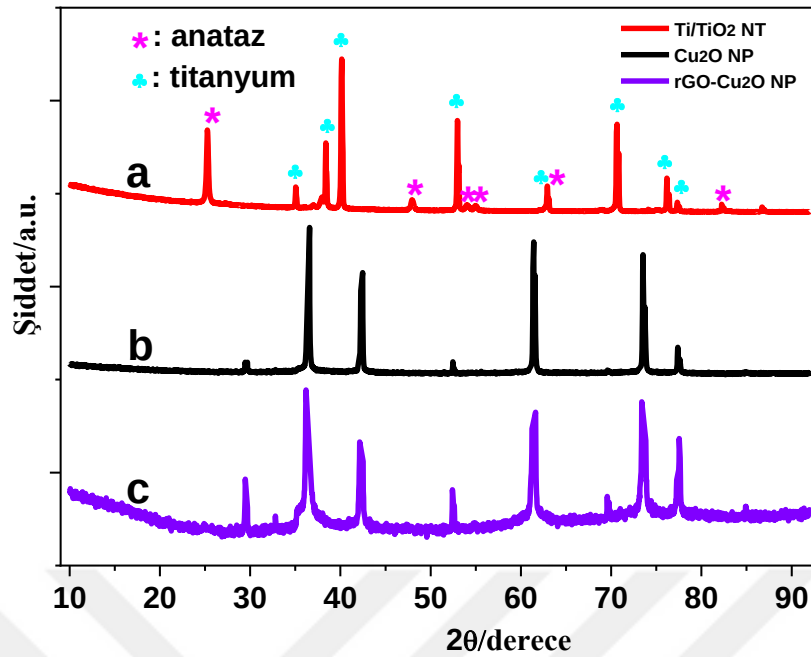
Şekil 4.72. Ti/TiO₂, Cu₂O, Ti/TiO₂-iGO-Cu₂O NP'lerin Kubelka-Munk grafikleri



Şekil 4.73. Şekil. TNT, Cu₂O, iGO-Cu₂O NP'lerin Zeta potansiyeli ölçümleri

4.5.2.5. XRD analizi

Şekil 4.74. a eğrisindeki XRD grafiği metalik Ti pikleri ile TiO₂'in saf anataz fazına (ICDS: 98-015-4601) indekslenbilir. Yoğun TiO₂ zirvesi $2\theta = 25,26^\circ$ 'de gözlenir, bu da (101) düzlemine karşılık gelir. Ayrıca, $47,98^\circ$, $53,84^\circ$, $54,88^\circ$ ve $62,72^\circ$ 'deki diğer pikler sırasıyla anatazın (200), (105), (211) ve (204) düzlemlerine endekslenbilir. Şekil 1.5.6., b eğrisi'nde, tüm kırınım pikleri, metalik bakır gibi bir safsızlığın herhangi bir yansıması olmaksızın kübik kristal Cu₂O (ICDS: 98-003-1057) ile eşleşir, bu da saf bakır oksidin sert olmayan koşullar altında başarıyla elde edildiğini kanıtlar. Cu₂O'nin yoğun piki (111) düzlemine göre $2\theta = 36,58^\circ$ 'de gözlemlendi. Ayrıca, (110), (200), (211), (220), (311) ve (222) düzlemleriyle eşleşen $2\theta = 29,70^\circ$, $42,49^\circ$, $52,60^\circ$, $61,60^\circ$, $73,75^\circ$ ve $77,79^\circ$ noktalarında gözlemlenen ve Cu₂O'e ait 6 pik daha gözlemlendi. iGO-Cu₂O, grafen tabakalarının varlığını doğrulayan $2\theta = 10^\circ$ 'de bir pik gösterdi. XRD bulguları verimli PEK sistemin üretimi için uygun olan kristalin malzemelerin sentezini doğruladı. Önceki çalışmamızda, amorf TiO₂'in bant aralığı, kristalin TiO₂'e göre daha büyük olarak bulundu (3,64 eV). Bu nedenle, görünür ışıkla çalışan PEK sistemleri için amorf malzemeler tercih edilmez.



Şekil 4.74. TNT, Cu₂O ve iGO-Cu₂O NP'lerin XRD grafikleri

4.5.3. iGO-Cu₂O-TNT/Ti'nin elektokimyasal özellikleri

4.5.3.1. Dalga boyuna karşı fotoakım ölçümleri

Gelen fotonun dalga boyuna göre fotoakım değişimi Şekil 4.75.'de gösterildi. Beklendiği gibi, UV bölgesinde Ti/TNTs elektrodu için artan bir fotoakım vardır ve TiO₂ (3,2 eV; 387 nm) bant aralığı ile tutarlıdır. Cu₂O NP kaplanmasıyla, maksimum fotoakım 650 nm civarında elde edildi ve bu bulgu, Cu₂O (1,8 eV; 688 nm) bant boşluğuyla uyum içindedir. Cu₂O NP'lere iGO ilavesi üzerine, görünür bölgedeki fotoakım bir dereceye kadar arttı, bu da görünür bölgedeki PEK performansındaki artışı doğruladı.

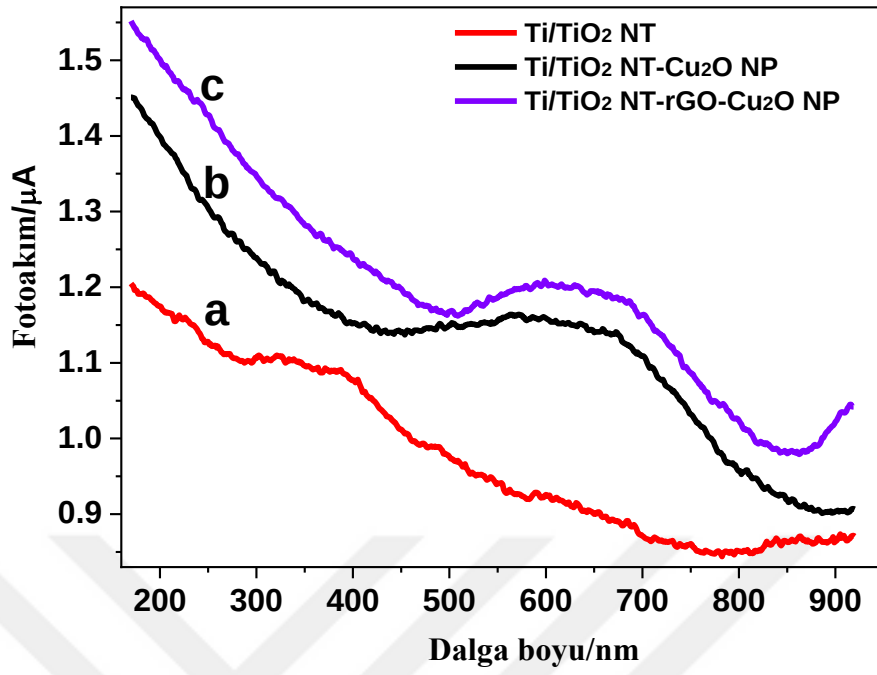
4.5.3.2. LSV ölçümleri

Uygulanan potansiyel, fotoakım yanıtını önemli ölçüde etkileyebilir ve Cu₂O-iGO-TNTs/Ti elektrodunun farklı potansiyeller altındaki fotoakım yanıtı Şekil 4.76.'da gösterildi. Anodik fotoakım, uygulanan potansiyel aralığında 0 V'tan 0,5 V'a doğru kademeli olarak artırıldı. Bununla birlikte, dış güç kaynağına gereksinim duymayan enzimless glukoz sensörü oluşturmak için çalışma potansiyeli olarak 0 V seçildi. Katodik

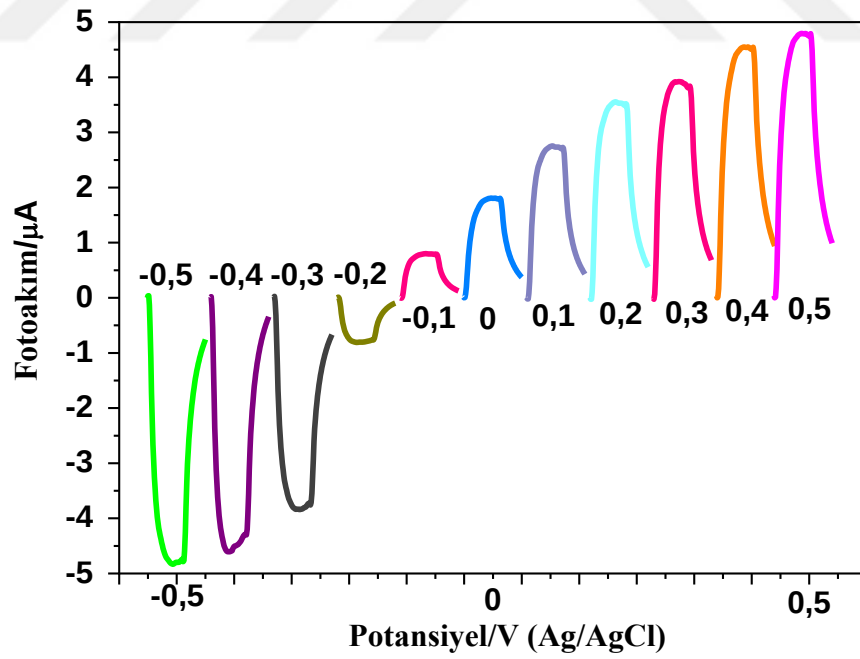
fotoakım ilk olarak -0,2 V'ta gözlemlendi ve şiddetli bir fotoakım artışı -0,3 V'ta ortaya çıktı. Bu nedenle, ikinci çalışma voltajı olarak -0,3 V seçilmiştir. Negatif potansiyellerde yüksek fotoakım üretimi, Cu₂O NP'lerin p-tipi yarı iletken davranışından kaynaklanır. P-tipi yarı iletkenler, fotokatot yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır ve PEK biyosensörü, -0,3 V'ta bir fotokatot olarak çalıştırıldı. Ayrıca, ışığı açıp kapattıktan sonra, fotoakımın hızlı yükselişi ve düşüşü, TNT'lerin sağlam anodik kaplaması sayesinde yarı iletken malzemeler arasında sağlanan iyi elektriksel temastan ve iGO'nun TNT'ler ile Cu₂O NP'ler arasında yakın teması sağlamasından kaynaklanabilir [26]. Bu da verimli yük toplanmasıyla fotoakımı artırır.

4.5.3.3. Fotoakım ölçümü

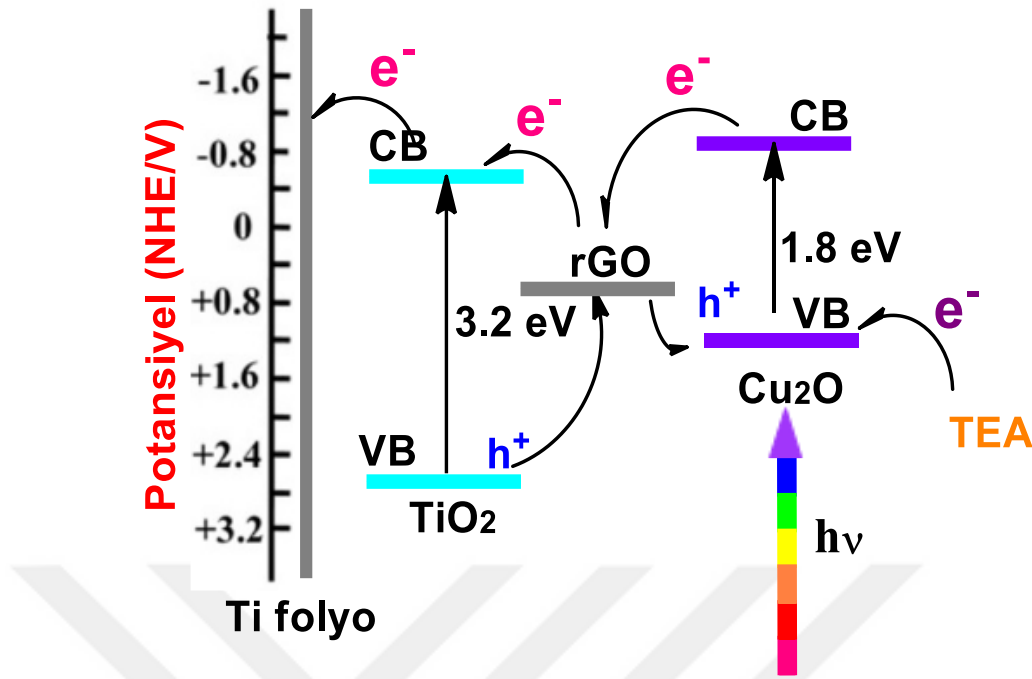
Cu₂O-TiO₂ heteroeklem oluşumu hakkında, Cu₂O-TiO₂ heteroeklemin yük ayırma verimliliğini artırarak fotoakım üretimini artırdığını doğrulayan bir çalışma yayımlanmıştır [90]. Varsayılan tip II (kademeli) p-n heteroeklem oluşumu Şekil 4.77'de gösterilmiştir. Cu₂O-TiO₂ nanokompozitinin arayüzündeki p-n heteroeklem oluşumu, Cu₂O ve TiO₂'in Fermi seviyelerinin dengesine yol açar ve bu fenomen bant konumlarını değiştirir [91]. Görünür ışık altında, nanokompozitin herbir bileşeninin eşzamanlı uyarılması, yarı iletkenlerin her birinde fotojenere yük çiftlerinin oluşumuna yol açar. Şekil 1.5.9.'da gösterildiği gibi, Cu₂O ve TiO₂'in bant yapıları, Cu₂O'nin CB'si TiO₂'inkinden daha yüksek olduğu, TiO₂'in VB'si Cu₂O'nunkinden daha düşük olduğu için birbirleriyle uyum sağlar [179]. Burada, yarı iletken sistem, fotojenere elektronların, Cu₂O'nin CB'sinden nispeten düşük enerjili Fermi enerjisinden dolayı iGO'ya ve ardından TiO₂'in iletkenlik bandına hızla enjekte edildiği bir "çift yük transfer mekanizmasına" sahiptir. Son olarak, elektronlar Ti folyosuna aktarılırken, TiO₂'in değerlik bandındaki elektron boşlukları iGO'ya ve ardından Cu₂O'nin VB'sine geçerek yük ayırma işlemi p-n heteroeklem boyunca etkin bir şekilde gerçekleşebilir. iGO ilave edildikten sonra fotoakım artışı, iGO tabakalarının fotojenere elektronları topladığı ve elektronların yük rekombinasyonunu engellediği söylenebilir [180]. Ayrıca, TNT'ler ile iGO arasındaki güçlü elektrostatik etkileşim, etkili bir yük transferine neden olur [181]. Burada TEA, elektron boşluklarını doldurmak için bir elektron vericisi olarak kullanıldı.



Şekil 4.75. Ti/TNT, Ti/TNT-Cu₂O NP ve Ti/TNT-iGO-Cu₂O NP'lerin fotoakım-ışık dalga boyu grafikleri



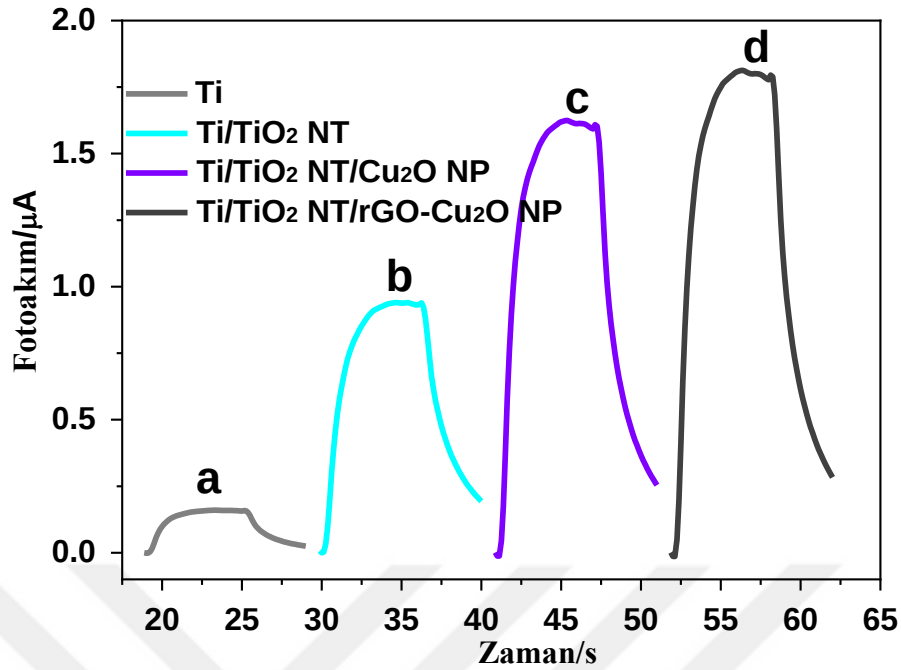
Şekil 4.76. Potansiyelin fotoakım üzerine etkisi



Şekil 4.77. PEK glukoz ölçüm mekanizması[41]

4.5.3.4. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü

Şekil 4.78., TEA içeren FT (pH 7,0)'deki elektrotların fotoakım oluşumlarını gösterir. Ti folyo, görünür ışık altında çok az fotoakım tepkisi verdi (Şekil 4.78. a çizgisi). TNTs kaplı elektrot, artan fotoakım üretimi gösterdi. TiO₂, UV ışıkla uyarılsa da, bir dereceye kadar görünür ışık absorbanlığı da gösterebilir (Şekil 4.78. b çizgisi). Sadece 20 mM glukoz indirgemesiyle oluşan Cu₂O NP'ler TNT'lere kaplandı ve fotojenere elektronların artması nedeniyle fotoakım daha da arttı (Şekil 4.78. c çizgisi). Ayrıca, p-n heteroeklemi verimli yük ayrımını sağlar ve Cu₂O NP'lerin güçlü görünür ışık adsorpsiyonu uyarılan elektron sayısını artırır. En yüksek fotoakım, Cu₂O süspansiyonuna iGO ilavesi durumunda gözlemlendi (Şekil 4.78. d çizgisi). Bu bulgu, iGO'nun Cu₂O NP'lerden fotojenere elektronları toplayarak rekombinasyonu azaltabileceği gerçeğine bağlanabilir. Burada, Cu₂O NP'ler hem iGO hem de TNT'lerle temas kurabilir ve bu fenomen, Cu₂O ve TiO₂ arasında p-n heteroeklem oluşumunun ve iGO'nun elektron toplama etkisinin aynı anda kullanılmasını sağlayabilir. Çok küçük Cu₂O NP'lerin kaplanması, heteroeklem oluşumuna yol açar ve bu durum yük taşıyıcılarının hızlı difüzyonu nedeniyle yük aktarım sürecini büyük ölçüde hızlandırır. Işığı kapattıktan sonra, fotoakımın başlangıç değerine doğru ani bir düşüşü gözlemlendi.



Şekil 4.78. Art arda materyaller kaplı elektrotların fotoakım üretimi

4.5.4. iGO-Cu₂O-TNT/Ti'nin biyosensör performansı

4.5.4.1. PEK glukoz ölçümü

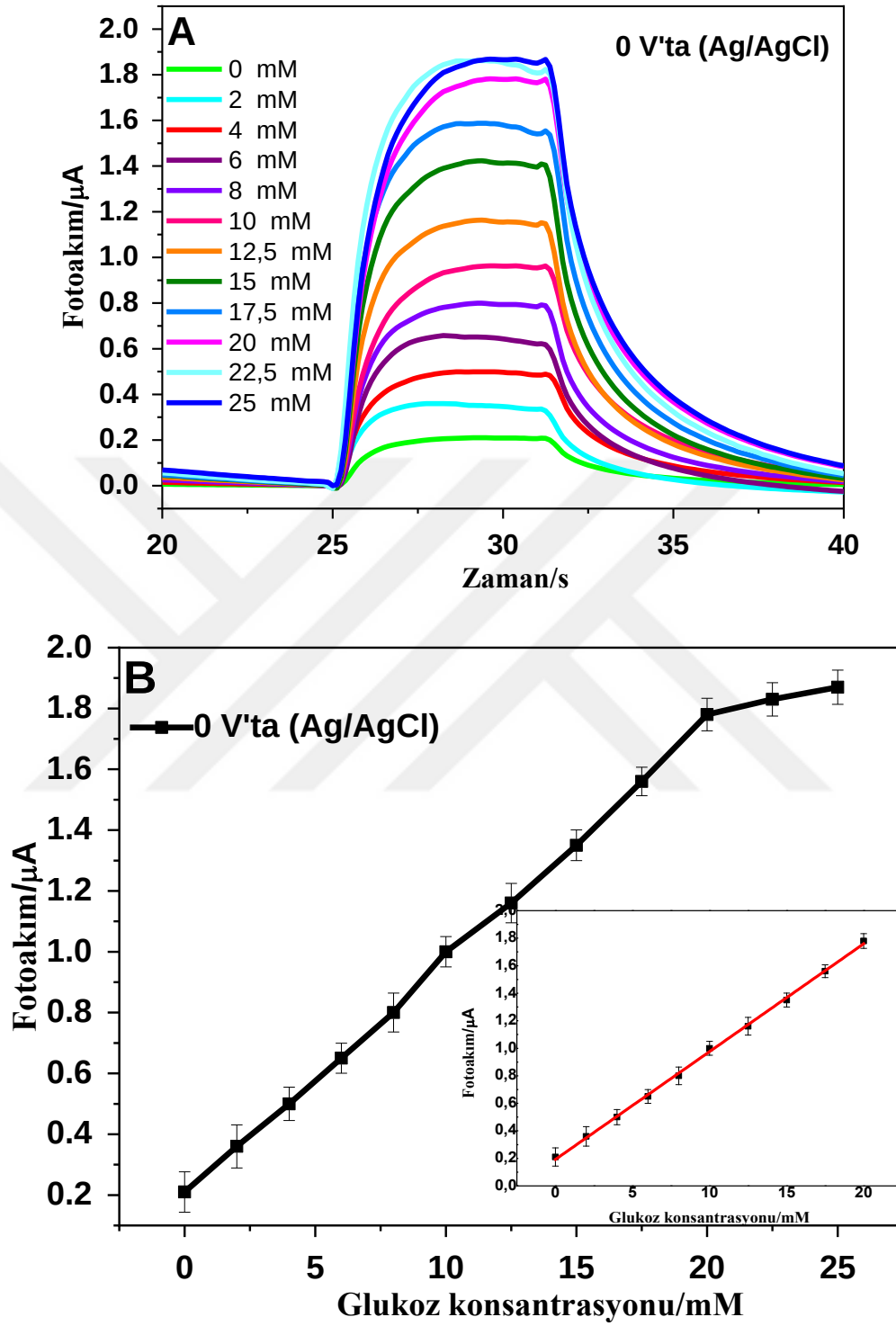
Fotoakım ölçümleri, 0,1 M FT (pH 7,0) içindeki TEA çözeltisinde alındı. Görünür ışık altında, Cu₂O NP'lerin ışıkla oluşturulmuş elektron boşlukları elektron donörü TEA tarafından doldurulur. Oluşan fotojenere elektronlar, Pt karşıt elektrotta H₂ üretmek için suyu indirger. Şekil 4.79.A, Cu₂O-iGO-TNT/Ti elektrotlarının farklı miktarda Cu₂O NP kaplamasında fotoakım profilini göstermektedir. Fotoakımlar, 0,0007-20 mM glukoz konsantrasyonu aralığında kaplanmış Cu₂O konsantrasyonu ile doğrusal olarak arttı ve ardından bir sabitlendi (Şekil 4.79.B). Grafiğin doğrusal kısmından türetilen kalibrasyon eğrisine göre, denklemin 0,87 $\mu\text{A mM}^{-1}$ duyarlılığı ile $I (\mu\text{A}) = 0,078C (\text{mM}) + 0,1922$ ($R^2 = 0,9988$) (Şekil 4.79.B iç şekil) olduğu bulundu. Cu₂O-iGO-TNT/Ti elektrodunun tespit limiti 0,21 μM olarak bulundu. Ölçüm limiti ise 70 μM olduğu bulundu. -0,3 V'ta kaydedilen ölçümlerde doğrusal ölçüm aralığı değişmedi ve denklemin 1,86 $\mu\text{A mM}^{-1}$ duyarlılık ve 0,19 μM tespit limitiyle $I (\mu\text{A}) = -0,1666C (\text{mM}) - 0,5825$ ($R^2 = 0,9977$) olarak bulundu (Şekil 4.80.).

4.5.4.2. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı

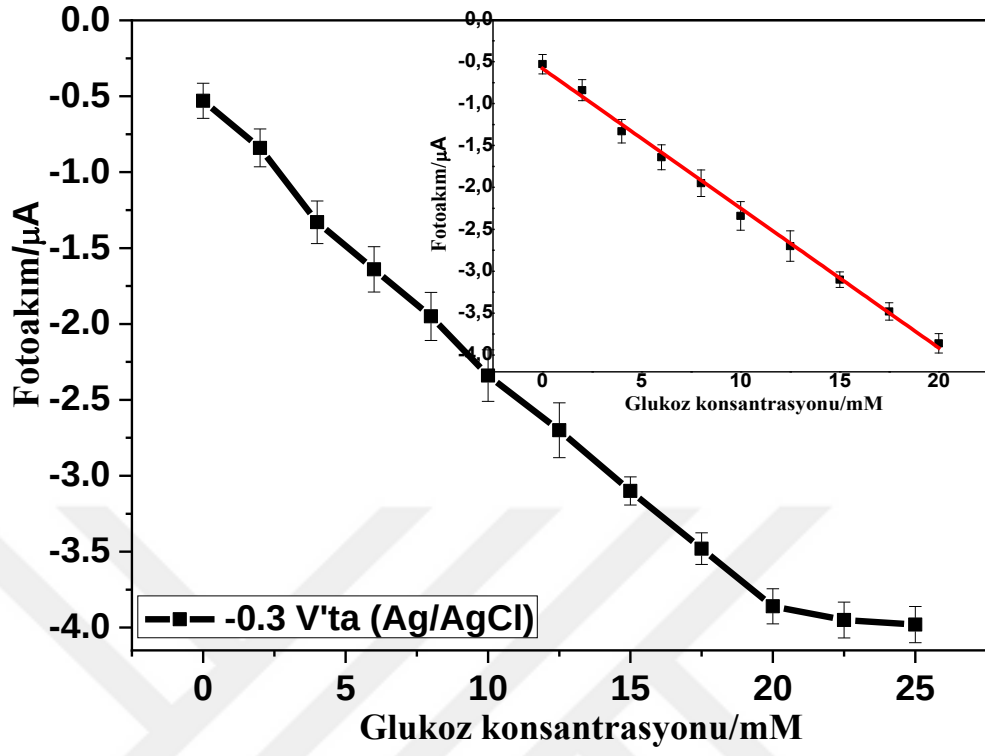
Çalışma stabilitesi, 4 mM glukoz indirgemesine karşılık gelen Cu_2O NP'leri içeren FT'de (0,1 M, pH 7,0) ışığın 7 kez tekrarlanan açma/kapama döngüsü ile kaydedildi (Şekil 4.81.). Elektrot, elde edilen PEK sensörünün yüksek mekanik ve fotofiziksel kararlılığını doğrulayan, fark edilir bir azalma olmaksızın tekrarlanabilir yanıtlar gösterdi. Aynı elektrot, oda sıcaklığında beher ile kapatılarak 7 hafta saklandı ve fotoakım yanıtı, elektrotun sağlam yapısından dolayı ilk yanıtın %94'ünü korudu. Aynı işlem kullanılarak bağımsız olarak hazırlanan 5 farklı enzimatik olmayan glukoz sensöründen fotoakım yanıtlarının RSD değeri %5,8 olarak bulundu. Cu_2O -iGO kaplı elektrotlar ultrasonikasyon altında temizlendi ve Ti/TiO_2 elektroduna kıyasla farkedilebilir bir fotoakım değişikliği gözlenmedi, bu da elektrotun yeniden kullanılabilirliği doğrular.

4.5.4.3. Girişim etkisi

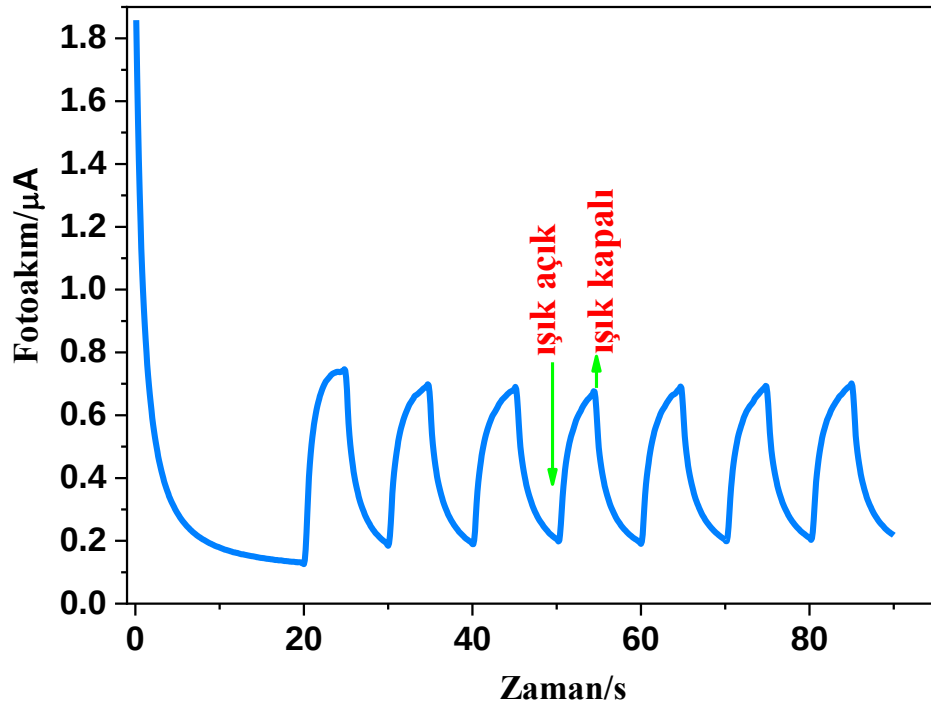
Girişim yapan maddeler 4 mM glukoz (G) çözeltisine eklendi ve fotoakım değerleri ölçülerek optimum koşullar altında ölçümler yapıldı. Yüksek derecede oksitlenebilir reaktif 0,2 mM askorbik asit ilavesi, %5,6'lık bir fotoakım artışına neden oldu. Ayrıca, 0,2 mM maltoz, maltozdaki glukoz halkalarından birinin Cu^{2+} 'yı Cu_2O 'e indirgeyebilen bir aldehit grubu oluşturarak açılabilmesi nedeniyle fotoakımı %7 artırmıştır. 2 mM süktroz (S), laktoz (L) ve dopamin, gözlenebilir hiçbir fotoakım değişikliğine yol açmadı (Şekil 4.82.).



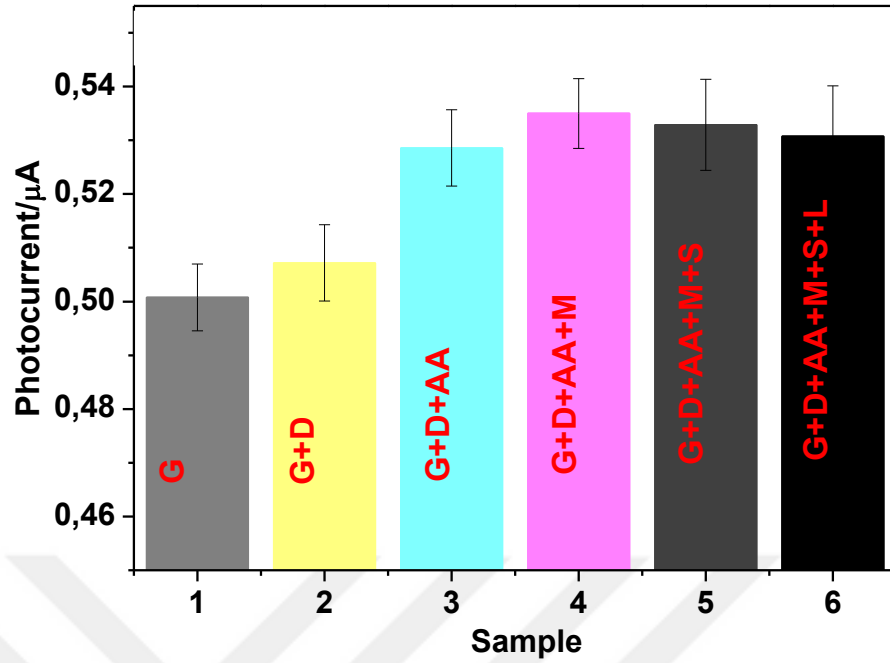
Şekil 4.79. 0 V'ta farklı miktarda Cu_2O NP kaplı fotoelektrotların fotoakım üretimi (A) ve Fotoakım-glukoz konsantrasyonu grafiği (iç şekil: Grafiğin doğrusal kısmı)



Şekil 4.80. -0,3 V'ta farklı miktarda Cu₂O NP kaplı fotoelektrotların fotoakım üretimi



Şekil 4.81. Fotoakım kararlılığı



Şekil 4.82. Girişim etkisi

4.5.4.4. Gerçek numune çalışması

PEK elektrodu, şeftali suyu ve koladaki glukozu tespit etmek için kullanıldı. Ölçümlerden önce şeftali suyu, posasından santrifüjle ayrıldı. Örneklerdeki glukoz miktarları, elektrotun fotoakımına karşılık gelen glukoz konsantrasyon değerleri bulunarak belirlendi. Sensörün tatmin edici doğruluğu, elektrotun pratik kullanımını doğruladı. Ayrıca, Sakarya Üniversitesi Mediko Sosyal Merkezi'nde taze içecek numuneleri aynı FT ile 50 kez seyreltilerek glukoz biyosensörü yardımıyla glukoz analizi yapıldı. Eğrinin doğrusal kısmının denklemine göre şeftali suyu ve koladaki glukoz konsantrasyonu sırasıyla %91,1 ve %92,3 geri kazanım değerleriyle $36,22 \pm 1,89$ g/L ve $45,88 \pm 2,49$ g/L olarak bulundu. Bu nedenle, elde edilen enzimatik olmayan glukoz sensörü, içecek analizi için tatmin edici bir doğruluk sağladı.

4.6. CdS: Mn-TiO₂ TOFK/ITO

4.6.1. CdS: Mn-TiO₂ TOFK/ITO'nun hazırlanması

ITO-TiO₂ TOFKs-CdS: Mn elektrodunun üretimi Şekil 4.83.A'da gösterildi. Elde edilen materyal, ışık altında güçlü bir opaklık gösterdi. TiO₂ TOFKs yapısının üstten TEM görüntüsü, tüm numune boyunca hava kürelerinin yüzey merkezli-kübik (fcc) yapısını, iyi sıralanmış altıgen düzende gösterdi ve (111) düzlemi alt tabakaya paralel yönlendirilmiş olarak gözlemlendi (Şekil 4.84.A-C). TOFK'lerin merkezden merkeze mesafesi, kalsinasyon sırasında kürelerin çaplarının büzülmesine bağlı olarak PS küresinin orijinal boyutundan yaklaşık %30 daha küçük olarak 185 nm bulundu. CdS: Mn'nin öncül çözeltisi, yüksek gözenekliliği sayesinde TiO₂ TOFK'lerine kolayca girebilir. Sonuç olarak, TOFK'lerin yüzeyinde üniform olarak birikmiş CdS: Mn NP'ler gözlemlenebilir (Şekil 4.84. D). Kuantum dot kaplama sonrasında gözenek boyutu 160 nm'ye düştü ve kaplanan CdS: Mn NP'lerin kalınlığı yaklaşık olarak 7,5 nm bulundu.

4.6.2. CdS: Mn-TiO₂ TOFK/ITO'nun karakterizasyonu

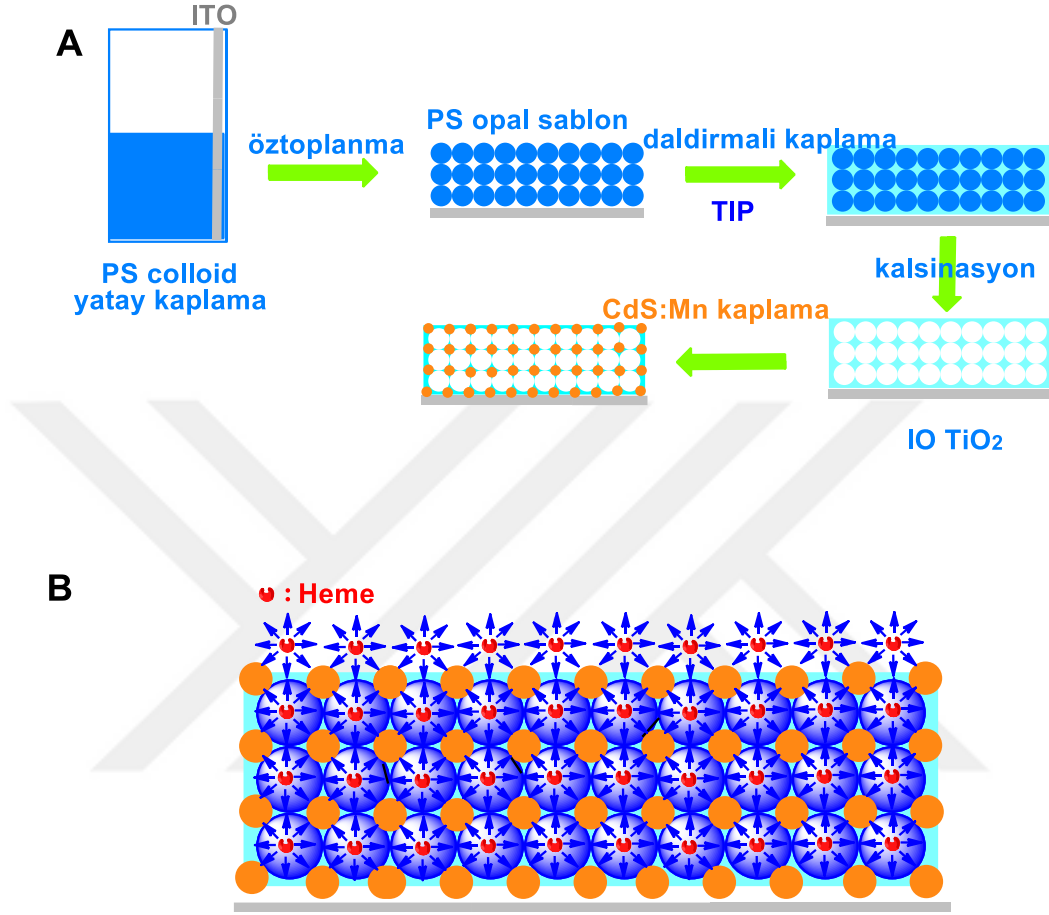
4.6.2.1. TEM ve HRTEM analizleri

Şekil 4.84.E, CdS: Mn KN kaplı TOFK'lerin yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsünü gösterir ve ~0,36 nm ve ~0,25 nm olarak belirlenen iki farklı kenar aralığı, anataz TiO₂'in (101) kafes düzlemine ve KN'lerin (102) kafes düzlemine karşılık gelir.

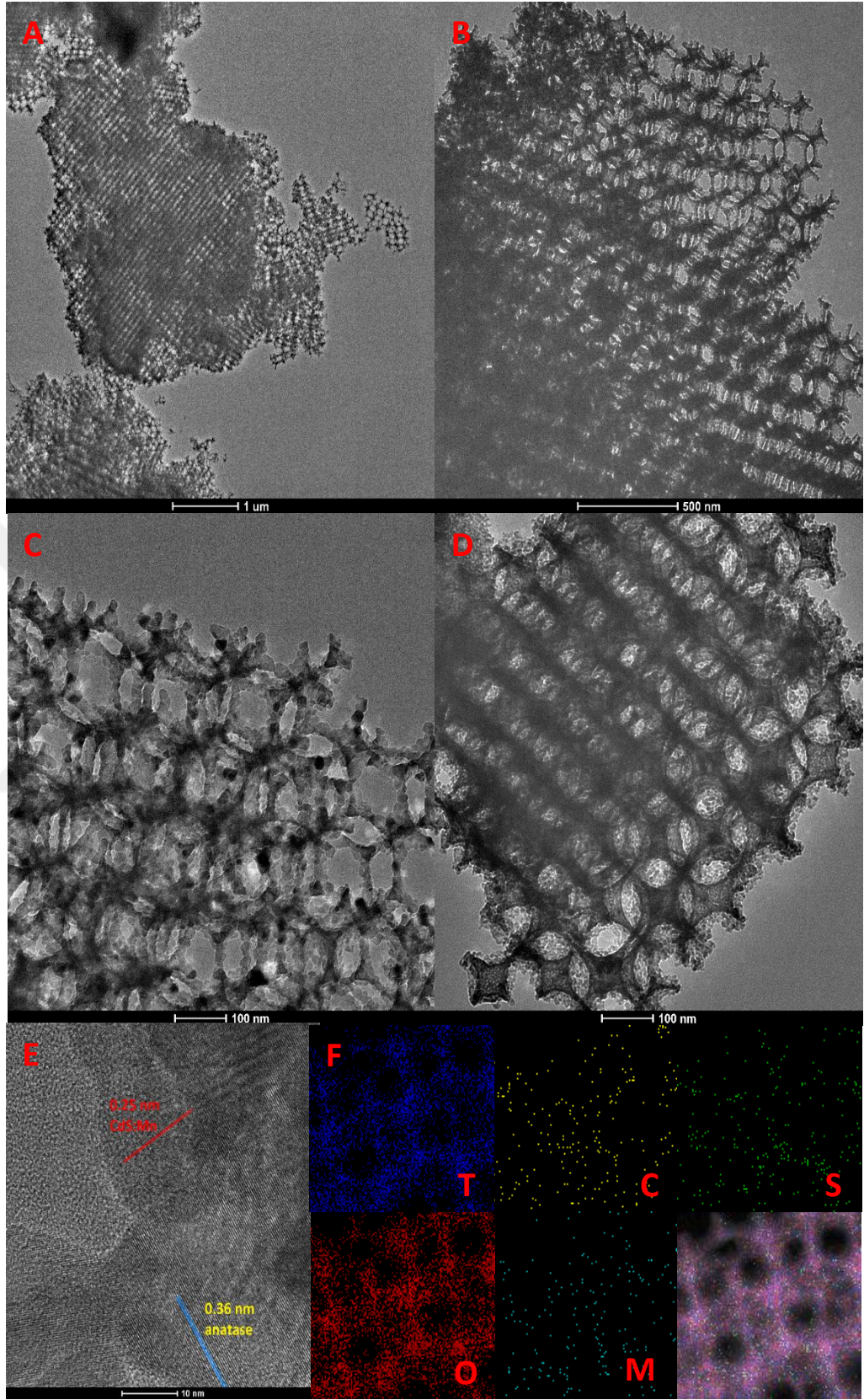
4.6.2.2. EDS analizi

ITO-TiO₂ TOFKs-CdS: Mn'nin enerji dağıtıcı X-ışını spektrumu Ti, O, Cd, Mn ve S elementlerinin varlığını doğruladı (Şekil 4.85.). Ti ve O için güçlü pikler, TiO₂'in yoğunluğunu gösterdi. Ti, O, Cd, S ve Mn elementlerinin spesifik dağılımını göstermek için ITO-TiO₂ TOFKs-CdS: Mn'nin EDS haritalaması alındı (Şekil 4.84.F). Ti ve O elementlerinin dağılımının homojen olduğu ve oksijene karşılık gelen

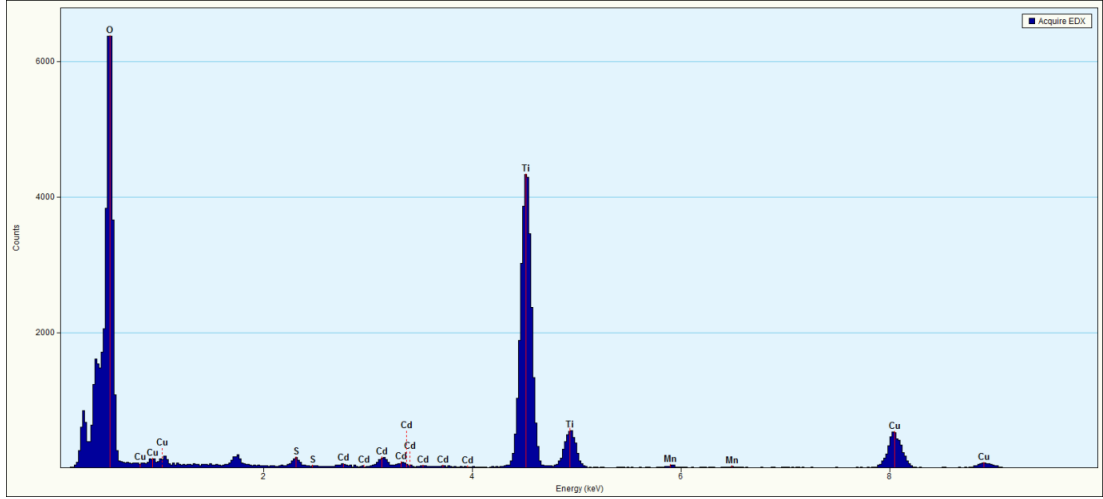
konumların titanyumunkiyle iyi eşleştiği açıkça görülebilir. Cd, S ve Mn dağılımı esas olarak TOFK'lerin yüzeyinde homojen bir şekilde oldu.



Şekil 4.83. ITO-TiO₂ TOFKs- CdS: Mn elektrotun yapım şeması (A), TOFK içinde çoklu KL saçılması (B)[33]



Şekil 4.84. TEM görüntüleri: ITO-TiO₂ TOFK (A-C) ve ITO-TiO₂ TOFK- CdS:Mn (D), ITO-TiO₂ TOFK- CdS:Mn'nin HRTEM görüntüsü (E) ve ITO-TiO₂ TOFK- CdS:Mn'nin elementel haritalaması (F)



Şekil 4.85. ITO-TiO₂ TOFK-CdS: Mn'nin EDS spektrumu

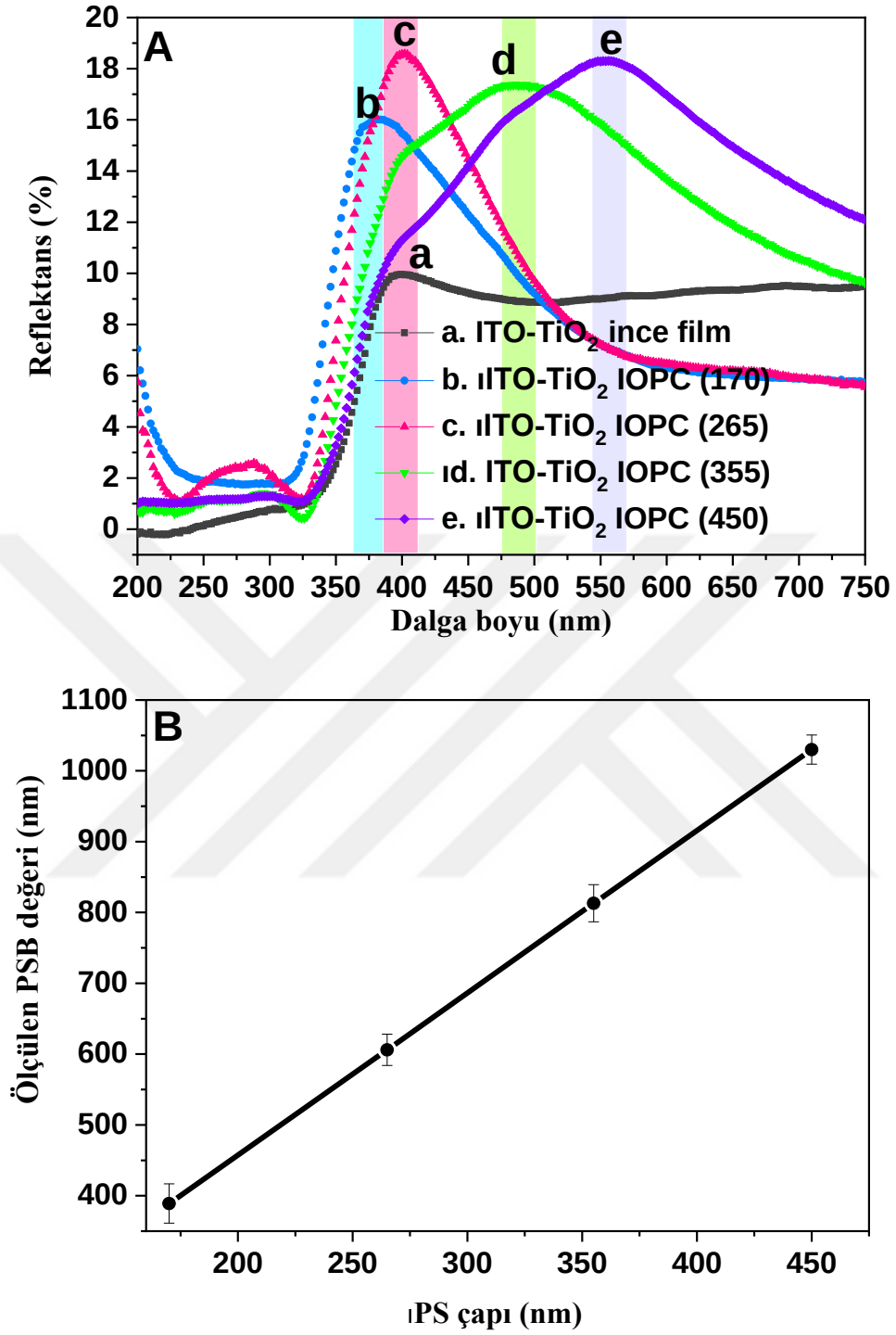
4.6.2.3. Fotonik kristal özellikleri

TOFK'lerin yapısının belirli dalga boyundaki gelen ışığın Emilimini artırabileceği gerçeğinden yola çıkarak, FDB'deki değişimin gelen ışığın adsorpsiyonunu nasıl etkilediğini araştırdık. Teorik olarak, FDB'lerin fcc opal ve TOFK'lerdeki dalga boyu değeri, PS kürelerin boyutunu değiştirerek ayarlanabilir ve bu değer Bragg'ın kırınım yasası ile Snell yasası birleştirilerek aşağıdaki denkleme göre bulunabilir [182]:

$$\lambda = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} D \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta} \quad (4.10)$$

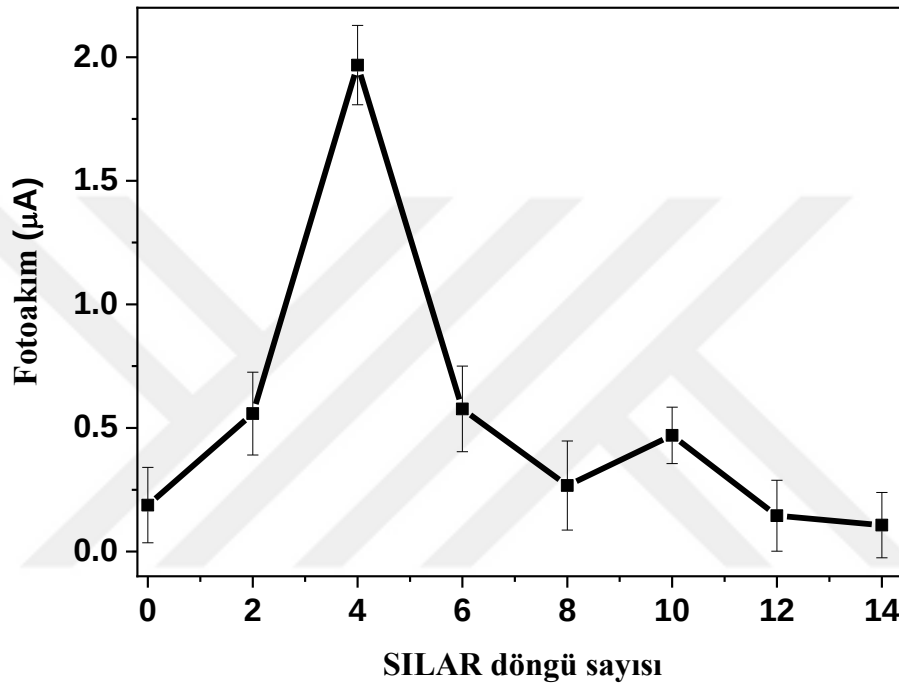
$$n_{eff} = n_{solid} \varphi + n_{medium}(1 - \varphi) \quad (4.11)$$

λ : fotonik durdurma bandının dalga boyu, D: TOFK'lerin gözenek boyutu, θ : gelen ışığın açısı (bu çalışmada 0°), n_{eff} : TOFK'lerin etkili kırılma indisi, n_{solid} ve n_{medium} : TiO₂ (2,54) ve gözeneklerdeki ortamın (Tris-HCl tamponu (1,35) ve hava (1,00)) kırılma indisi. φ , kapalı paketli ters opal yapı için 0,26'ya karşılık gelen TOFKs için faz hacmi yüzdesidir. Şekil 4.86.A, değişen mikro küre çaplarına karşı ince film ve TOFK'lerin yansıma spektrumlarını gösterir. Yansıma pikleri yapıların FDB'sini gösterir. Durdurma bantlarının dalga boyları, PS kürelerinin çapı büyüdükçe arttı. Ayrıca, Şekil 4.86.B'de, FDB'lerin dalga boyu değerleri, TOFK'lerin gözenek boyutu ile doğrusal bir ilişki gösterdi



Şekil 4.86. ITO-TiO₂ ince filmin ve ITO-TiO₂ TOFK'lerin reflektans spektrumları (havada ve ışığın geliş açısı $\theta=0^\circ$) (A) ve FDB dalga boyunun PS küre çapına göre değişimi (B)

Şekil 4.87., farklı SILAR döngü sayısına bağlı olarak fotoakım yanıtını göstermektedir. Fotoakım, KL kullanımını artıran CdS: Mn NP'lerin birikmesi nedeniyle ilk olarak 4 döngüye kadar arttı. Daha sonra, keskin bir fotoakım düşüşü gözlemlendi. Burada, artan CdS: Mn NP birikimi, TOFK çapını azalttı ve luminol KL emisyonunun meydana geldiği dalga boyu aralığı için yavaş ışık etkisini azalttı. Böylece sonraki çalışmalar için optimum SILAR döngü sayısı 4 kez seçilmiştir.



Şekil 4.87. CdS: Mn sentezinde SILAR döngü sayısının fotoakıma etkisi

4.6.2.4. UV-vis spektrumları

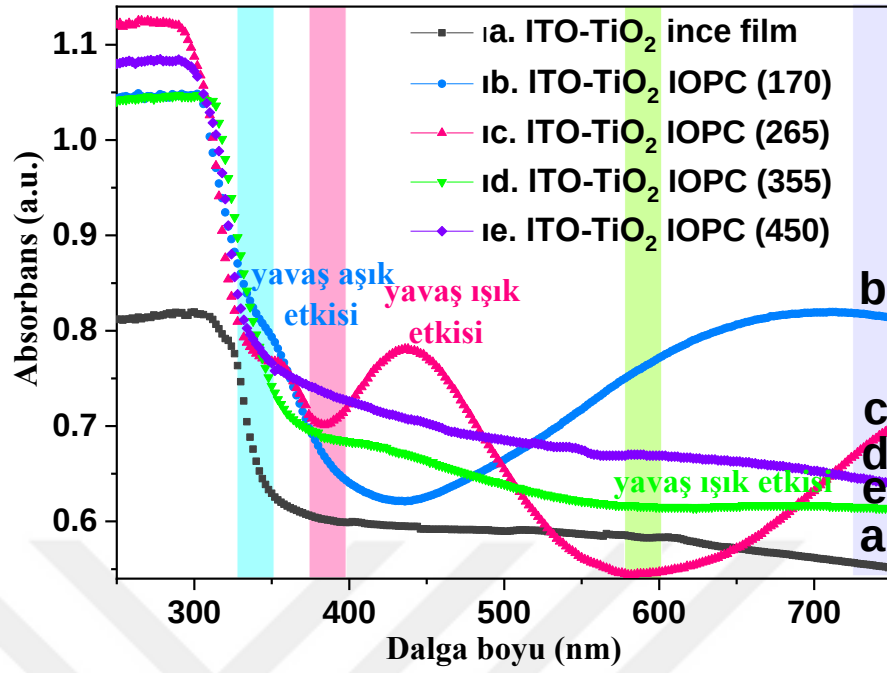
UV-görünür bölge ışık absorpsiyon spektrumları, Tris-HCl tamponundaki TiO_2 TOFK'lerin durdurma bantlarının dalga boyu değerlerini ikinci kez doğruladı (Şekil 4.88.). Her TiO_2 TOFK için FDB'nin kırmızı ve mavi kenarında ışık adsorpsiyonunda bir artış gözlemlendi ve artış, artan gözenek çapı ile daha uzun dalga boylarına orantılı olarak kaydı. FDB'lerin verileri Tablo 4.2.'de listelendi. Burada hesaplanan FDB, Denklem 4.10 kullanılarak elde edildi ve ölçülen FDB'ler Şekil 4.86.A. ve Şekil 4.88'den elde edildi. Hesaplanan ve ölçülen FDB değerleri arasındaki fark, Denklem 4.11'deki ϕ değerini 0,26'dan küçük yapan TiO_2 öncülünün eksik infiltrasyonundan ve

kalsinasyon sırasında kürelerin çaplarının küçülmesinden kaynaklanır [183]. Bununla birlikte, yüksek adsorpsiyon bölgeleri yavaş ışık etkisinden dolayı fotonik durdurma bantlarının kenarındadır, bu da ışığın en yüksek genliğine TOFK'lerin yüksek kırılma indisi bölümünde sahip olduğundan kaynaklanır. Işık dalgaları, enerjilerine bağlı olarak yapının farklı bölümlerinde lokalize olur ve TOFK'ler, FDB'nin mavi kenar fotonlarına kıyasla kırmızı kenar fotonları ile daha güçlü etkileşime girer [184]. Bu nedenle, TOFKS ile modifiye edilmiş elektrotların ışık absorpsiyonu, bant boşluğunu FDB'nin kırmızı tarafına ayarlayarak daha güçlü olabilir. Absorpsiyon bandı FDB ile örtüştüğünde, ışık grubunun hızının FDB'nin kenarındakinden daha hızlı olduğu ve ışık-madde etkileşiminin azaldığı unutulmamalıdır. Rayleigh saçılımına göre, saçılmanın yoğunluğu dalga boyunun dördüncü kuvveti ile ters orantılıdır. Bu nedenle, mavi spektral bölgedeki fotonlar, TOFK'lerdeki kusurlar tarafından daha verimli bir şekilde geri saçılır [185].

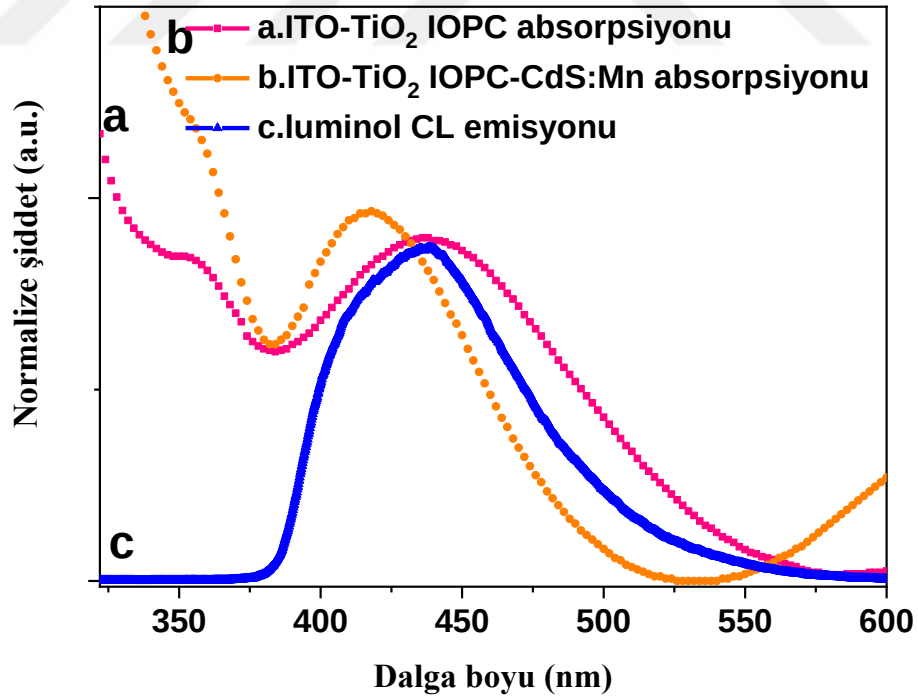
Tablo 4.2. FDB'lerin farklı çapta TiO₂ TOFK'lere göre dalga boyu değerleri

Boyut (nm)	170	265	355	450
FDB (havada) (nm)	389	606	813	1030
FDB (tamponda) (nm)	457	712	955	1210

Şekil 4.89.'da, CdS: Mn ile duyarlılaştırılması üzerine, 490 nm'de gözlemlenen FDB'nin mavi ve kırmızı kenarının yakınında artan ışık absorpsiyonu meydana geldi ve KL'nin yüksek enerji dalga boyu aralığını kaplayarak TOFK'lerin çapındaki azalmaya bağlı olarak absorpsiyon spektrumu maviye kaymıştır. Işık kullanımındaki kazanç, TOFK'lerde ışığın yakalanmasından ve CdS: Mn KN'lerin üstün KL absorbansı ile birlikte yavaş ışık etkisinden kaynaklanır. Ayrıca, Şekil 1.6.7.'de, tam elektrotun absorpsiyon spektrumu, luminolün KL spektrumu ($\lambda_{\max} = 438 \text{ nm}$) ile örtüştü ve FDB'nin kırmızı ve mavi kenarında önemli ışık absorpsiyonu gözlemlendi.



Şekil 4.88. ITO-TiO₂ ince filmin ve ITO-TiO₂ TOFK'lerin UV-vis spektrumları (Tris-HCl tampon çözeltisinde ve ışığın geliş açısı $\theta = 0^\circ$)



Şekil 4.89. Luminolün emisyon spektrumu ve fotoelektrotun absorpsiyon spektrumu

4.6.2.5. Floresans ölçümleri

PL şiddeti, yarı iletkenlerdeki rekombinasyon oranı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle, yarı iletkenlerin yük aktarım verimliliği PL spektrumu ile değerlendirilebilir. Elektrotun PL spektrumu 400 nm'lik bir uyarılma dalga boyunda ölçülmüştür, KN kaplı elektrotta kayda değer bir PL gözlemlenmemiştir. Şekil 4.90'dan görülebileceği gibi, luminol KL'nin yüksek enerji aralığında bile zayıf bir PL emisyon bandı gözlemlendi, bu elektrotun daha yüksek ve verimli bir fotojenere yük çiftleri ayırma oranına sahip olduğunu gösterdi.

4.6.2.6. Bant aralığı enerjisi

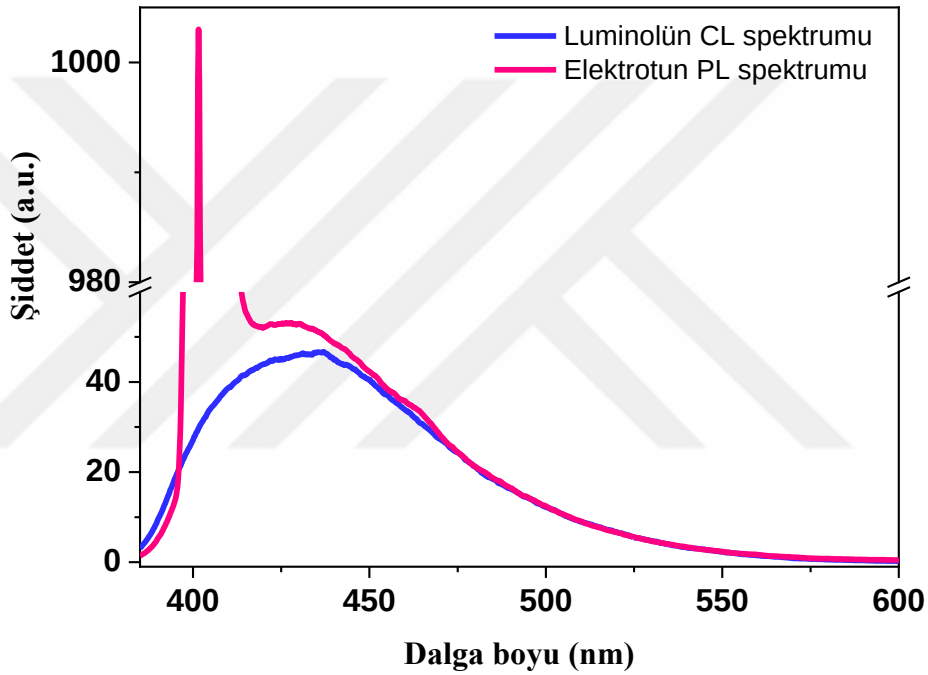
Elde edilen PEK sistemlerinin optik bant aralıkları aşağıdaki Tauc formülüne göre hesaplandı (Denklem 4.9). Optik bant aralığı değerleri, ITO-TiO₂ TOFK'ler için $E_g = 3,18$ eV (390 nm) ve ITO-TiO₂ TOFKs-CdS: Mn için $E_g = 3,05$ eV (407 nm) değerlerinde bulundu (Şekil 4.91.). Böylece, CdS: Mn NP'ler, elektrodun bant aralığını, luminol KL'nin adsorpsiyonu için daha uygun bir dalga boyuna indirgedi.

4.6.3. CdS: Mn-TiO₂ TOFK/ITO'nun elektrokimyasal özellikleri

4.6.3.1. Dalga boyuna karşı fotoakım ölçümleri

Şekil 4.92, gelen ışığın dalga boyunun bir fonksiyonu olarak elektrotların fotoakım spektrumlarını göstermektedir. ITO-TiO₂ TOFK elektrotu, neredeyse luminolün KL bölgesinde artan bir fotoakım gösterdi. Burada, TOFK'ler birden fazla mekanizma ile ışık kullanımı verimliliğini artırabilir. İlk olarak, TiO₂ TOFK'lerin açık makro gözenekli yapısı, ışığın filme derinlemesine nüfuz etmesine izin verir. Ayrıca, periyodik yapı, ışık absorpsiyonunu artırabilir, elektron difüzyonunun mesafesini kısaltabilir ve elektron transfer kabiliyetini kolaylaştırabilir [97, 186]. FDB'nin frekans kenarlarının yakınındaki ışık, çoklu saçılmaya uğrar ve güçlü bir şekilde azaltılmış grup hızıyla hareket eder. Bu da gelişmiş ışık-madde etkileşimini sağlayan yavaş foton etkisine yol açar ve kimyasal modifikasyon olmadan ışık absorpsiyonunu artırır [97].

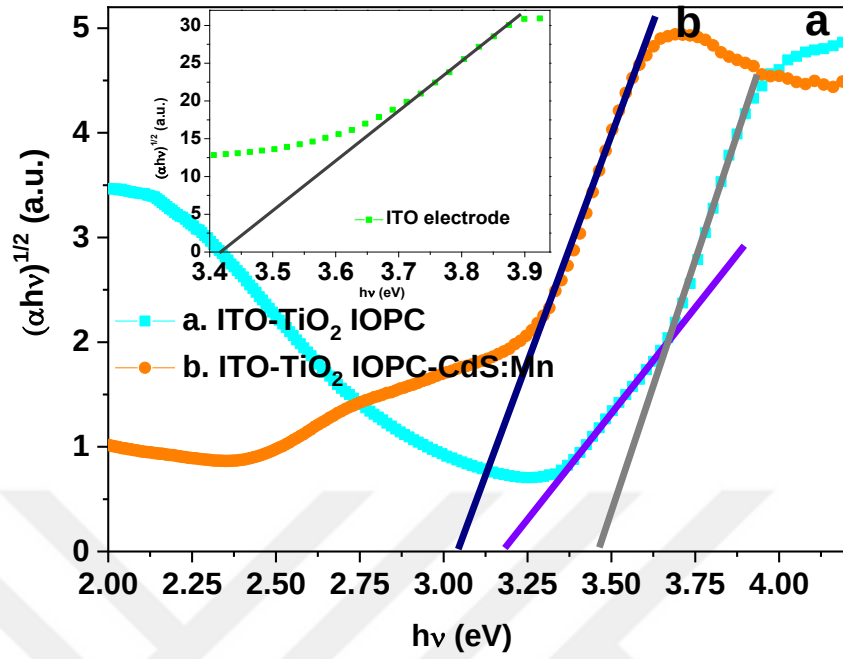
Ayrıca, FDB'nin kırmızı kenarında gelen ışık, dielektrik malzeme olan TiO_2 üzerinde lokalize edilmiştir. ITO- TiO_2 TOFKs-CdS: Mn'nin FDB'sinin kırmızı kenarı, elektrotun elektronik absorpsiyon bandı kenarı (3,08 eV; 410 nm) ile örtüşerek ayarlandı. Bu değer, luminolün KL emisyon spektrumunda yer alır ve bu da, artan fotojenere elektron çiftlerinin oluşmasına ve kısmen TOFK'lerde daha uzun foton ömrü nedeniyle, KN'lerin yüksek KL absorpsiyonu ve daha yüksek fotoakıma yol açar. Yukarıdakilerin tümü, KL'nin, verimli fotojenere yük ayrımının ve taşınmasına sahip PEK sensörler için etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.



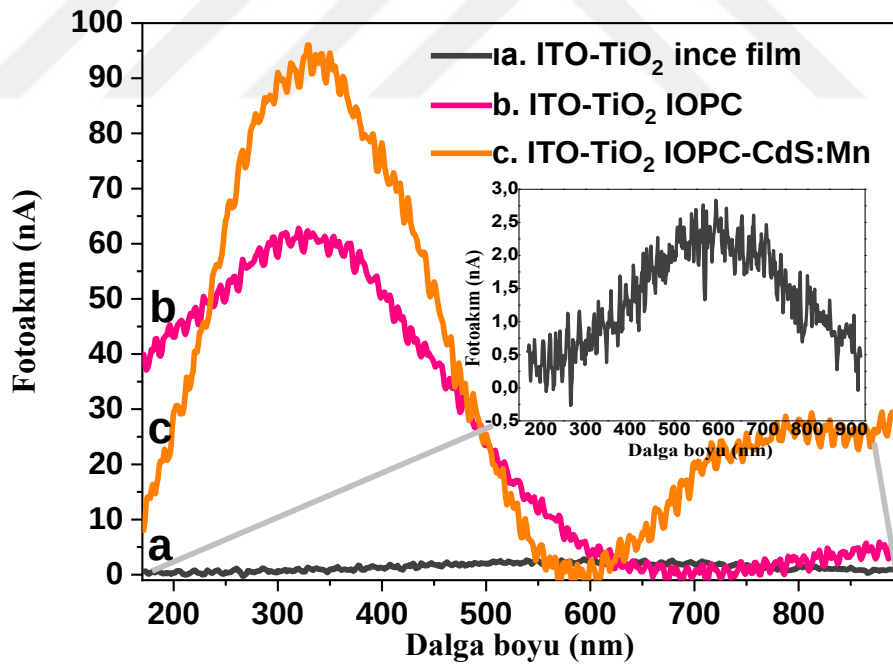
Şekil 4.90. Fotoelektrotun PL spektrumu (uyarılma: 400 nm)

4.6.3.2. LSV ölçümleri

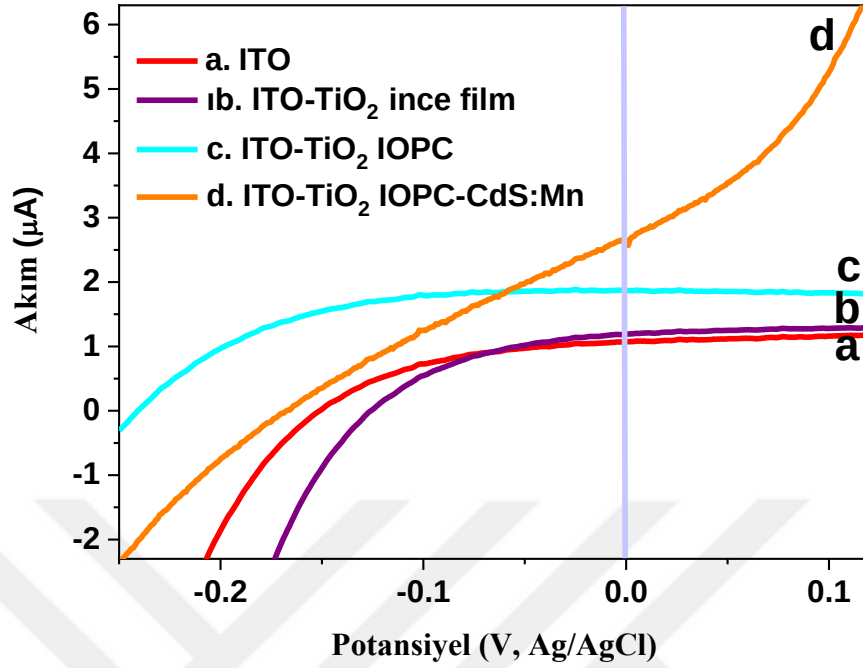
LSV ölçümlerine göre, potansiyel değer 0 V'ta sabit hale geldi ve bu da kendi kendine güç veren biyosensör üretimi için istenilen bir değerdir (Şekil 4.93.). Ayrıca, artan potansiyelle, muhtemelen kompozitin oksidasyonu nedeniyle hızlı ve önemli bir akım değişikliği gözlemlenmiştir ve -0,1 V'tan daha negatif potansiyellerde, yüksek rekombinasyondan dolayı kompozitten elektroda elektron transferi engellendi. Bu nedenle, 0 V çalışma potansiyeli olarak seçildi.



Şekil 4.91. ITO-TiO₂ TOFK ve ITO-TiO₂ TOFK- CdS: Mn'nin Kubelka-Munk grafiği (iç şekil: ITO)



Şekil 4.92. ITO-TiO₂ ince film, ITO-TiO₂ TOFK ve ITO-TiO₂ TOFK- CdS: Mn'nin fotoakım-dalga boyu grafikleri

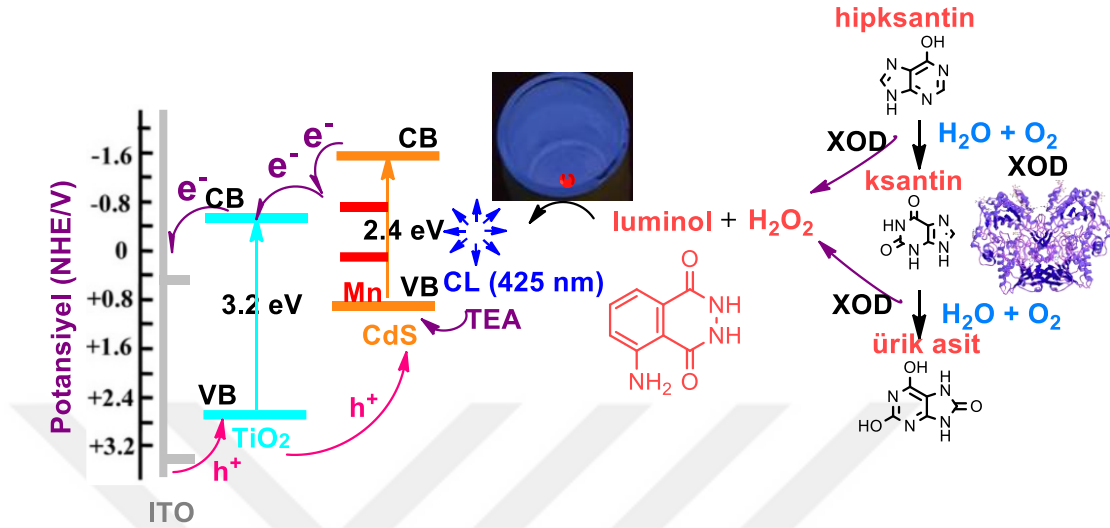


Şekil 4.93. LSV eğrileri

4.6.3.3. Fotoakım ölçümü

H₂O₂ ve KOD aktivitesinin, luminol KL'nin ışık yoğunluğuna dayalı PEK ölçüm sisteminin şematik bir gösterimi Şekil 4.94.'de gösterildi. Tip II (kademeli) eklem oluşumu şekilde gösterilmiştir. KL aydınlatma ile, TiO₂ TOFK'lerin ve CdS: Mn NP'lerin eşzamanlı uyarılması, yarı iletkenlerin her birinde fotojenere yük çiftlerinin oluşumuna yol açar. Şekilde gösterildiği gibi, iletkenlik ve VB değerleri TiO₂ için -3,9 eV ve -7,6 eV ve KN'ler için -3,5 eV ve -5,6 eV'tur. KN'lerin CB değeri TiO₂'ten daha yüksektir. Bu nedenle, yarı iletkenlerin iletkenlik bantlarının etkili bir şekilde eşleştirilmesi, fotojenere elektronların CdS: Mn KN'lerin iletkenlik bandından TiO₂ TOFK'ler aracılığıyla ITO elektroduna kolay taşınmasını sağlar. Bu süreç, KN'lerin yük rekombinasyonunu etkili bir şekilde bastırır ve fotoakım üretiminde bir iyileşmeye yol açarak ışığın verimli kullanımını artırır. Ayrıca, CdS: Mn KN'ler ve TiO₂ TOFK'ler arasındaki büyük VB enerji bariyeri farkı, elektron boşluklarının TiO₂ TOFK'lerin değerlik bandından CdS: Mn'ye taşınmasını kolaylaştırır. Sonuç olarak, CdS:Mn KN ile duyarlılaştırılmış TiO₂ TOFK'ler, fotojenere yüklerin ayrışmasını iyileştirmekle

birlikte luminol KL'nin adsorpsiyonunu artırır. TEA, CdS:Mn KN'lerdeki elektron boşluklarını yüksüzleştirmek için bir elektron vericisi olarak kullanıldı.

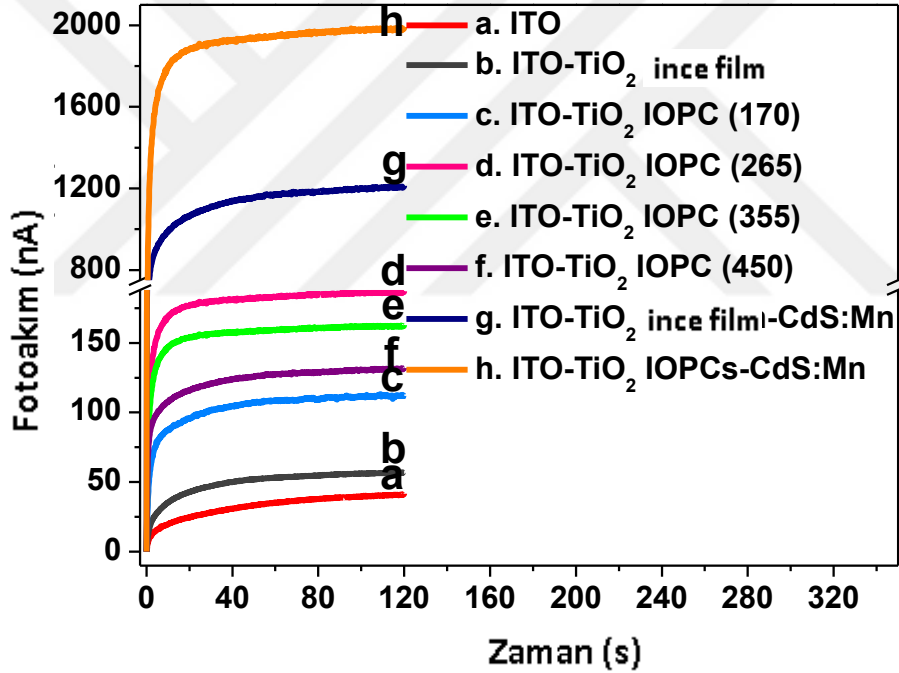


Şekil 4.94. Fotojenere elektron transferi[33]

4.6.3.4. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü

Şekil 4.95., 0,1 M Tris-HCl tamponu (pH 9,0) içeren TEA'daki farklı fotoelektrotların fotoakım üretimini gösterir. ITO elektrodu, luminol KL altında küçük bir fotoakım yanıtı oluşturdu. TiO₂ ince film kaplı elektrot, fotoakımı bir dereceye kadar artırdı. TiO₂, UV radyasyonu ile uyarılrsa da, KL emisyonu altında da uyarılabilir [187]. TiO₂ TOFK'lerin fotoakımları, PS küre kullanılmadan benzer şekilde hazırlanan TiO₂ ince filminden üstündü. Bu bulgu, TOFK'lerin, yavaş ışık etkisi ve ters opal yapının çoklu ışık saçılması gibi üstün özelliklerine bağlanabilir [93, 188]. Ayrıca, yüksek yüzey alanı luminol KL adsorpsiyonunun artmasına yol açar. Özellikle 265 nm çapında PS küreleri ile hazırlanan ITO-TiO₂ TOFK'lerin FDB'si, TiO₂ (3,18 eV) bant absorpsiyonuna yakın olan 390 nm civarındadır. Bu nedenle, bu elektrot, FDB'nin mavi kenarının TiO₂'nin bant absorpsiyonu ile iyi örtüşmesi nedeniyle dört TOFK arasında en yüksek fotoakım üretimini sağladı ve luminol KL emisyonunun bir kısmı bu dalga boyu aralığını içerir. TOFK'lerde, FDB'nin altındaki dalga boyları, yalnızca fotoakımı artıran güçlü ışık saçılmasına neden olabilir [189]. Bu nedenle, 355 ve 450 nm çapında PS küreleri ile hazırlanan ITO-TiO₂ TOFK elektrotları, 265 nm çaplı ITO-TiO₂ TOFK'lerinden sonra yüksek fotoakımı göstermiştir. ITO-TiO₂ TOFK (265)

elektrodu Mn katkılı CdS KN'ler ile duyarlılaştırıldı ve elektrotun bant aralığının ITO-TiO₂ TOFK (265) -CdS: Mn'nin FDB'sinin mavi kenarına kayması nedeniyle, fotoakım büyük ölçüde artmıştır. Luminol KL emisyonunun çoğu kısmı, ters opal yapıda yavaş ışık etkisiyle etkili bir şekilde kullanılır. Bu nedenle, yavaş ışık etkisinin neden olduğu ışık kullanımının önemli ölçüde artması, fotoakım oluşumunu artırdı. Şekil 4.89'a göre, KL emisyonunun yüksek enerji dalga boyundaki absorpsiyonu da arttı, bu da artan fotoakım oluşumuna neden olabilir. TOFK'lerin gözenekli yapısı, birbirine bağlı periyodik yapı boyunca elektron taşınması için uzun menzilli sıralı yollar sağlar ve bu da üstün yük taşınmasına neden olur [186]. Ayrıca, TOFK'ler, üstün foton saçılımı ile birlikte oldukça düzenli bir kanalda Heme ve substrat yayılmasını kolaylaştırdı.



Şekil 4.95. Art arda materyaller kaplı elektrotların, KL altında ve 0 V'ta zamana bağlı fotoakım üretimleri

4.6.4. CdS: Mn-TiO₂ TOFK/ITO'nun biyosensör performansı

4.6.4.1. PEK H₂O₂ ölçümü

Fotoakım ölçümleri, 0,1 Tris-HCl tamponu (pH 9) içindeki TEA çözeltisinde alındı. Fotojenere elektronlar tarafından suyun indirgenmesi, H₂ üreterek Pt elektrot üzerinde

gerçekleşti. Şekil 4.96.A., farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında ITO-TiO₂ TOFK-CdS:Mn elektrotlarının fotoakıma karşı zaman eğrilerini göstermektedir. Fotoakımlar doğrusal olarak 4 mM'a kadar yükseldi, sonra neredeyse sabit bir değere ulaşarak Michaelis-Menten kinetiğine uygun bir sonuç verdi (Şekil 4.96.B) [45]. Grafiğin doğrusal kısmına göre denklemin $I (\mu A) = 0,3477C (mM) + 0,56$ ($R^2 = 0,9951$) (iç şekil) ve hassaslığın $0,35 \mu A mM^{-1} cm^{-2}$ olduğu bulundu. LOD $19 \mu M$, LOQ ise $63 \mu M$ olarak bulundu.

4.6.4.2. PEK KOD aktivitesi ölçümü

Günümüzde KOD aktivite tayini büyük önem taşımaktadır ve çeşitli karaciğer hastalıklarının hassas bir göstergesi olarak ölçülmektedir. KOD, her adımda hidrojen peroksit salarak hipoksantini ksantine ve ardından ürik asidi oksidize edebilir. Bu nedenle, büyük miktarda H_2O_2 salınımı KL'yi indükleyebilir. PEK biyosensör kullanılarak, KOD aktivitesi Tris-HCl tamponunda (0,1 M, pH 8,0) ölçüldü. Burada, KOD, pH 8,0'de optimum enzim aktivitesini sergilemiştir ve bu pH, KOD aktivite tespiti için seçilmiştir. Şekil 4.97.'ye göre, fotoakım, 0,01-15 mU/mL'lik KOD aktivite aralığında doğrusal olarak artmıştır. Bu nedenle, KOD aktivitesi ilk kez düşük maliyetli ve 0 V'ta belirlendi.

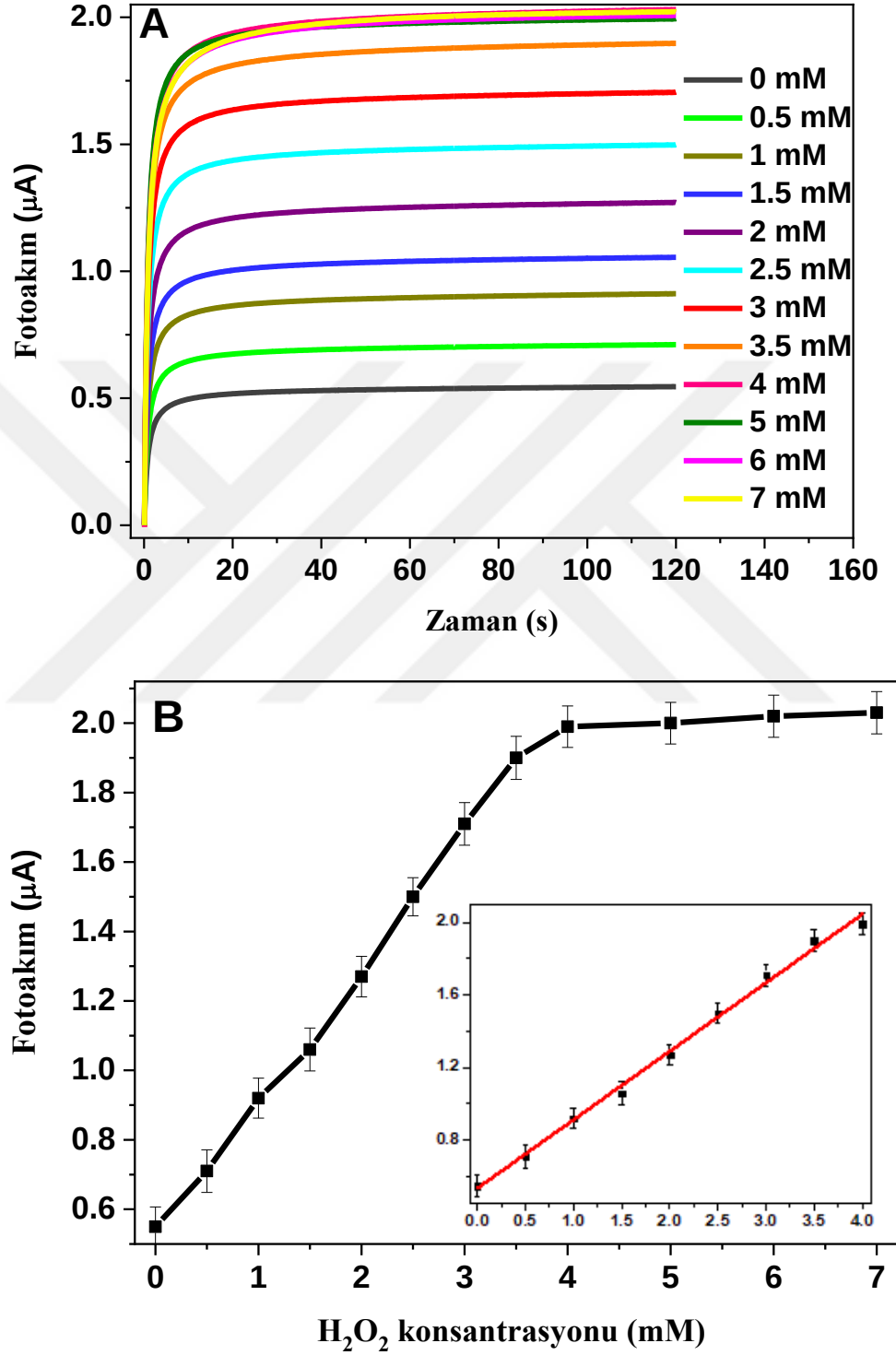
4.6.4.3. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı

Stabilite, Tris-HCl tamponunda (0,1 M, pH 8,0) 15 mU/mL KOD çözeltisinin 10 tekrarlı PEK ölçümü kaydedilerek incelenmiştir. RSD, kabul edilebilir stabiliteyi doğrulayan %4,6 değerinde bulundu. Aynı işlem kullanılarak bağımsız olarak hazırlanan beş biyosensörden gelen fotoakım yanıtlarının RSD'si %3,9 olarak bulundu ve bu da tekrar üretilebilirliğin tatmin edici olduğunu doğruladı.

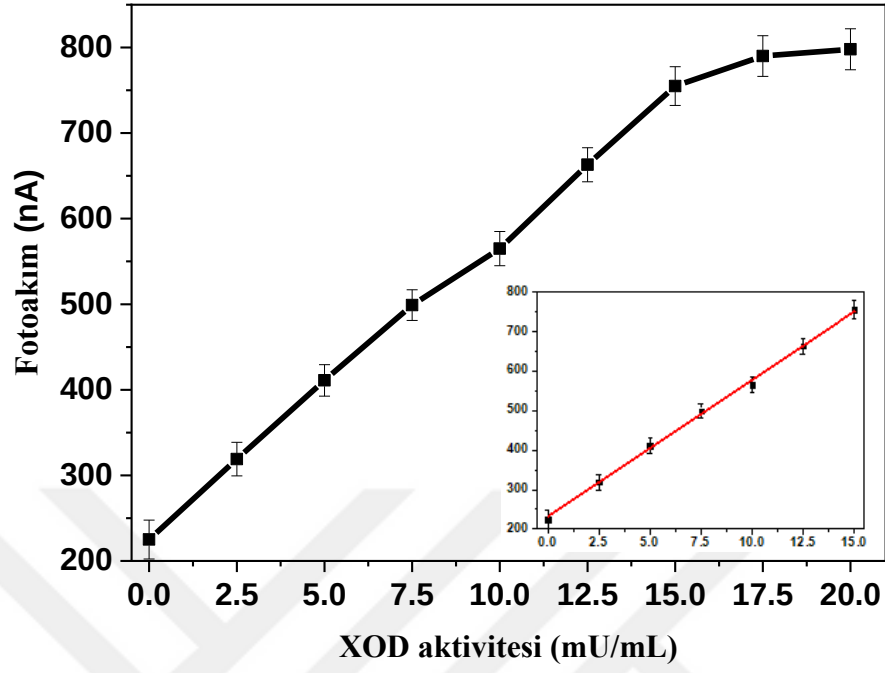
4.6.4.4. Girişim etkisi

Girişim yapan maddeler 15 mU/mL KOD çözeltisine ilave edildi ve fotoakım ölçümleri alındı. Şekil 4.98.'e göre, 0,2 mM askorbik asit, sükroz, laktoz ve 5 mM

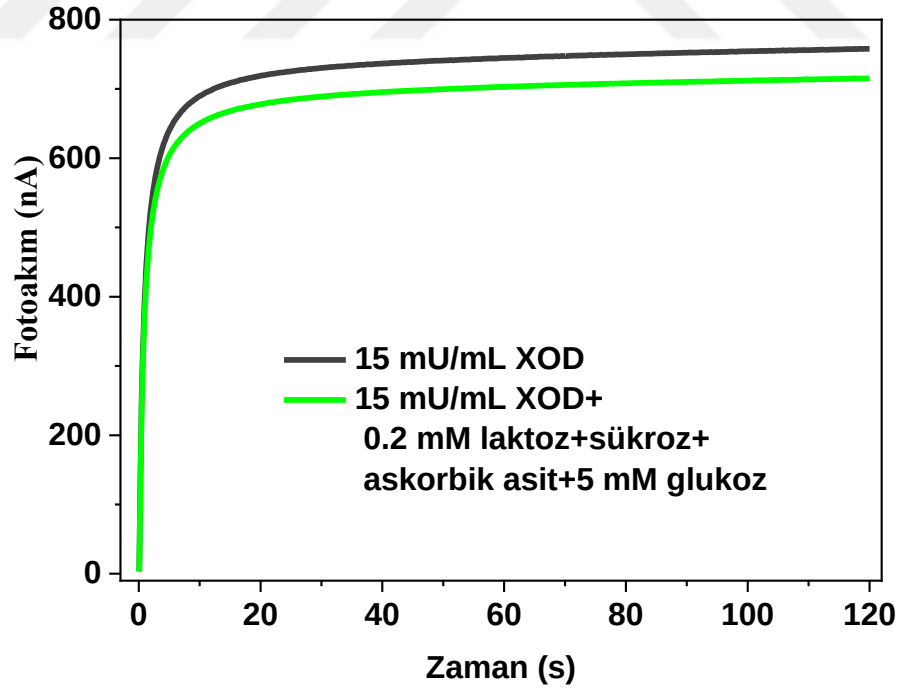
glukoz ilavesi, biyosensörün H_2O_2 'e tatmin edici seçiciliğini doğrulayan %4,59'luk bir fotoakım artışına yol açtı.



Şekil 4.96. Biyosensörün farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında KL altında fotoakım üretimleri (A) ve Fotoakım-konsantrasyon grafiği (iç şekil: grafiğin doğrusal kısmı) (B)



Şekil 4.97. Fotoakım-KOD aktivitesi grafiği (iç şekil: grafiğin doğrusal kısmı)



Şekil 4.98. Girişim çalışması

4.7. Th-T-B-TNT/Ti

4.7.1. Th-T-B-TNT/Ti'nin hazırlanması

TNT'lerin PEK özellikleri, doping, termal işlem ve boya ile duyarlılaştırılma işlemleri ile geliştirildi ve yapımı Şekil 4.99.A'da gösterildi. Anodik oksidasyon, iyi düzenlenmiş TNT'lerin üretimi için basit, düşük maliyetli ve etkili bir prosedürdür. TNT'lerin çapı, anodizasyon voltajı ile kontrol edilir ve uzunluk, anodizasyon süresi ve elektrolit tipine göre uyarlanabilir [103]. Anodizasyon voltajı 10 V'tan 50 V'a değiştirilerek farklı çaplarda TNT'ler üretildi, dolayısıyla farklı FDB'ler üretildi (Şekil 4.100.A). Yansıma pikleri, farklı gözenek çaplarına sahip B-TNT-Th-T'nin FDB'sini temsil eder. FDB noktaları, TNT sentez potansiyellerine paralel bir kırmızıya kayma ve dolayısıyla artan gözenek çapları gösterdi (Şekil 4.100.B). 10 V'un altındaki potansiyellerde, düzenli TNT sıralaması gözlenmedi ve 50 V'tan yüksek potansiyellerde TNT katmanı yüzeyden kalktı. İç nanotüp çapı 48 nm'den 263 nm'e artan sentez potansiyeliyle yükseldi (Şekil 4.100.B).

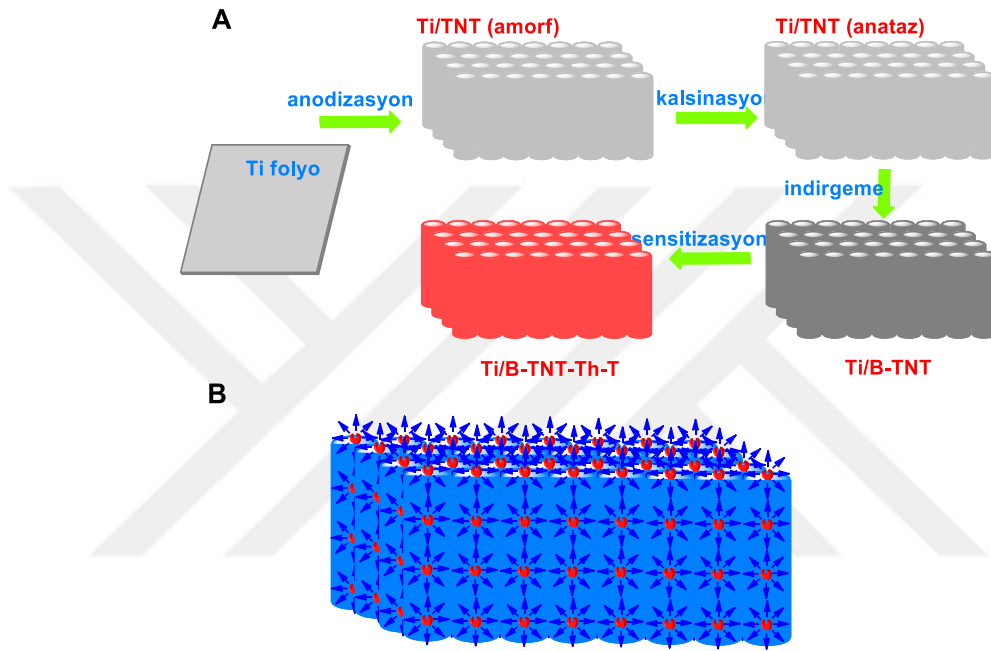
Gözenek çapındaki bir artış spesifik yüzey alanını azaltır fakat TNT gözenekleri boyunca difüzyon, kütle transferi ve foton penetrasyonu gibi özellikler iyileştiğinden, fotoakım, TNT gözenek çapının 210 nm'ye kadar artmasıyla artmıştır (Şekil 4.101.). Bununla birlikte, azalan yüzey alanı artık yüksek gözenek çaplarında telafi edilemez ve sonuç olarak 263 nm çapa sahip TNT'lerde fotoakım azalır. Bu nedenle, sonraki deneyler için 210 nm (40 V) çaplı TNT seçildi. Ayrıca optimum pH ve sıcaklığın sırasıyla pH: 9 ve 37 °C olduğu bulundu (Şekil 4.102.A ve B).

4.7.2. Th-T-B-TNT/Ti'nin karakterizasyonu

4.7.2.1. SEM analizi

Şekil 4.103.A-C, 40 V'luk sabit voltaj altında oluşan bir nanotüp katmanını gösterir. TNT'lerin üstten SEM görüntüsü, substrata dikey olarak yönlendirilmiş ve oldukça iyi sıralanmış dizileri gösterdi. 210 nm çaplı TNT'lerin duvar kalınlığı yaklaşık 25 nm

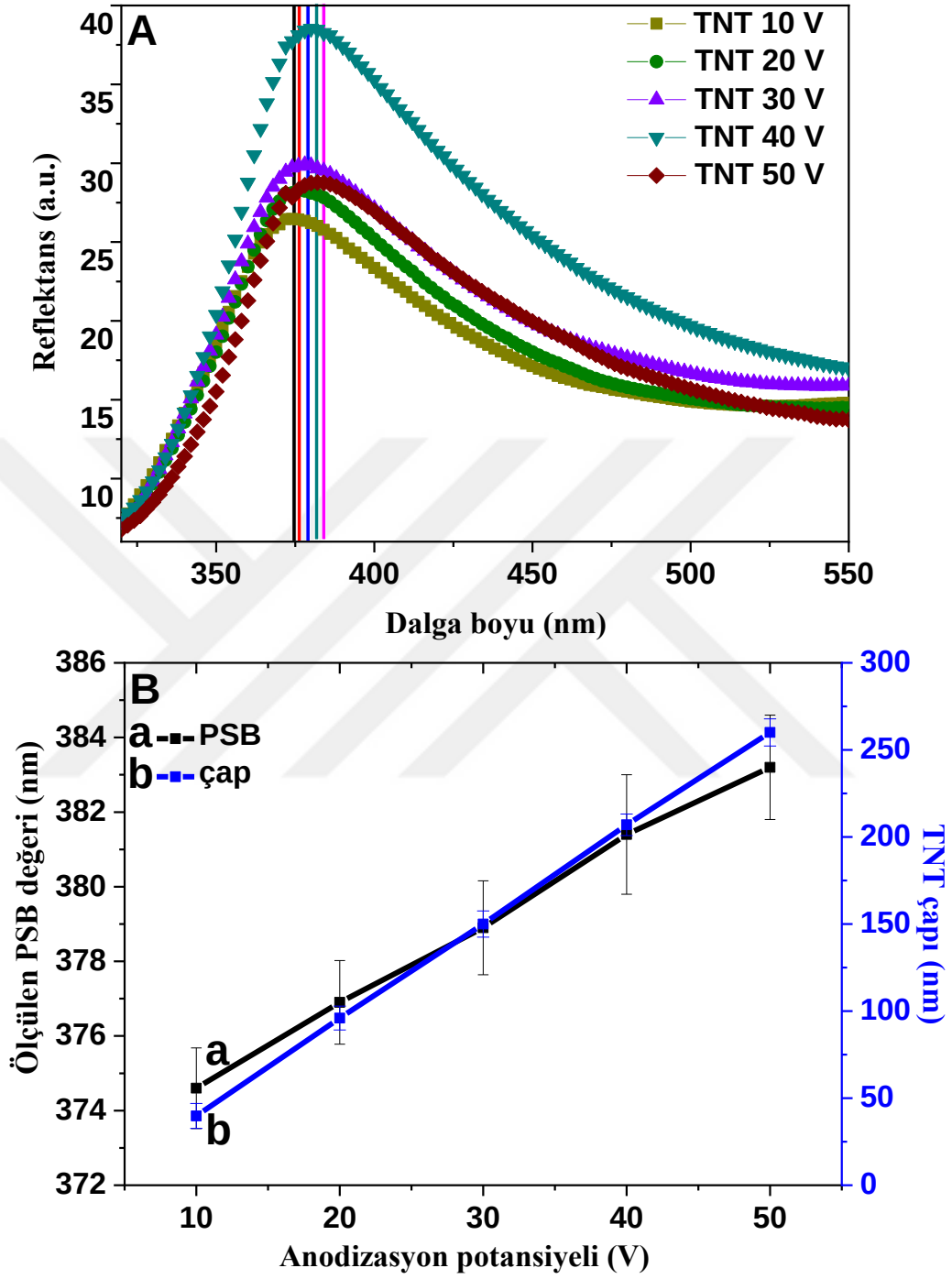
olduğu bulundu. İnce duvarlı dairesel diziler, ışık yoğunluğunu rezonant olarak artırarak duvarlar boyunca polarize ışık modlarını barındırabilir. Üst kısımda kalıcı kimyasal aşındırmaya atfedilebilecek nano ölçekli bir boşluk gözlemlendi [103]. TNT'ler esas olarak bir aşındırma süreciyle ortaya çıkar ve TiO_2 çözünme ve oksidasyon süreçlerinin dengesi TNT'lerin büyümesini sağlar. TiO_2 bariyer tabakası aşağıdaki reaksiyona göre çözünür.



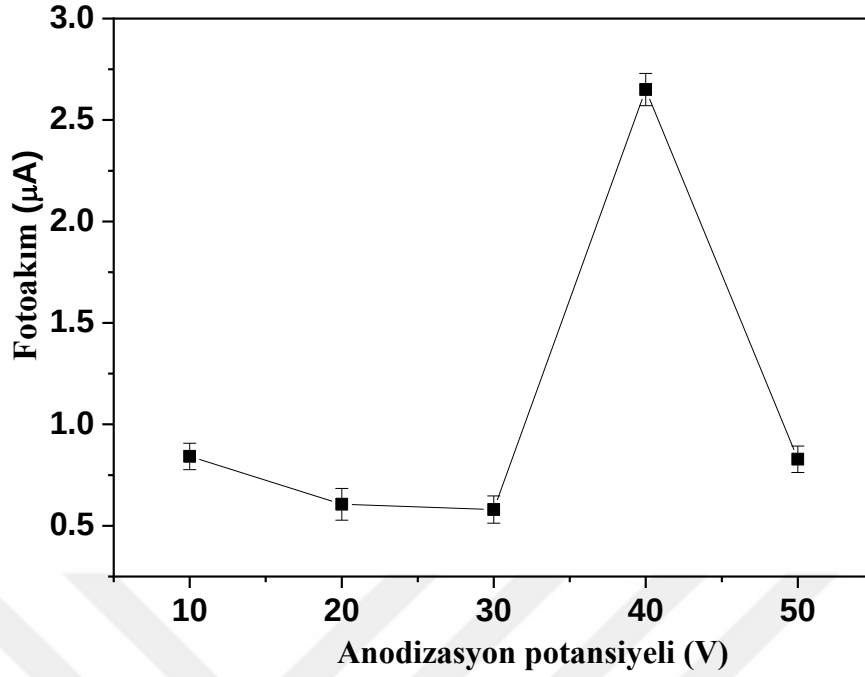
Şekil 4.99. Ti/B-TNT-Th-T'nin oluşum şeması (A) ve TNT içinde çoklu KL saçılımı (B)[108]



TNT'lerin elektrokimyasal indirgenmesi, yüzeydeki Ti^{4+} ($3d^0$)'ı, H katkısı ($\text{TiO}_{2-x}\text{H}_x$) ve/veya oksijen boşlukları (TiO_{2-x}) ekleyerek Ti^{3+} ($3d^1$)'e dönüştürür -her ikisi de taşıyıcı (elektron) yoğunluğunu artırır- ve TiO_2 kristal çekirdeğini çevreleyen amorf $\text{TiO}_{2-x}\text{H}_x$ kabuğunda kusurların oluşumuna yol açar [68, 190]. Görünür ışık adsorpsiyonunda bir artışla birlikte amorf kabuktaki Ti-H bağları nedeniyle renginin siyaha dönüştüğü düşünülmektedir [71]. TNT kaplı elektrotlar, görünür ışık altında güçlü opaklaşma gösterdi (Şekil 4.103.A iç resim). TNT'lerin geniş spesifik yüzeyi, KL'yi verimli bir şekilde kullanmak için çok uygundur ve PEK reaksiyonları için daha fazla sayıda aktif reaksiyon alanı sağlar (Şekil 4.99.B) [103].



Şekil 4.100. Farklı çaplardaki Ti/B-TNT-Th-T'nin reflektans spektrumları (havada ve ışığın geliş açısı $\theta = 0^\circ$) (A) FDB dalga boyunun uygulanan potansiyelle değişimi (B)



Şekil 4.101. Farklı potansiyelerde üretilen TNT'lerin fotoakıma etkisi

4.7.2.2. EDS analizi

Ti, O ve S elementlerinin spesifik dağılımını araştırmak için EDS haritalaması alındı (Şekil 4.103.D). Titanyum ve oksijenin dağılımının homojen olduğu görüldü. Ayrıca Th-T'nin kükürt atomlarının TNT yüzeyinde homojen olarak dağılmış olduğu görüldü.

4.7.2.3. Fotonik kristal özellikleri

TNT'lerin periyodik yapısı gelen ışığın açısına bağlı olarak yansıma gösterir ve yavaş foton etkisi ile belirli bir dalga boyu aralığında ışık adsorpsiyonunu artırır. Denklem 4.13'deki Snell yasası, FDB'nin dalga boyunu belirleyen nanotüp çapının hesaplanmasına izin verir [33, 94]:

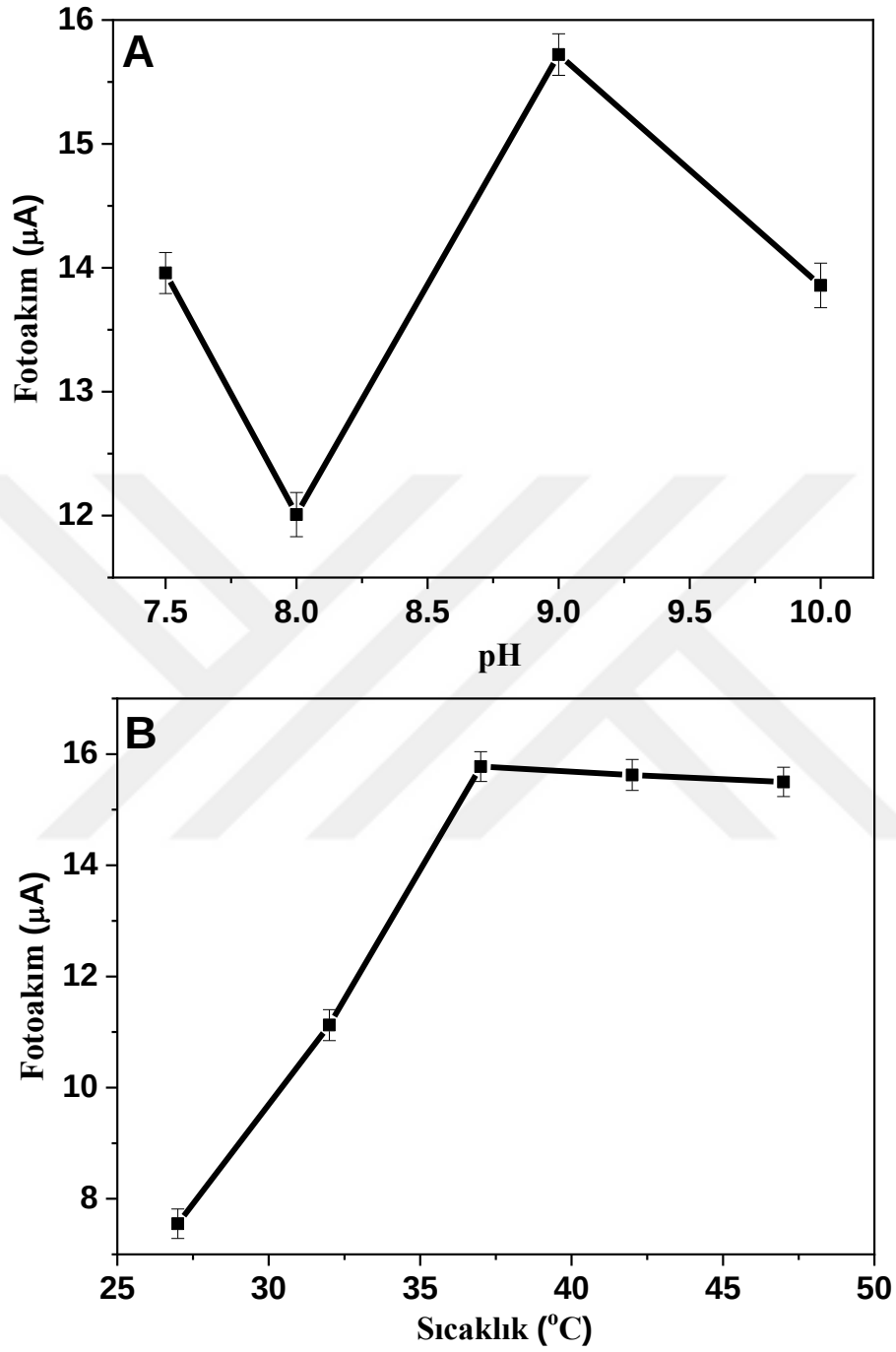
$$d = \frac{1}{2\sqrt{(n^2_{materyal} - \sin^2 \phi n^2_{ortam})}} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (4.13)$$

burada d, TNT'lerin çapıdır, λ_1 ve λ_2 , absorbans spektrumundaki tepe (573 nm) ve çukur (373 nm) dalga boylarıdır, ϕ , ışığın geliş açısıdır (0°), $n_{materyal}$ ve n_{ortam} için

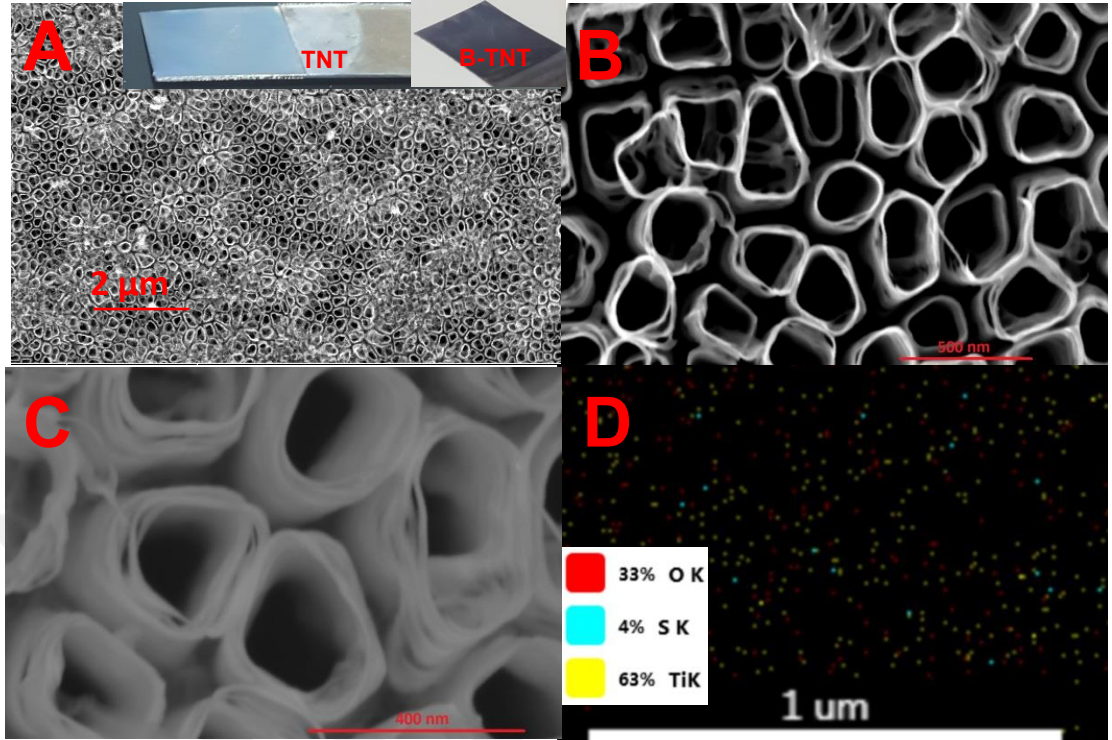
kırılma indisi değerleri sırasıyla TiO_2 (2,5) ve hava (1,0). Çap, SEM analizinde bulunan çapa yakın olan 214 nm olarak bulundu (210 nm). Tahmin edilen ve ölçülen çap arasındaki fark, kalsinasyon sırasında nanotüp çaplarının küçülmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.7.2.4. UV-vis spektrumları

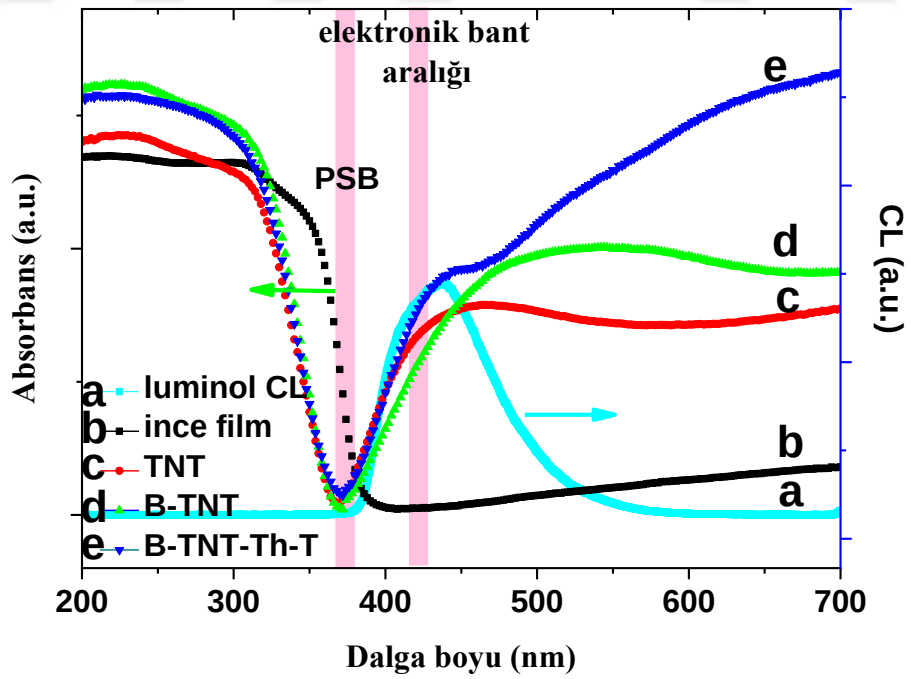
UV-vis çalışmasına göre (Şekil 4.104.), her örnek için 373 nm'de merkezlenmiş FDB'nin kırmızı ve mavi kenarında ışık absorpsiyonunda bir artış gözlemlendi. FDB'nin mavi taraf absorpsiyonu, TiO_2 uyarım dalga boyu ile örtüşmektedir [191]. TNT'lerin absorpsiyon spektrumunda, 400-600 nm arasındaki geniş ve yoğun bant "yavaş ışık etkisinden" kaynaklanmaktadır [33]. Burada, mavi kenar fotonları esas olarak düşük dielektrik ortamda (hava veya su) lokalizedir ve kırmızı kenar fotonları ağırlıklı olarak yüksek dielektrik ortamda (TNT duvarları) yoğunlaşır [93]. Mavi kenar ayarı, FDB'nin fotonların daha kısa dalga boylarında TNT'lere girmesini yasaklaması ve böylece absorpsiyonu azaltması nedeniyle fazla uygun değildir [100]. Bununla birlikte, kırmızı kenar ayarı, absorpsiyon dalga boyuyla eşleştiğinde daha iyi verimlilikle sonuçlanır [93, 94, 102]. Burada, FDB'nin kırmızı tarafı KL emisyon spektrumunu kapsayacak şekilde B-TNT'lere ve Th-T duyarlı elektrotlara ayarlandı ve absorpsiyon her adımda artırıldı. TNT'lerin absorpsiyon spektrumuna kıyasla, B-TNT'ler, Ti^{3+} ve/veya oksijen boşluklarının varlığından dolayı tüm görünür alanda (>400 nm) absorpsiyonu önemli ölçüde artırdı [105, 191, 192]. Oluşturulan fotoelektrotun absorpsiyon profili, NT dizilerine dikey olarak hareket eden KL emisyon spektrumuyla yüksek derecede örtüştü ve kırmızı kenarda en yüksek KL absorpsiyonu sağlandı [193]. Ayrıca, TNT'lerin ışığı içinde tutacak kadar kalın olması nedeniyle, absorpsiyondaki artış, ışığın nüfuz etmesine ve FK içinde kalmasına bağlanabilir [96]. Son olarak, Rayleigh saçılma yoğunluğu, luminol KL aralığı gibi düşük dalga boyu aralıklarında güçlüdür ve materyal periyodik yapısı ile geri saçılmaya katkıda bulunur. Böylelikle, FK içinde daha uzun foton ömrü sayesinde ışık absorpsiyonu artırıldı [100]. FDB'de artan yansıma, FK özelliklerinin olmaması nedeniyle FK olmayan ince filmde oluşmadı.



Şekil 4.102. Optimum pH (A) ve sıcaklık (B) grafikleri



Şekil 4.103. SEM görüntüleri: Ti/B-TNT-Th-T (A-C) (iç şekil: TNT ve B-TNT'nin yapısal renklenmesi), Ti/B-TNT-Th-T'nin elementel harita görüntüsü (D)

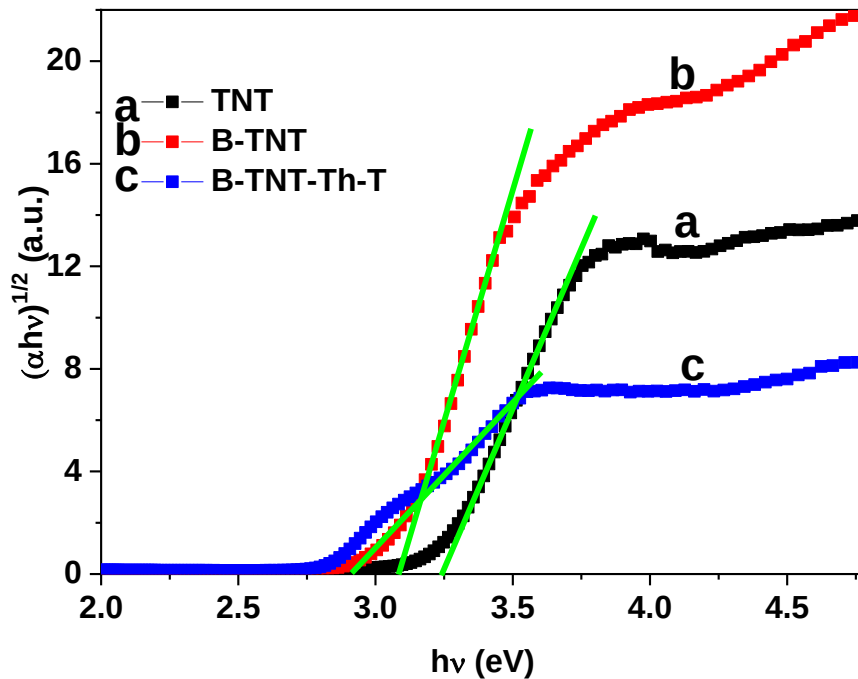


Şekil 4.104. Fotoelektrotların UV-vis spektrumları (havada ve ışığın geliş açısı $\theta = 0^\circ$) ve luminolün emisyon spektrumu

4.7.2.5. Bant aralığı enerjisi

Materyallerin bant aralığı enerjilerini hesaplamak için aşağıda verilen Tauc formülü kullanılmıştır (Denklem 4.9.) [33, 194].

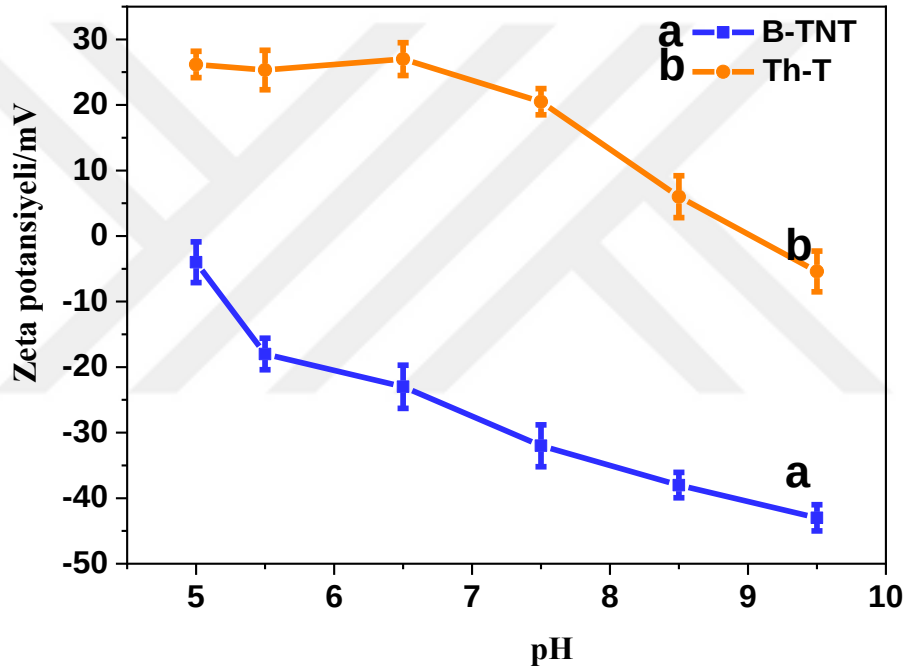
Optik bant aralığı değerleri, Şekil 4.105.'de gösterildiği gibi $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı doğrusal kısmı ekstrapole edilerek hesaplandı ve E_g değerleri TNT ve B-TNT için sırasıyla 3,20 eV ve 3,04 eV olarak bulundu. Amorf $\text{TiO}_{2-x}\text{H}_x$ 'teki kusurların TiO_6 'nın oktahedral simetrisini bozduğu ve VB ve CB'de iki kuyruk oluşumunun bant aralığını daralttığı öne sürülür [190]. Ayrıca, amorf kabuktaki $(\text{TiO}_{2-x}\text{H}_x)$ Ti-H bağları ve oksijen boşlukları bir dizi ayrı enerji seviyesi sağlar ve CB'nin enerji seviyesini azaltır [68, 190]. Beklendiği gibi, Th-T ile duyarlılaştırılması bant aralığında (2,95 eV) kırmızıya kaymaya neden oldu ve bu, luminol KL'nin kullanılması için daha avantajlıdır. Çünkü, bant aralığı (420 nm) KL'nin (438 nm) maksimum dalga boyunun yakınındadır. KL kullanımı durumunda, TNT'lerdeki yerel kusurlar nedeniyle ışık saçılması meydana gelebilir. Bununla birlikte, KL kullanıldığında, KL'nin daha büyük fraksiyonunun TNT'lere dik olarak dağıldığı ve yavaş fotonların fotoakımı önemli ölçüde geliştirdiği açıktır (Şekil 4.99.B).



Şekil 4.105. Kubelka-Munk grafikleri

4.7.2.6. Zeta potansiyeli

B-TNT ve Th-T etkileşimlerini açıklamak için Zeta potansiyeli çalışmaları yapıldı. B-TNT'lerin zeta potansiyel eğrisi, çalışma pH aralığı boyunca negatif yüklü bir yüzey gösterdi. Öte yandan, Th-T pH 9'da pozitif yüklü yüzey sergiledi. pH 9'da elektrostatik etkileşimlerle Th-T katmanının B-TNT yüzeyine tutunabileceği sonucuna ulaşılabilir (Şekil 4.106.). Duyarlılaştırılma katmanı ile TNT'ler arasındaki iyi etkileşimler, hızlı şarj aktarımına, verimli fotojenere yük ayırma yol açar ve bu da daha yüksek PEK verimliliği ile sonuçlanır.



Şekil 4.106. Zeta potansiyeli grafikleri

4.7.2.7. XRD analizi

Şekil 4.107.'de, XRD paterni titanyum pikleriyle birlikte TiO_2 'in saf anataz fazına (ICDS: 98-015-4601) indekslenebilir. X ışını kırınım modeli, $38,3^\circ$, $40,1^\circ$, $52,9^\circ$ ve $70,6^\circ$ 'de sırasıyla titanyumun (002), (101), (102) ve (103) düzlemlerine atfedilebilecek tipik 4 pik gösterdi. Anataz fazı, $2\theta = 25,3^\circ$, $37,7^\circ$, $38,5^\circ$, 48° , $53,8^\circ$, 55° , $62,6^\circ$ ve $68,7^\circ$ 'de belirlenen sırasıyla (101), (004), (112), (200), (105), (211), (204) ve (116)

karakteristik düzlemleri ile gözlemlenebilir. TNT'lerin kırınım pikleri, elektrokimyasal indirgemediği sonra değişmez [192].

4.7.3. Th-T-B-TNT/Ti'nin elektrokimyasal özellikleri

4.7.3.1. Mott-Schottky ölçümleri

Yük taşıyıcı (verici) yoğunlukları, Mott-Schottky analizinden bulunabilir (Şekil 4.108.). Mott-Schottky analizi, 0,1 M Na₂SO₄ çözeltisinde 5 mV genlikte ve 50 mV s⁻¹ tarama hızına sahip 960 Hz sabit frekansta fotoelektrotlar üzerinde yapıldı. Mott-Schottky denklemi, kapasitansın karesinin tersini donör yoğunluğu, N_D ve bant potansiyeli, V_{FB} ile aşağıdaki gibi ilişkilendirir:

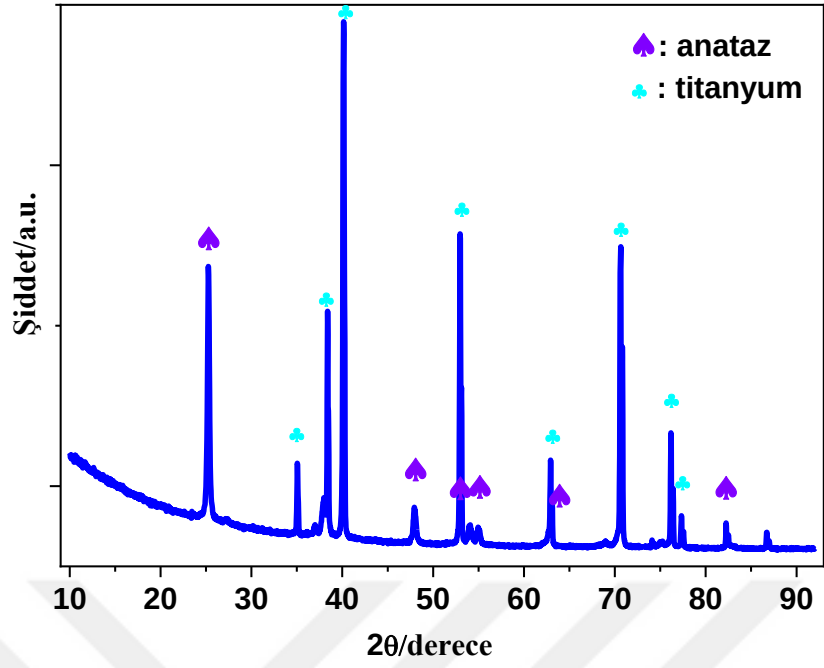
$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_s N_D} \right) \left[(V - V_{FB}) - \frac{k_B T}{e} \right] \quad (4.14)$$

N_D'nin donör yoğunluğu olduğu, C yarı iletkendeki alan şarj kapasitansı, e elemental yük sabiti (1.602.176.634x10⁻¹⁹ C), ε₀ vakum geçirgenliği (8,854x10⁻¹² C V⁻¹ m⁻¹), ε_s TiO₂'in dielektrik sabiti (ε = 170), V uygulanan potansiyel, k_B Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Mott-Schottky grafiklerinin pozitif eğimi, tüm fotoelektrotların n-tipi yarı iletkenlerden yapıldığını gösterdi. Mott-Schottky grafiklerinden elde edilen eğimler, TNT'lerden B-TNT-Th-T'ye doğru küçüldü, bu da modifikasyonlardan sonra daha yüksek donör yoğunluklarının elde edildiğini gösterir. Mott-Schottky grafiklerinin eğimlerinden tahmin edilen yük taşıyıcılarının yoğunluğu TNT, B-TNT ve B-TNT-Th-T için sırasıyla 2,07x10²¹ cm⁻³, 2,96x 10²¹ cm⁻³ ve 4,36x10²¹ cm⁻³ olduğu bulundu. Artan donör yoğunlukları, TNT'ler için elektron donörü görevi gören artan oksijen boşluklarından kaynaklanmaktadır. Donör yoğunluğundaki artış daha düşük dirence neden olur ve Fermi seviyesinin CB'ye doğru yükselmesine neden olur. Bu durum, TiO₂/Ti arayüzünde bant bükülmesini iyileştirir ve elektrolit/TiO₂/yük toplayıcı elektrot boyunca yük ayrışımını kolaylaştırır [107]. Bant potansiyelleri (V_{FB}), TNT, B-TNT ve B-TNT-Th-T için sırasıyla 0,82 ve -1,03 ve -0,81 V (Ag/AgCl) olarak bulundu. B-TNT'lerin V_{FB}'sinin daha negatif potansiyele doğru kayması, elektrik iletkenliğini artıran Ti³⁺ ve oksijen boşluklarının varlığından kaynaklanır [107,

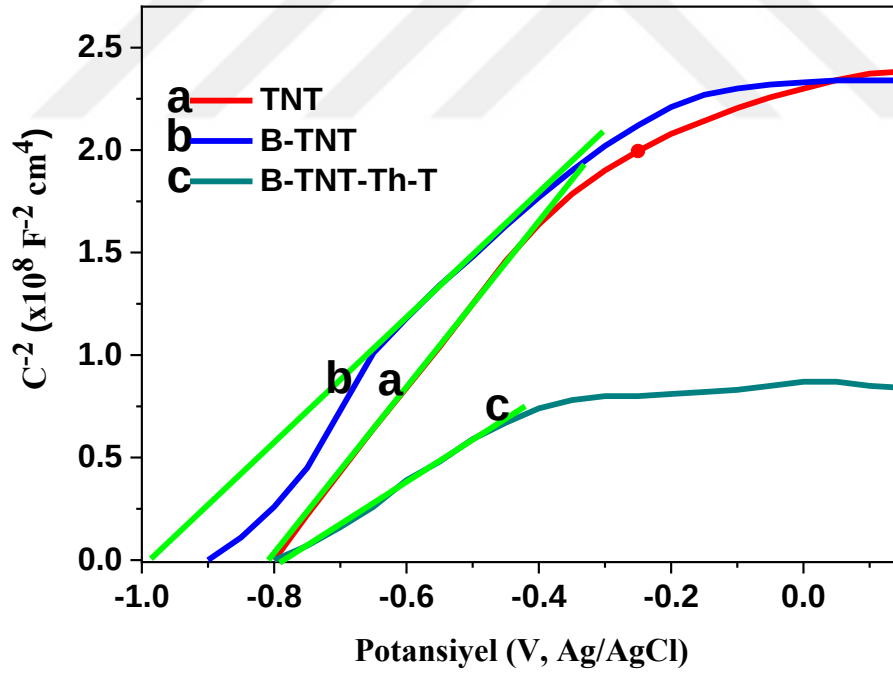
192]. Ayrıca, n-tipi yarı iletken sistem, ortamdaki oksijenin neden olduğu girişim yapan fotoakım üretimini ortadan kaldırır. Bundan dolayı bu çalışmada, gözlenen fotoakım değerleri oksijen seviyelerinden bağımsızdır. Literatüre göre, CdSe/ZnS KN'leri gibi negatif potansiyelerde bulunan CB değerli PEK sistemlerde negatif potansiyelerde negatif fotoakımlar oluşarak oksijen hidrojen peroksit indirgenir [195, 196].

4.7.3.2. LSV ölçümleri

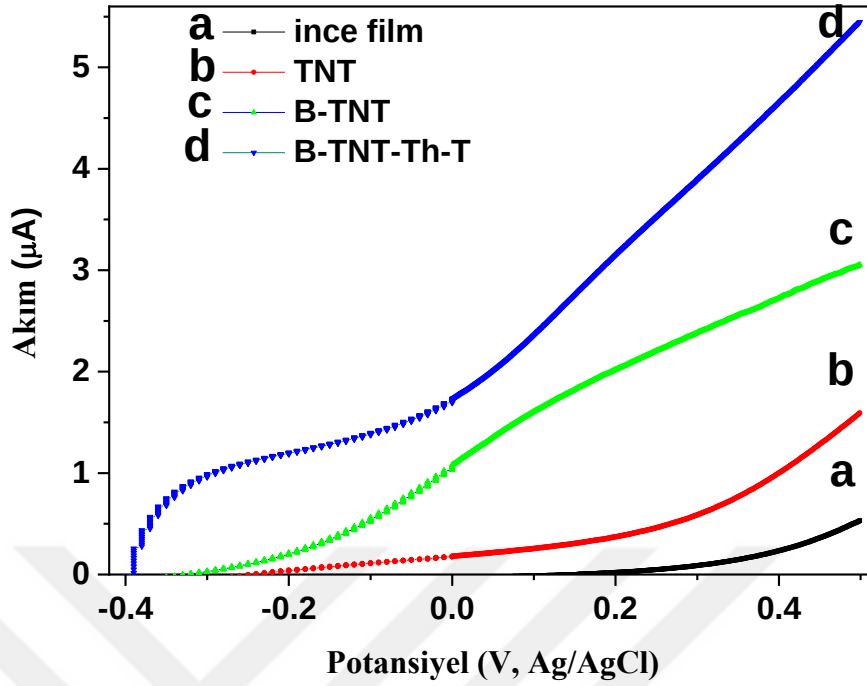
Uygulanan potansiyel, fotoakım yanıtını önemli ölçüde etkileyebilir. Akım yoğunluğu-potansiyel grafikleri, aydınlatma altında 0,5 M Na₂SO₄ sulu çözeltide 0,1 V s⁻¹ süpürme hızına sahip doğrusal süpürme voltametri ile çıkarıldı. B-TNT-Th-T modifiye elektrotun grafiğine göre, voltaj 0 V'ta bir düzlüğe ulaştı, bu da düşük potansiyel çalışması için avantajlıdır (Şekil 4.109.) ve sonra suyun oksidasyonundan kaynaklanan fotoakımlar, uygulanan voltajın artmasıyla hızlı bir şekilde arttı, bu da tipik bir n-tipi yarı iletken sistemin göstergesidir [197]. -0,4 V'tan daha negatif voltajlar, yüksek elektron deliği rekombinasyonu ile ışığa duyarlı malzemeden elektroda elektron taşınmasını engeller. Fotoakım başlangıç potansiyeli, TNT kaplı elektrotta -0,28 V'ta meydana gelirken, B-TNT kaplı elektrotta -0,37 V'a (Ag/AgCl) kaydı. Ayrıca, B-TNT-Th-T için -0,41 V değerinde daha negatif bir başlangıç potansiyeli gözlemlendi. VB enerjileri TNT, B-TNT ve B-TNT-Th-T için sırasıyla -4,20 eV, -4,25 eV ve -4,27 eV olarak bulundu. Bulgular, B-TNT'ler ve Th-T arasındaki bağlantı nedeniyle VB seviyesinin daha negatif potansiyele kaydığını doğruladı. VB seviyesinin negatif kayması, yarı iletken malzeme için daha iyi bir fotojenere yük ayrımını ve daha indirgeyici gücü gösterir, bu da PEK performansı etkili bir şekilde iyileştirir [72].



Şekil 4.107. B-TNT'nin XRD grafiği



Şekil 4.108. Fotoelektrotların LSV eğrileri



Şekil 4.109. Mott-Schottky eğrileri (karanlıkta)

4.7.3.3. Fotoakım ölçümü

KL ile çalışan PEK biyosensörün çalışma prensibi Şekil 4.110.'da gösterildi. Burada, enzimatik reaksiyondan salınan H_2O_2 ile alkali bir çözelti içindeki luminol, biyokatalizör heme varlığında KL üretir. KL, duyarlılaştırılma katmanı tarafından absorplanır ve bu, ışığa duyarlı materyallerin her birinde bir fotojenere yük çifti (e^-/h^+) oluşumuna yol açar. Elektron boşlukları, duyarlılaştırılma tabakası-elektrolit arayüzüne hareket eder ve TEA, bir elektron verici olarak elektron boşluklarını yüksüzleştirir. Ayrıca, elektrot/elektrolit arayüzündeki doğrudan glukoz oksidasyonu, fotoakım oluşumuna bir dereceye kadar katkıda bulunabilir [28, 198]. Burada, eşzamanlı elektron boşluklarının yüksüzleştirilmesi, yük ayrımını hızlandırır. Elektronlar Ti tabana aktarılır ve karşıt elektroda iletilirler. Ayrıca, Th-T ile duyarlılaştırılma, B-TNT'lerde toplu rekombinasyonu baskılayabilir ve böylece PEK aktiviteyi artırabilir [71]. Şekil 1.7.12.'de gösterildiği gibi, B-TNT'lerin ve Th-T'nin bant yapıları birbirleriyle iyi eşleşir. Th-T'nin en düşük boş moleküler orbitali (LUMO) ($-1,5$ V vs NHE) [199] TiO_2 'in CB potansiyelinden ($-0,6$ V) [33] daha büyüktür ve TiO_2 'in VB potansiyeli ($3,1$ V) [33], Th-T'nin en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) ($0,5$ V) değerinden daha düşüktür [199]. Etkili eşleştirme, fotojenere

4.7.4. Th-T-B-TNT/Ti'nin biyosensör performansı

4.7.4.1. PEK glukoz ölçümü

Fotoakım üretimi, elektron vericisi olarak 20 mM TEA içeren 0,1 Tris-HCl tamponunda (pH 9,0) 0 V'ta ölçüldü. Şekil 4.112.A, farklı glukoz çözeltileri konsantrasyonlarında Ti/B-TNT-Th-T için fotoakıma karşı zaman eğrilerini gösterir. Fotoakım oluşumu, 0,027-5 mM aralığında artan glukoz konsantrasyonları ile doğrusal olarak arttı ve sonra sabit bir değere yaklaştı (Şekil 4.112.B.). Michaelis-Menten kinetiğine uygun bir sonuç gözlemlendi. Grafiğin doğrusal kısmının denklemi $1,37 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ hassaslıkla şu şekilde formüle edildi: $I (\mu\text{A}) = 1,367 (\pm 0,076) C (\text{mM}) + 5,615 (\pm 0,164) (R^2 = 0,9989)$ (iç şekil). LOD 8 μM , LOQ ise 27 μM olarak bulundu.

4.7.4.2. Biyosensörün tekrarlanabilirliği ve kararlılığı

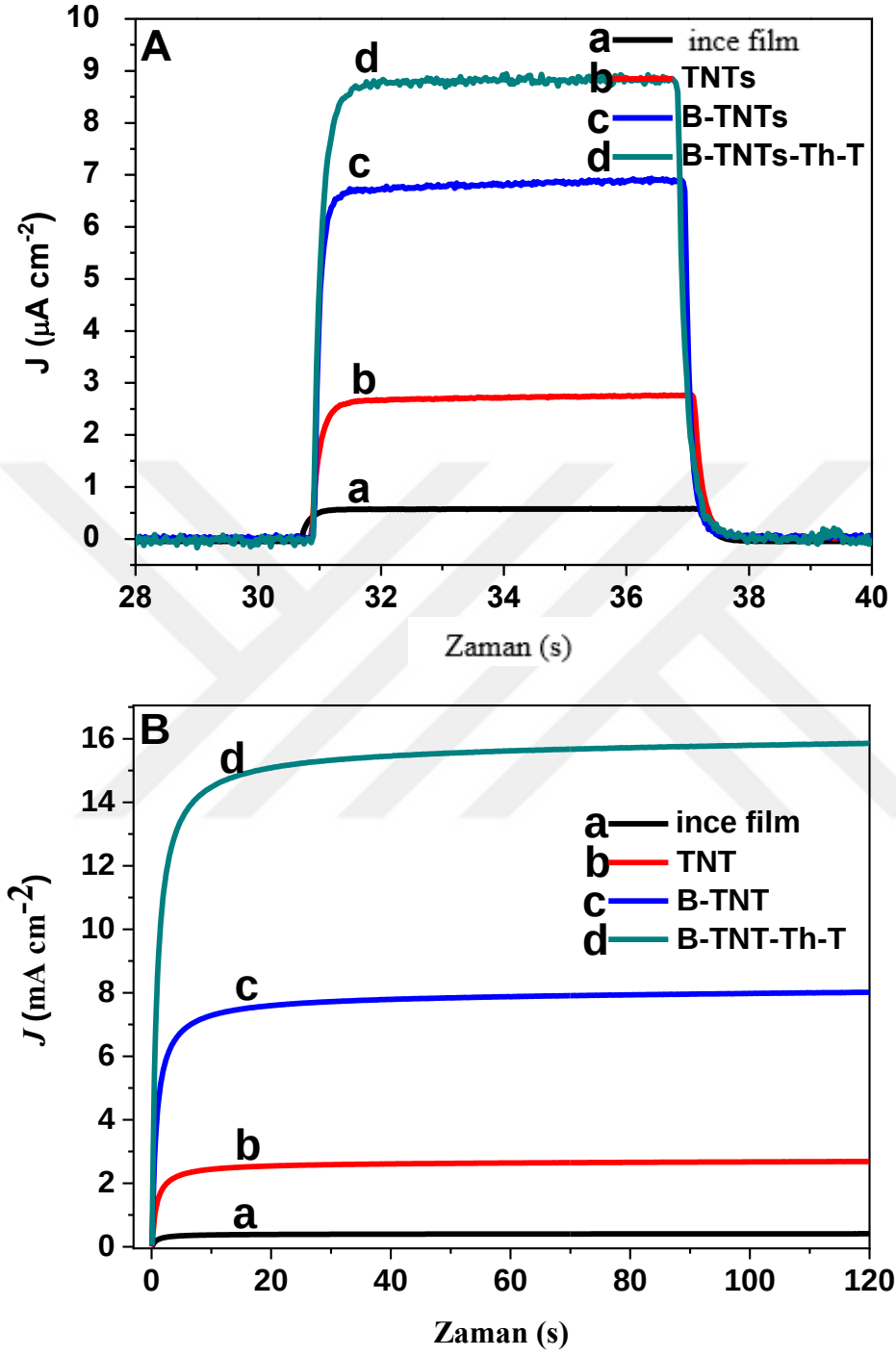
Fotoelektrot malzemesinin sağlam yapısı ve PEK kararlılığı tatmin edici tekrar üretilebilirliğe yol açtı (RSD: %93,4). Aynı elektrodun fotoakım üretimi, TNT'lerin Ti folyoya sağlam tutması nedeniyle 6 hafta sonra ilk tepkinin %98'ini koruyarak yüksek stabilite sağladı.

4.7.4.3. Girişim etkisi

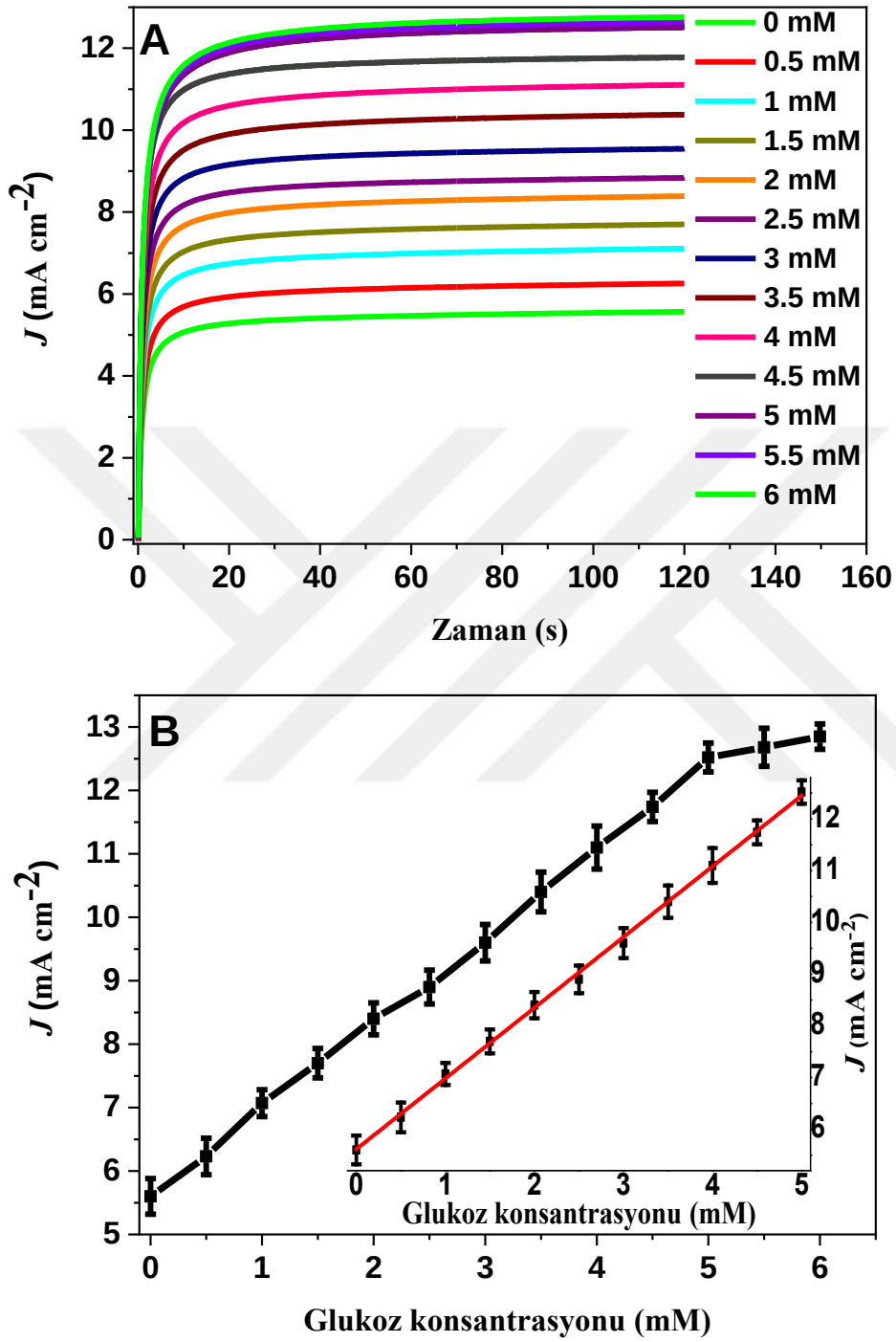
5 mM glukoz çözeltisine 1 mM girişim yapıcı maddelerin eklenmesi, biyosensörün glukozu tatmin edici seçiciliğini doğrulayan %4,2'lik bir fotoakım artışına yol açtı (Şekil 4.113.).

4.7.4.4. Gerçek numune çalışması

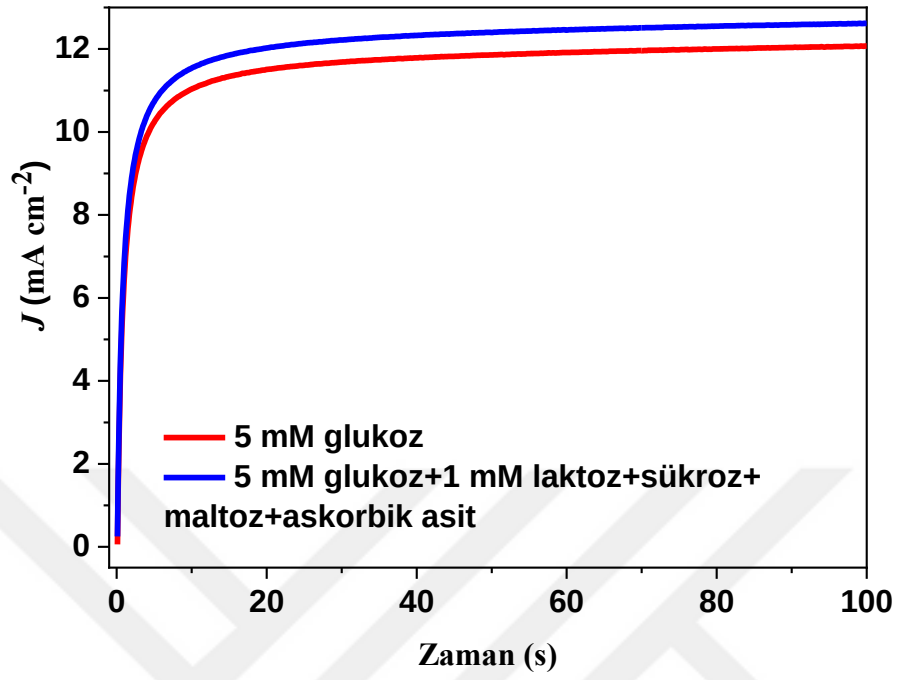
Şeftali suyunda Ölçüm için Bölüm 4.5.4.4.'deki presedür uygulandı. Eğrinin doğrusal kısmının denklemine göre şeftali suyundaki glukoz konsantrasyonu %88,6 RSD değeri ile $42,57 \pm 0,74 \text{ g L}^{-1}$ olarak bulundu. Sensörün tatmin edici doğruluğu, elektrotun içecek analizi için pratik kullanımını doğruladı.



Şekil 4.111. Fotoelektrotların görünür ışık altında (A) ve luminol KL'si altında (B) fotoakım üretimi



Şekil 4.112. Farklı glukoz konsantrasyonlarında Ti/B-TNT-Th-T'nin fotoakım değerleri (A) ve Fotoakım-glukoz konsantrasyonu grafiği (iç şekil: grafiğin doğrusal kısmı) (B)

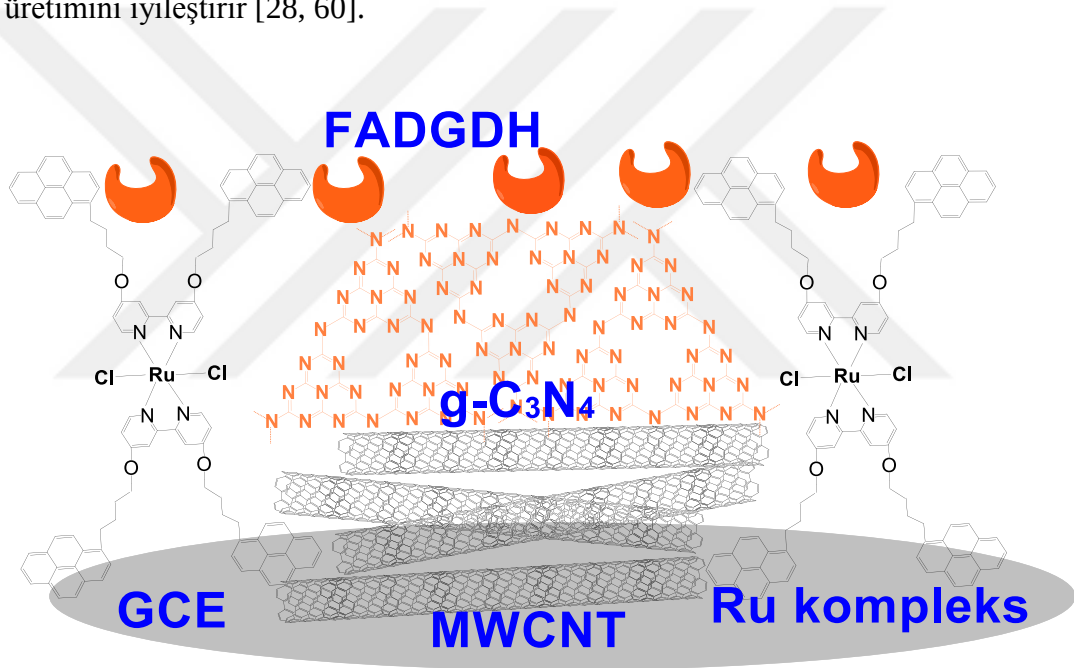


Şekil 4.113. Girişim etkisi çalışması

4.8. FADGDH immobilize edilmiş Ru (Bpy-Py₂)₂Cl₂-g-C₃N₄-ÇDKNT/GCE

4.8.1. FADGDH immobilize edilmiş Ru (Bpy-Py₂)₂Cl₂-g-C₃N₄-ÇDKNT/GCE'nin hazırlanması

PEK biyoanodunun yapımının şematik gösterimi Şekil 4.114.'de verilmiştir. g-C₃N₄ ile iyi bir temas halinde olan tek bir Ru-kompleksi tabakası, fotojenere elektron transferi ihtiyacını karşılar ve gözenekli ÇDKNT yapısının yüksek yüzey alanı, gelişmiş bir güneş ışığı kullanımını sağlayabilir. Ayrıca, ÇDKNT, ışığa duyarlı materyaller için verimli bir elektron alıcısı olarak çok önemli bir rol oynar ve fotoakım üretimini iyileştirir [28, 60].



Şekil 4.114. GCE/ÇDKNT-g-C₃N₄-cis (Bpy-Py₂)₂RuCl₂ fotoelektrotunun yapımı[200]

4.8.2. FADGDH immobilize edilmiş Ru (Bpy-Py₂)₂Cl₂-g-C₃N₄-ÇDKNT/GCE'nin karakterizasyonu

4.8.2.1. UV-vis ve emisyon spektrumları

Rutenyum kompleksinin absorpsiyonunun 350 nm ile 550 nm arasında değiştiği ve özellikle görünür ışık bölgesinde olduğu açıktır (Şekil 4.115.). Kompleks, keskin bir absorpsiyon bandıyla 385 nm'de (3,22 eV) birinci geçişi ve 440 nm'de (2,82 eV) ikinci

geçiş gösterir ve 490 nm'de (2,53 eV) olan üçüncü geçiş, metal-ligand yük transfer bandına atfedilebilir [201]. Ru-kompleksi ayrıca 460 nm (2,70 eV) ve 490 nm (2,53 eV)'de piren eksimerine atfedilebilecek emisyon bantları gösterdi [201].

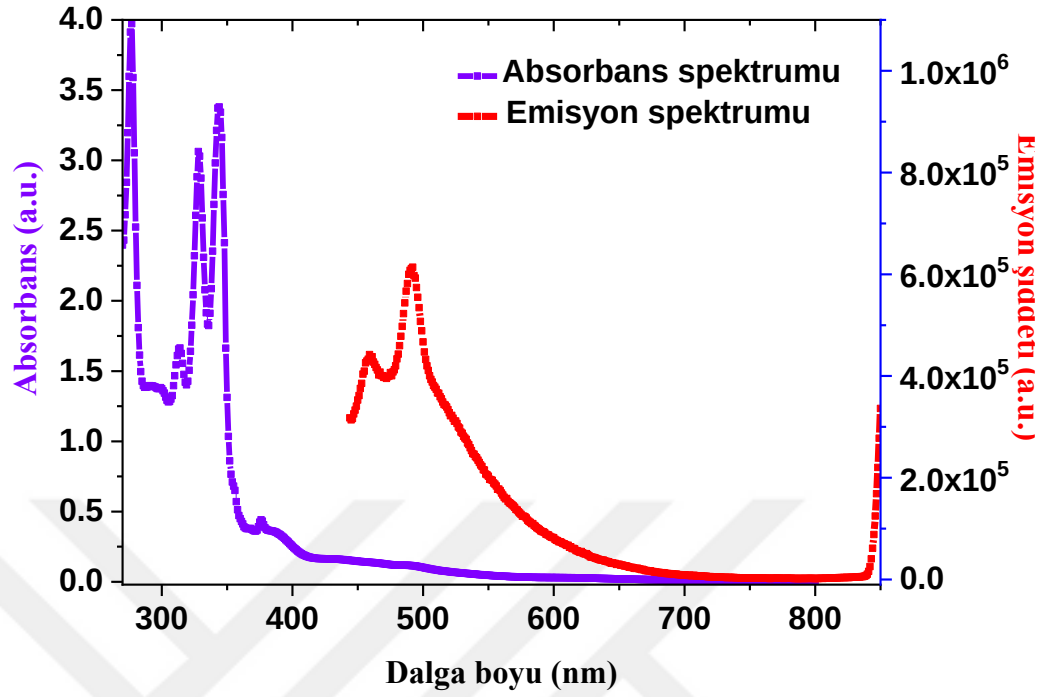
4.8.2.2. Emisyon bozunma spektrumu

Emisyon bozunma eğrisine göre, yük-ayrılmış durum 3,66 ns içinde gerçekleşir, bu da g-C₃N₄'e elektron enjeksiyonunun mikrosaniyenin altındaki bir zaman ölçeğinde gerçekleştiğini gösterir (Şekil 4.116.).

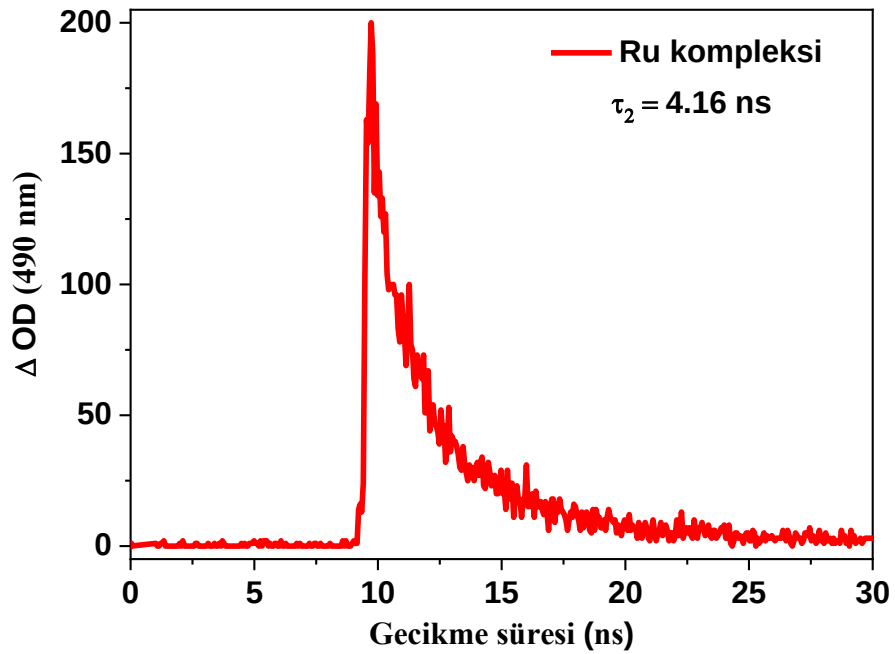
4.8.3. FADGDH immobilize edilmiş Ru (Bpy-Py₂)₂Cl₂-g-C₃N₄-ÇDKNT/GCE'nin elektokimyasal özellikleri

4.8.3.1. CV ölçümleri

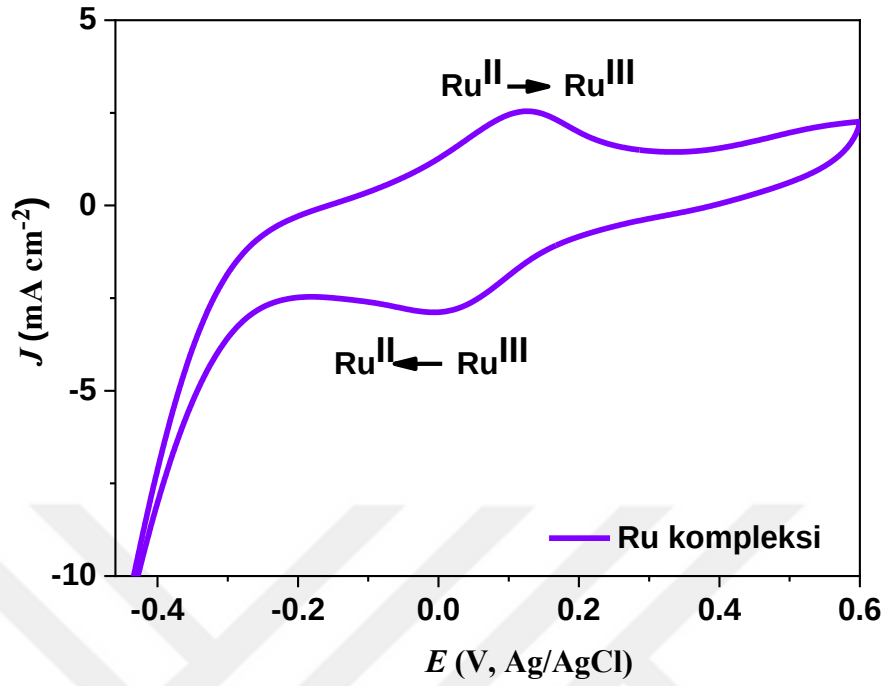
Kompleksin redoks pikleri argon ile doyurulmuş 0,1 M FT pH 7,0'de (tarama hızı: 2 mV s⁻¹), 0,13 V'luk bir ΔE_p değeri ile $E_{1/2} = 0,065$ V'ta (Ag/AgCl'ye karşı) gözlemlendi (Şekil 4.117.). Döngüsel voltamogramdan, sentezlenmiş Ru kompleksinin FADGDH ile dolaylı elektron transferi için uygun bir aralıkta bir redoks potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılabilir. Çünkü FAD'nin glukoz oksitleyen enzimlerdeki redoks potansiyeli, pH 7,0'de -0,45 V'ta (Ag/AgCl'ye karşı) ve civarında gözlemlendi [202]. Hızlı ve verimli elektron transferi için, meditatör ile FAD ünitesi arasında uygun bir potansiyel farkı gereklidir. Bu fark ne kadar yüksekse, elektron transfer verimliliği artacaktır.



Şekil 4.115. DMF’de Ru-komplekslerinin UV-vis ve floresans spektrumları (uyarılma dalga boyu: 430 nm)



Şekil 4.116. Oksijensiz DMF’de Ru-komplekslerinin emsiyon bozunma spektrumu (uyarılma dalga boyu: 490 nm ve $1,25 \cdot 10^{-4}$ M)



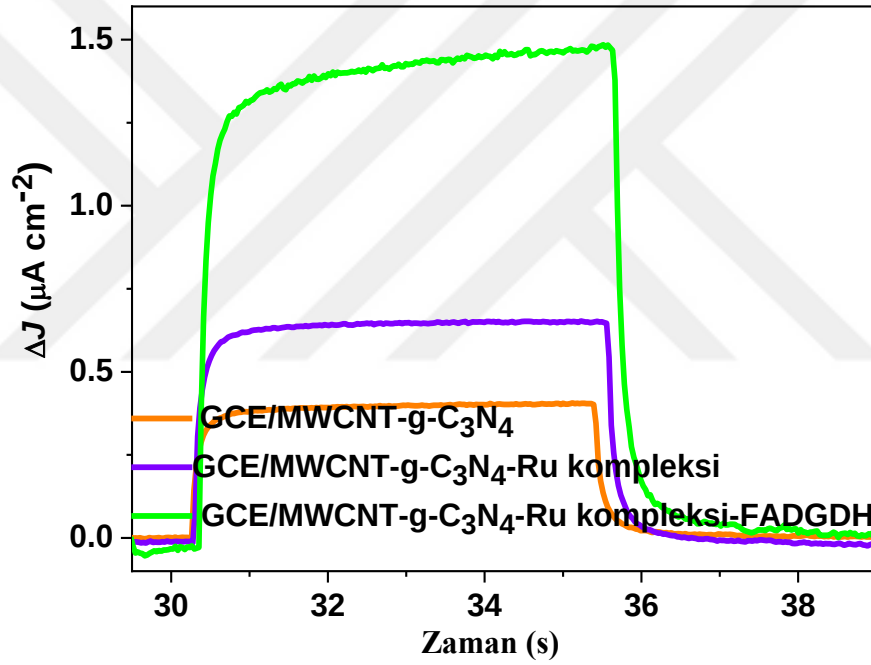
Şekil 4.117. GCE/ÇDKNT-g-C₃N₄- cis-(Bpy-Py₂)₂RuCl₂'ün CV eğrisi

4.8.3.2. Fotoakım ölçümü

Görünür ışık altında, Ru-kompleksi ve g-C₃N₄, fotojenere yük oluşturmak için uyarılır ve bir elektron vericisinin varlığında fotoakım oluşur. Burada, glukoz, fotoelektrokimyasal olarak desteklenen biyoanot tarafından oksitlenir ve mediyatör olan Ru-kompleksine iki elektron verir. Elektrot yüzeyine enjekte edilen elektronlar, dış devreden karşıt elektrota geçer. FAD, FADGDH tarafından katalize edilen glukoz oksidasyonunda elektron alıcısı olarak davranır, böylece glukozun enzimatik oksidasyonundan sonra FADH₂ yeniden oluşur. Enzim katalizli ve Ru kompleksi MET ile glukoz oksidasyonu, enzimatik bir BYH'de biyoanot işlevleri gösterir [60]. Sonuç olarak, fotoelektrokimyasal destekli glukoz oksidasyonu sırasında hem kimyasal enerji hem de ışık enerjisi elektriğe dönüştürülür.

4.8.3.3. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü

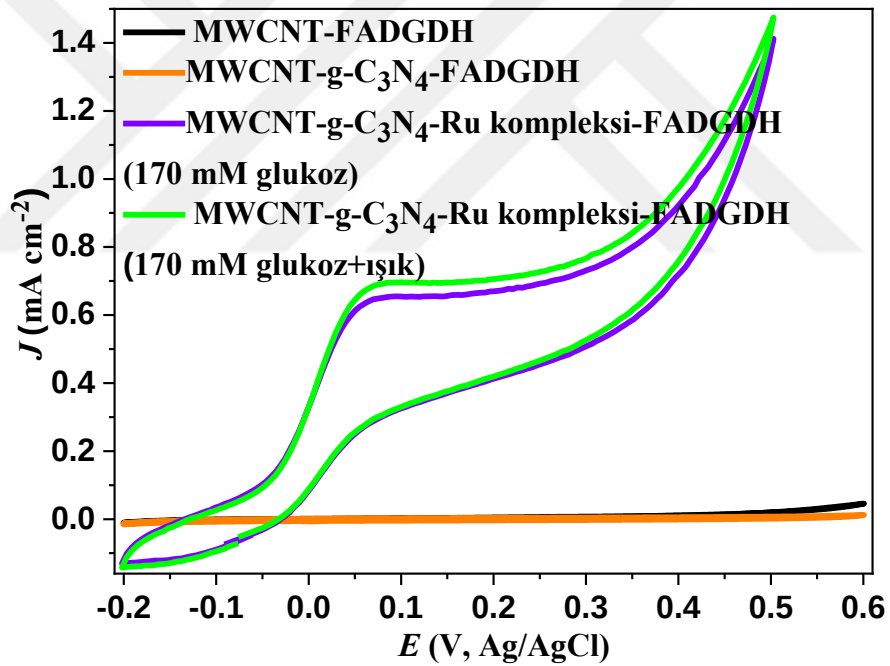
Işık altında, GCE/ÇDKNT-g-C₃N₄ fotoanodun 0 V'ta (Ag/AgCl) ölçülen fotoakım tepkisi 0,4 $\mu\text{A cm}^{-2}$ olarak bulundu ve fotoakım GCE/ÇDKNT-g-C₃N₄-Ru (piren)₂Cl₂ fotoelektrodu için 0,65 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 'ye yükseldi. Fotoakım, 170 mM glukozda GCE/ÇDKNT-g-C₃N₄-Ru(piren)₂Cl₂-FADGDH biyoelektrodu kullanılarak 1,44 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ile en büyük değere ulaştı (Şekil 4.118.).



Şekil 4.118. Ar ile doyurulmuş 170 mM glukoz içeren 0,1 M FT'de (pH 7,0) fotoakım üretimi

4.8.4. FADGDH immobilize edilmiş Ru (Bpy-Py₂)₂Cl₂-g-C₃N₄-ÇDKNT/GCE'nin fotoelektrokatalitik aktivitesi

FADGDH'nin ışık destekli glukoz oksidasyonunda iyi katalitik aktivitesi, ışığa duyarlı ve verimli elektrotun geliştirilmesiyle sonuçlandı. Şekil 4.119., görünür ışığın, glukozun anodik biyoelektrokatalizi üzerindeki etkisini göstermektedir. Optimum glukoz konsantrasyonu, önceki çalışmaya göre 170 mM olarak bulundu; burada substrat konsantrasyondan ziyade enzimatik reaksiyon hızı ve elektron transferinin sınırlayıcı faktör olduğu belirtildi [109]. Işık altında 0,2 V'ta (Ag/AgCl'ye karşı), glukoz oksidasyon akımında %4,9 artış, Ru kompleksi ile elektrot arasındaki elektron transfer kinetiğinin iyileştirildiğini doğruladı.



Şekil 4.119. Ar ile doyurulmuş 170 mM glukoz içeren 0,1 M FT'de (pH 7,0) fotoelektrotlarda glukoz oksidasyonu eğrileri (tarama hızı: 2 mV s⁻¹)

4.9. FADGDH immobilize edilmiş Ru-kompleksi-g-C₃N₄ –ÇDKNT-GCE

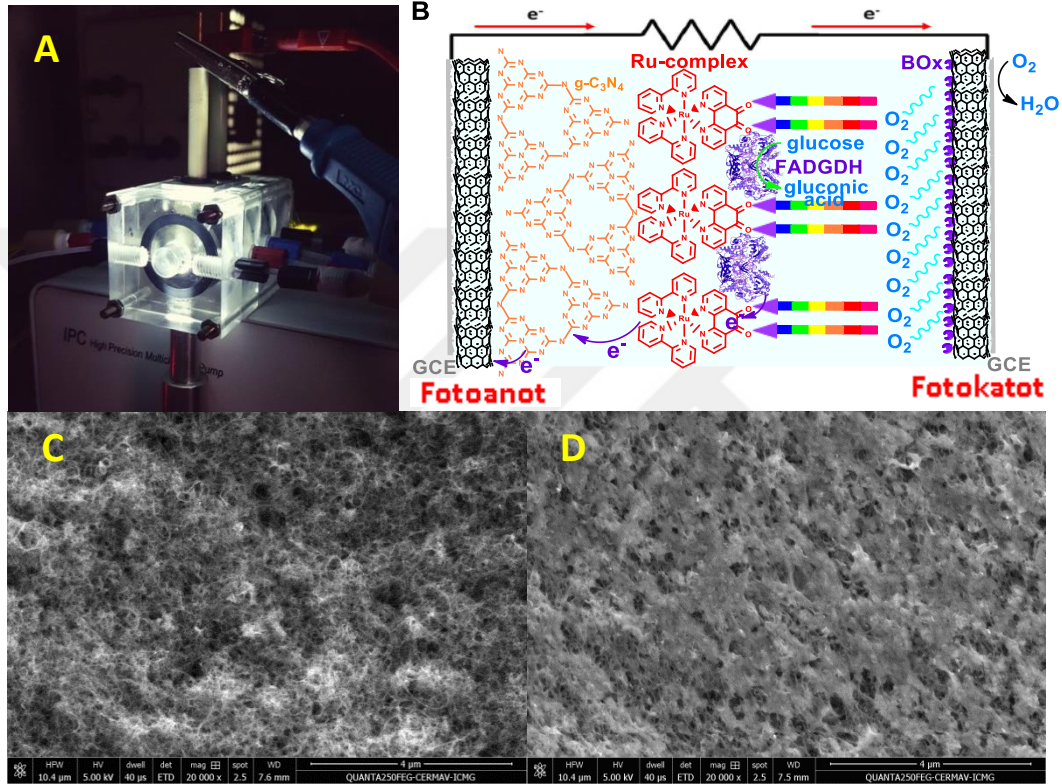
4.9.1. FADGDH immobilize edilmiş Ru-kompleksi-g-C₃N₄ –ÇDKNT-GCE'nin hazırlanması

Ru kompleksi taşıyan ÇDKNT elektrot, komplekslerin yarı iletken ÇDKNT kaplı elektrot üzerine damla kaplanmasıyla hazırlandı. ÇDKNT'nin fonksiyonelleştirilmesi, g-C₃N₄'ün aromatik halkaları ile Ru komplekslerinin PLQ, bipyridin ve 4,4'-bis (4-pirenil-1-ilbutiloksi)-2,2'-bipyridin) ligandları arasındaki π - π etkileşimlerine dayanmaktadır ve sonunda kararlı bir kompozit elde edildi [48, 60]. Üç farklı Ru kompleksi sentezlendi (Şekil 4.120.A) ve Ru1 biyoanot üretimi için kullanıldı.

FBYH'nin fotoğrafı ve yapımının şematik gösterimi sırasıyla Şekil 4.121.A ve B'de verildi. Fotobiyoanot üç kısımdan oluşur. İlk kısım, ana fotoaktif malzeme olan g-C₃N₄'dür; ikinci kısım bir fotoaktif mediyatördür (PLQ-Ru-kompleksi) ve üçüncü kısım biyokatalizördür (FADGDH). Işık altında fotoanotta, enzimatik glukoz oksidasyonundan gelen elektronlar FADGDH'den Ru kompleksine ve sonra, g-C₃N₄'e ve son olarak, eşzamanlı bir anodik fotoakım üretimi ile ÇDKNT kaplı GCE'ye aktarılır (Şekil 4.120.B). Elde edilen elektrotlar düzdür ve tekrar üretilebilirliği tatmin edicidir.

Optimal durumda, g-C₃N₄ ile iyi bir temas halinde olan bir Ru-komplekslerinin tek tabakası, fotojenere yük aktarımı için yeterlidir ve ağ yapılı nanotüp filmin yüksek yüzey alanı, ışık kullanımının artmasına katkıda bulunur. Ek olarak, ÇDKNT'ler yarı iletkenlerden gelen elektronları verimli bir şekilde toplar ve fotoakım üretimini iyileştirir [60].

aromatik kısımları, g-C₃N₄ ve ÇDKNT arasında π - π etkileşimlerinin kurulması, ÇDKNT kaplı elektrotlarda fotoaktif materyallerin fiziksel bağlanmasına yol açar ve kompakt yapılı malzeme elde edilmesi verimli bir elektron transferine yol açar. İmmobilize edilmiş komponentlerin ayrılmasını önlemek için yüzey Nafyon ile kaplandı.



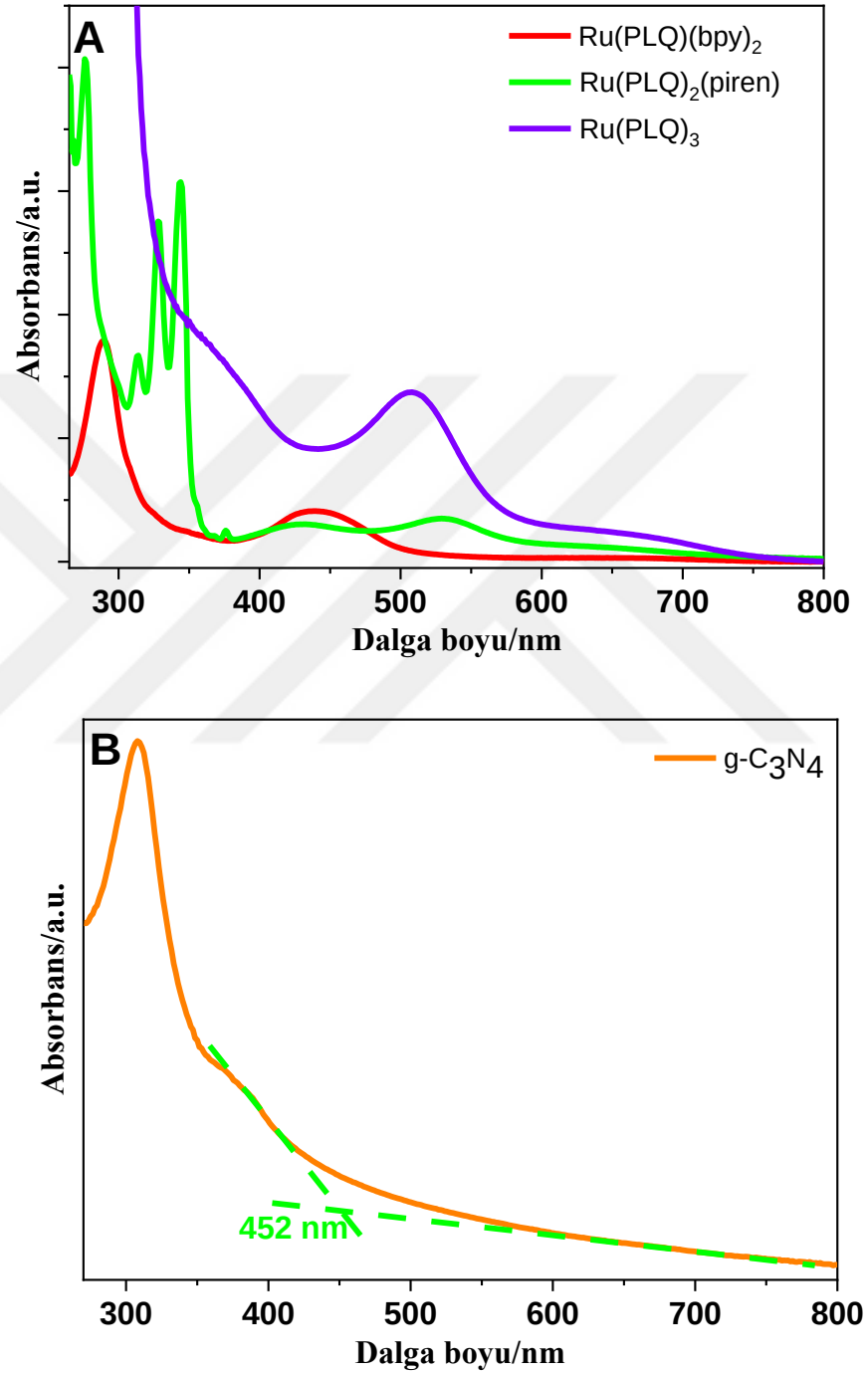
Şekil 4.121. FBYH'nin çalışması esnasında fotoğrafı (A), FBYH çalışma mekanizması (B), SEM görüntüleri: GCE|ÇDKNT (C) ve GCE|ÇDKNT|g-C₃N₄|Ru kompleksi (D)[203]

4.9.2.2. UV-vis spektrumları

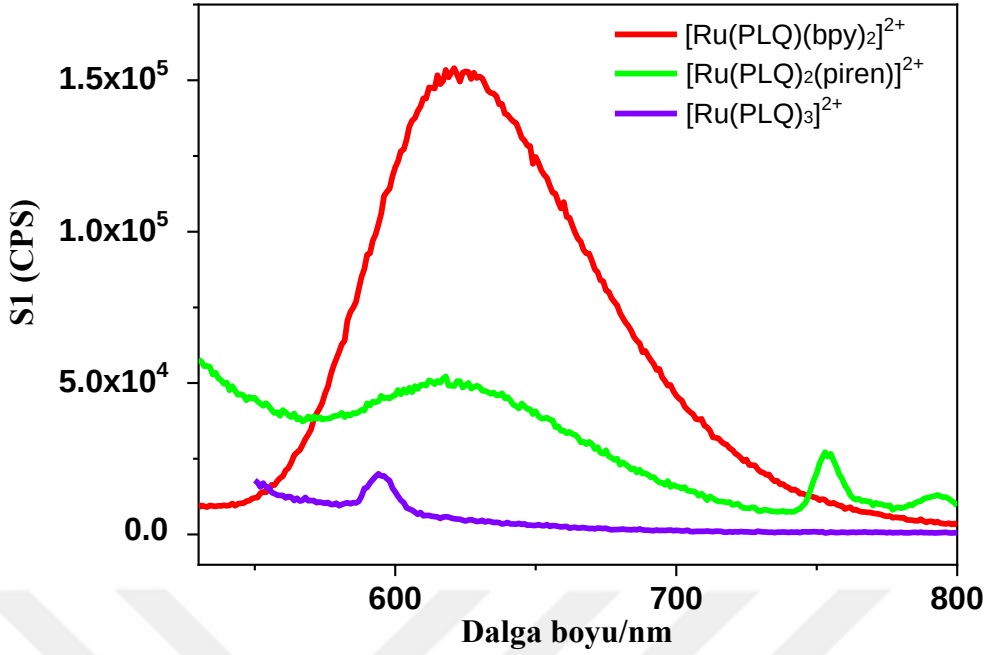
DMF'de alınan UV-görünür bölge spektrumları, tüm Ru kompleksleri için kaydedilen absorpsiyon bantlarını gösterdi (Şekil 4.122. A). Ru kompleksleri, 400 nm ile 600 nm arasında tipik metal-ligand-yük transfer geçişlerini (MLCT) gösterdi (Tablo 4.3.) ve UV'de ligandın $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi gösterdi.

4.9.2.3. Floresans emisyon spektrumları

Ru1 ve Ru2 ayrıca $^3\text{MLCT}$ uyarılmış durumdan kaynaklanan büyük Stokes kaymalarını gösteren emisyon bantlarını gösterdi (Şekil 4.123., Tablo 4.3.).



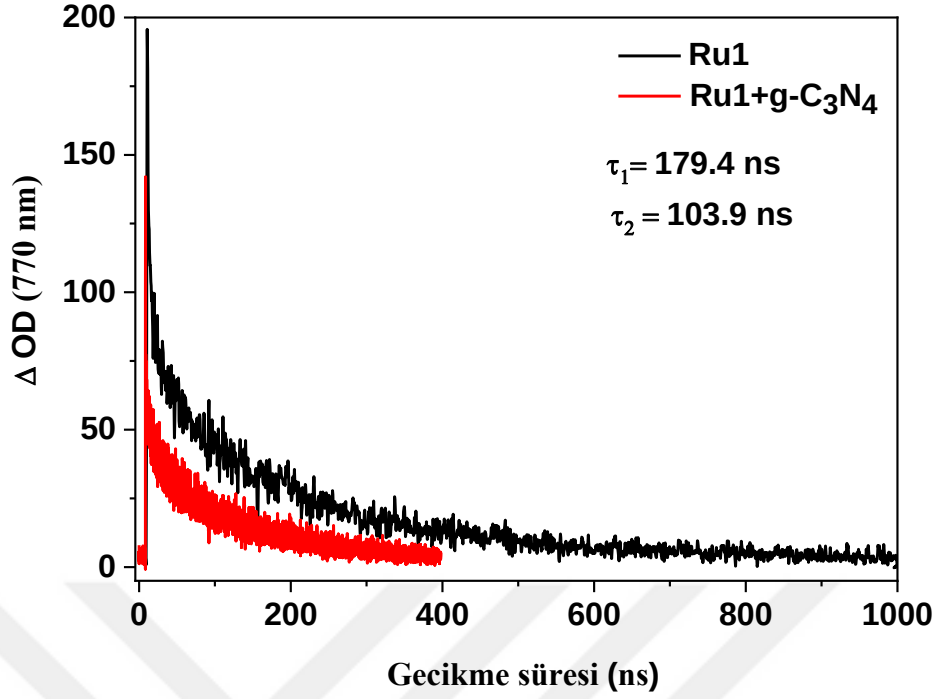
Şekil 4.122. Ru1, Ru2 ve Ru3'ün (A) ve $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (B) UV-vis spektrumları



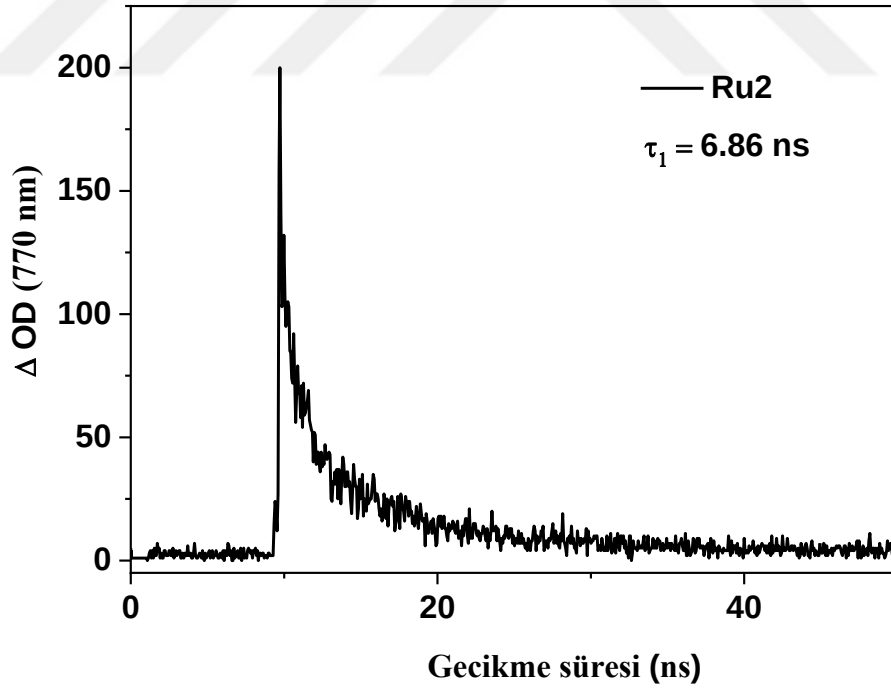
Şekil 4.123. Ru1, Ru2 ve Ru3'ün DMF'de floresans spektrumları (konsantrasyon: 1.10^{-5} M)

4.9.2.4. Emsiyon bozunma spektrumları

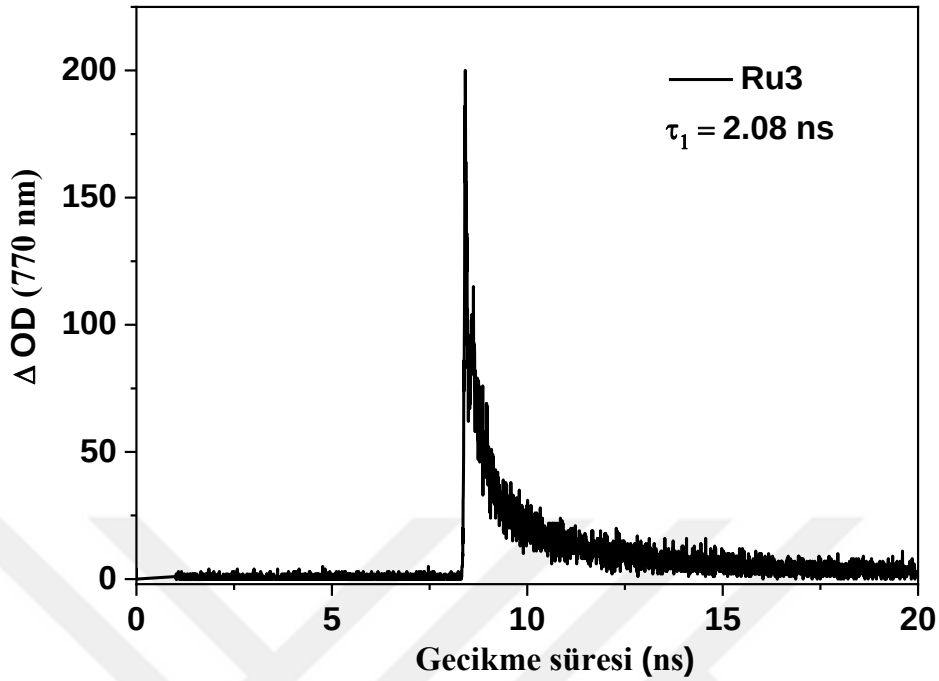
Şekil 4.124., Şekil 4.125. ve Şekil 4.126.'da, DMF'deki tüm Ru kompleksleri için kaydedilen emisyon bozunma eğrilerini gösterdi. Sonuçlar, g-C₃N₄ ile bağlandığında Ru1 uyarılmış durum ömrünün azaldığını gösterdi. Emisyon azalması, uyarılmış durumun kısmi söndürülmesi ile monoeksponansiyel olarak görünür ve bu sonuç, komplekslerin emisyon kuantum verimleri (ϕ_L) ve yaşam sürelerinin (τ) standart numune olan $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 'kilerine kıyasla azalmasıyla kanıtlanır [204](örneğin; Ru1 ve $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ için ϕ_L değeri 0,0024 ve 0,063 ve τ değeri 179.4 ve 912'dir). Quinone alt birimlerinin sayısı Ru (II) merkezi etrafında arttığında söndürme işlemi daha etkilidir ve Ru3 çok verimli bir söndürme işleminin bir sonucu olarak neredeyse emisyon yapmamaktadır. Bu söndürme işlemi, Ru (II)* merkezinden kinon alıcı birimlerine bir elektron transfer reaksiyonundan kaynaklanmaktadır [205, 206]. Bununla birlikte, glukoz oksidasyonundaki kademeli elektron transfer süreçlerinde, Ru (II) kompleksleri bir redoks mediatörü rolünü oynar ve FADH₂'den elektron alır.



Şekil 4.124. 770 nm’de kaydedilen Ru1’in ve Ru1- g-C₃N₄’ün emisyon bozunma spektrumları ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$) (iç şekil: bozunmanın ikinci dereceden kinetiği)



Şekil 4.125. 770 nm’de kaydedilen Ru2’nin emisyon bozunma spektrumları ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$) (iç şekil: bozunmanın ikinci dereceden kinetiği)

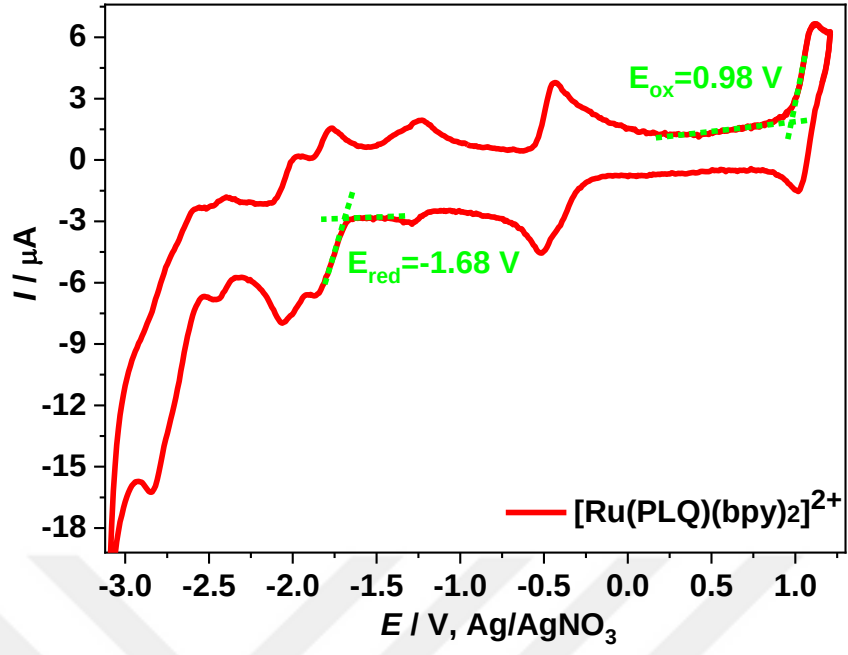


Şekil 4.126. 770 nm’de kaydedilen Ru3’ün emisyon bozunma spektrumları (1×10^{-5} M) (iç şekil: bozunmanın ikinci dereceden kinetiği)

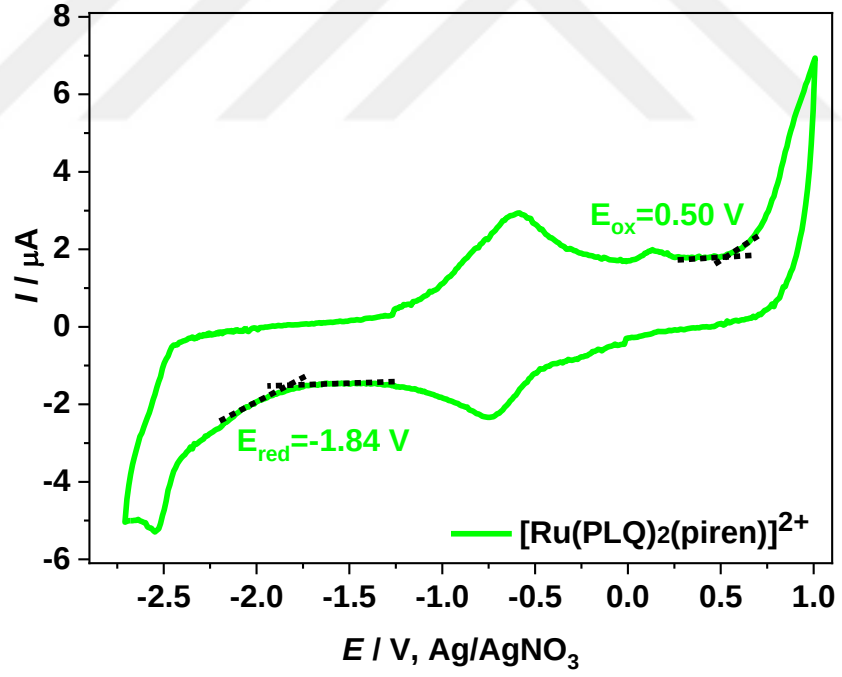
4.9.3. FADGDH immobilize edilmiş Ru-kompleksi-g-C₃N₄ –ÇDKNT-GCE’nin elektokimyasal özellikleri

4.9.3.1. Komplekslerin CV ölçümleri

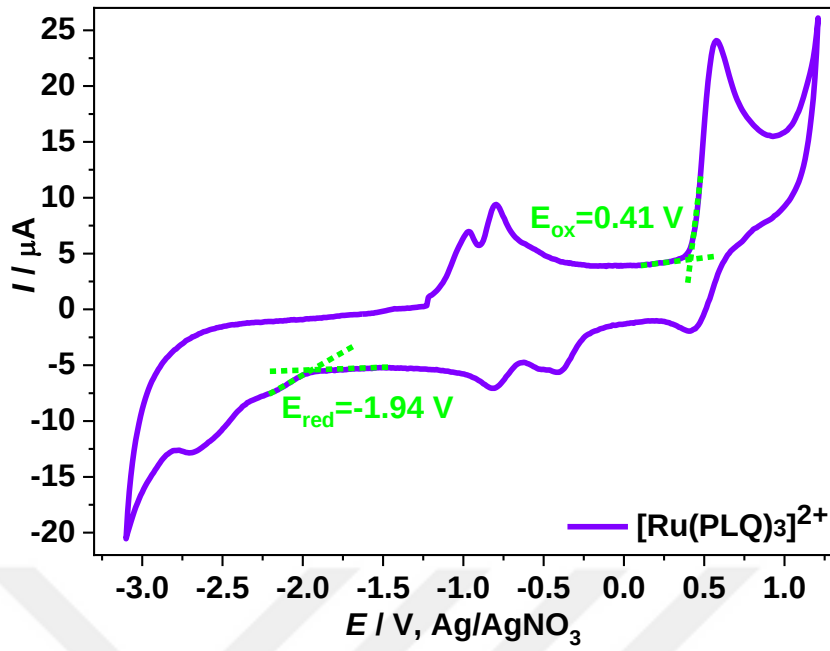
Şekil 4.127., Şekil 4.128. ve Şekil 4.129.’a göre, anodik kısımda ve $E_{ox} = 1,09$ V’taki tersinir redoks sistemi, metal merkezli RuIII/RuII redoks sistemine karşılık gelir [132]. $E_{red}(PLQ^{\cdot-}/PLQ) = -0,48$ V ve $E_{red}(PLQ^{2-}/PLQ^{\cdot-}) = -1,26$ V’taki (Ag/AgNO₃’e karşı) tersinir redoks sistemleri PLQ ligandının iki ardışık tek elektron indirgemesine karşılık gelir [109]. $[Ru(PLQ)(bpy)_2]^{2+}$, $E_{red} = -2,02$ ve $-1,82$ ’de (Ag/AgNO₃’e karşı) iki farklı tersinir redoks sistemi, bipyridinin ligand merkezli indirgenmesine karşılık gelir [129]. Ayrıca $[Ru(PLQ)_2(pyrene)]^{2+}$ ’nin CV’si, pirenin $E_{ox} = 0,5$ V’ta tersinmez oksidasyonunu Ru (III)/(II) redoks sistemiyle örtüşerek gösterdi [129]. $[Ru(PLQ)_3]^{2+}$ ’nin CV’si PLQ’nun iki ardışık tek elektron indirgemesiyle ilişkili $E_{red} = -0,61$ ve $E_{red} = -0,89$ V’ta iki tersinir redoks sistemini gösterdi.



Şekil 4.127. 1 mM RuI kompleks çözeltisinin CV eğrisi



Şekil 4.128. 1 mM RuI kompleks çözeltisinin CV eğrisi



Şekil 4.129. 1 mM Ru2 ve Ru3 kompleks çözeltilerinin CV eğrileri

Modifiye edilmiş elektrotları 420 ve 630 nm arasında aydınlatarak, uyarılmış Ru (II) durumunun üretilebileceğini ve elektron donörü FADH₂ tarafından daha da söndürülebileceğini düşünüyoruz. Molar ekstinksiyon katsayısı artırılarak, fotondan akıma dönüşüm verimliliği artırılır. Piren, geniş bir π -konjuge sistemiyle birlikte düzlemsel, simetrik, elektronca zengin bir birimdir [117]. Ru2'de bipiridinler, aromatik hibrit sistemde kompleks immobilizasyon verimliliğini artırmak için pirenler ile fonksiyonelleştirildi [207].

g-C₃N₄'ün optik enerji aralığı (E_g), UV-vis spektrumları ile belirlendi (Şekil 4.122.B). E_g , 452 nm'lik kesme dalga boyundan Denklem 4.15. kullanılarak 2,74 eV olarak bulundu.

$$E_g \text{ (eV)} = 1240 / \lambda \text{ (kesme) nm} \quad (4.15)$$

g-C₃N₄'ün enerji seviyeleri, iyonizasyon potansiyeline (IP) göre CV kullanılarak incelendi [208]. İlk olarak, Ag/AgNO₃ potansiyeli, 0 V'ta gözlenen ferrosen yükseltgenme potansiyeli (-4,80 eV vakuma karşı) ile kalibre edildi ve Ag/AgNO₃ potansiyelinin vakuma karşı -4,8 eV olduğu bulundu (Şekil 4.130.A). Şekil 4.130.B'den elde edilen 1,10 V E_{ox} değeri kullanılarak g-C₃N₄'ün VB seviyesi (E_{VB}) -

5,90 eV olarak bulundu. Dolayısıyla, E_{CB} , Denklem 4.16 ve 4.17 kullanılarak -3,16 eV olarak bulundu.

$$E_{VB} (eV) = -IP = -(E_{ox} - I_{Ag/AgCl}) \quad (4.16)$$

$$E_g(eV) = E_{CB} - E_{VB} \quad (4.17)$$

Burada E_{CB} , CB enerjisidir, E_{ox} , g-C₃N₄'ün başlangıç yükseltgenme potansiyeline karşılık gelir, $I_{Ag/AgCl}$, referans elektrotun vakuma göre mutlak enerji seviyesine eşittir ve E_g , bant aralığı enerjisidir.

DMF'de Ru-komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarını araştırmak için CV grafikleri alındı (Şekil 4.127. Şekil 4.128. ve Şekil 4.129.). CV'ler, 0,1 M [Bu₄N]PF₆ içeren DMF'de 1 mM Ru kompleksleri çözeltilerinde bir GCE kullanılarak kaydedildi (tarama hızı: 0,1 V s⁻¹). HOMO ve LUMO enerji seviyeleri aşağıdaki denklemler kullanılarak bulundu.

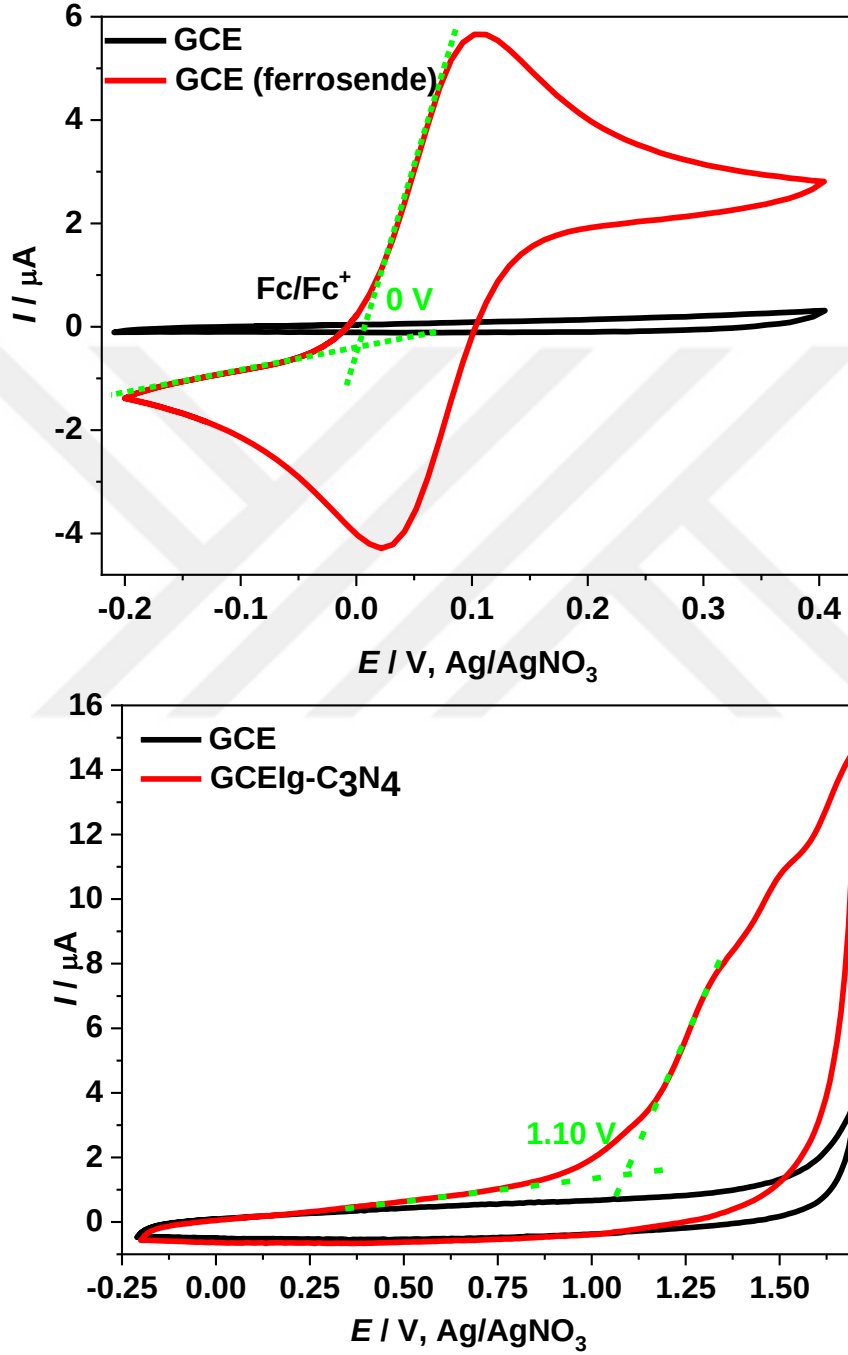
$$E_{HOMO}(eV) = -e(E_{ox} + 4.80) \quad (4.18)$$

$$E_{LUMO}(eV) = -e(E_{red} + 4.80) \quad (4.19)$$

$$E_g(eV) = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (4.20)$$

E_{HOMO} ve E_{LUMO} , HOMO ve LUMO orbitallerinin enerji seviyelerini temsil ederken, E_{ox} ve E_{red} sırasıyla oksidasyon ve indirgeme potansiyellerinin başlangıçlarıdır. E_{ox} ve E_{red} değerleri CV'lerden elde edildi ve ilgili veriler Tablo 4.3.'de verildi. Tüm komplekslerin HOMO enerji seviyeleri, FADH₂'den daha negatiftir ve FADH₂'den elektron transferi için yeterli itici gücü gösterirler. Burada, FAD'nin redoks potansiyeli literatürden alındı. g-C₃N₄, Ru kompleksinin uyarılmış elektronları için bir elektron tuzağı görevi gören uygun enerjili CB'ye sahip olduğu için kullanıldı. Ayrıca, Ru kompleksi içindeki fotojenere yük ayrımını güçlendirmek ve bu şekilde foton-akım dönüşümü verimliliğini artırmak için de uygundur. Uyarılmış komplekslerin LUMO enerji seviyeleri, g-C₃N₄'ün VB enerji seviyesine kıyasla daha pozitif potansiyele sahiptir, bu da elektron transferinin ışığa duyarlı hibrit malzeme boyunca

termodinamik olarak uygun bir süreç olduğunu doğrular [32]. Komplekslerin ve yarı iletkenin enerji seviyeleri Tablo 4.3. ve Şekil 1.9.1.'de görülebilir.



Şekil 4.130. 0,1 M [Bu₄N]PF₆ ve 0,5 mM Fc içeren asetonitrilde GCE (A) ve g-C₃N₄ kaplı GCE'nin CV eğrileri (B) (tarama hızı: 50 mV s⁻¹) (Ag/AgNO₃ (NHE'ye karşı 0,54 V) referans elektrot olarak kullanıldı)

Tablo 4.3. Oksijeni giderilmiş DMF ve MeCN'de ışığa duyarlı malzemelerin spektrofotometrik, elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikleri

	Absorbans $\lambda_{\max}$ (nm)	Emisyon $\lambda_{\max}$ (nm)	E_{ox} (V) (Ag/AgNO ₃)	E_{red} (V) (Ag/AgNO ₃)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	Φ (10 ⁻⁴)	τ (ns)
Ru1	440	623	0,98	-1,68	-5,78	-3,12	2,66	24	179,4
Ru2	430-530	618	0,50	-1,84	-5,30	-2,96	2,34	11	6,86
Ru3	507	-	0,41	-1,94	-5,21	-2,86	2,35	6	2,08
g-C ₃ N ₄	385	-	1,10	-	E_{VB} -5,90	E_{CB} -3,16	2,74	-	-

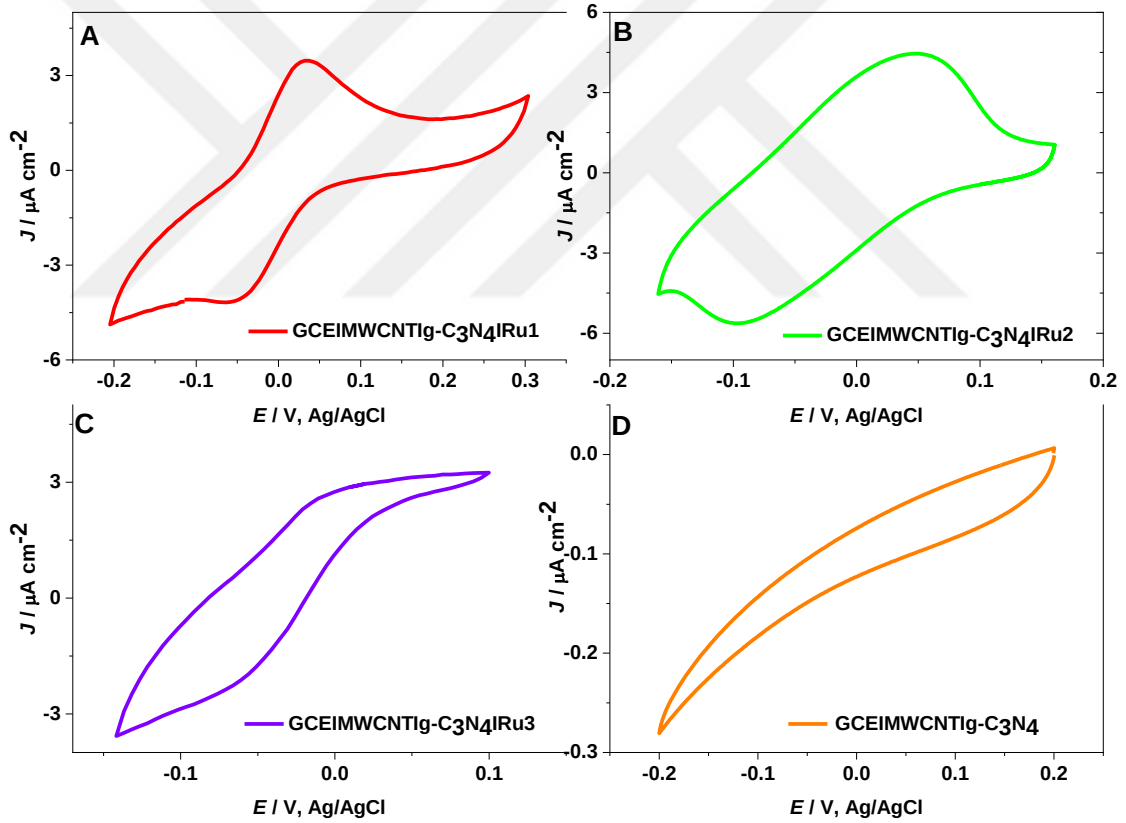
4.9.3.2. Biyoanodun fotoelektrokatalitik aktivitesi

CV'ler, Ru komplekslerinin elektronik özelliklerini araştırmak için argonla doyurulmuş 0,1 M FT'de pH: 7.0'de elde edildi (Şekil 4.131.A, B, C ve D). Ru kompleksi içermeyen elektrotun CV'leri hiçbir redoks işlemi göstermemesine rağmen, Ru kompleksleri ile modifiye edilmiş elektrotların CV'leri, PLQ ligandının iki elektron-iki proton kinon/hidrokinon geçişi için tersinir bir redoks sistemi gösterdi. $E_{1/2}$ değerleri -0,01 V (Ru1), -0,025 V (Ru2) ve -0,04 V (Ru3) (Ag/AgCl'ye karşı) olarak bulundu ve ΔE_p değerleri sırasıyla 0,1 V, 0,15 V ve 0,08 V olarak belirlendi. Daha büyük ΔE_p , komposit boyunca elektrolitin olası difüzyon sorunları nedeniyle yavaş elektron transferinin bir göstergesidir. Diğer bir olası neden ise, Ru kompleksi ÇDKNT ağına gömülü olduğunda elektron tünelleme mesafelerinin ve nanomateriyal direncinin artmasıdır. Ru1 için en küçük ΔE_p gözlemlendi ve biyoanot yapımı için diğer Ru komplekslerine karşı üstünlüğünü gösterdi.

4.9.3.3. Fotoakım ölçümü

Elektron taşıma süreci Şekil 4.120.B'de gösterildi. İlk adımda, elektron taşıma süreci, Ru kompleksinin uyarılmış durumunu (Ru kompleksi*) eşzamanlı olarak üreten Ru kompleksinin fotonlarla uyarılmasıyla başlatılır ve ışıkla indüklenen yük ayrımı, Ru-kompleksi|g-C₃N₄ arayüzeyinde gerçekleşir. Ru-kompleksi*'nin enerji seviyesi g-C₃N₄'ün CB'si ile iyi eşleştiğinden, fotojenere elektronlar alttaki g-C₃N₄ katmanına ve ardından ÇDKNT kaplı GCE'ye hareket eder. Yük rekombinasyonu, Ru kompleksinin radikal katyonu (Ru-kompleksi^{•+}) oluşarak azalır. Enjekte edilen elektron, alttaki GCE'ye hareket eder ve harici bir devreden biyokatoda geçerek elektrik üretir. Biyokatotta moleküler oksijen, BOx enziminin biyokatalizasyonu suya indirgenir.

İkinci aşamada, enzimatik glukoz oksidasyonu ile fotoanotta elektron boşlukları yüksüzleşir. Bu arada, oksitlenmiş Ru-kompleksi^{•+}, FADH₂'den bir elektronu kabul eder ve iki elektron transferiyle birlikte FAD mediyatörünün oksitlenmiş formunu oluşturur. Sonunda, Ru kompleksi temel durumuna indirgenir. FAD, FADH₂'yi yeniden oluşturan glukozun enzimatik oksidasyonu için FADGDH'nin elektron alıcısı olarak davranır. FADGDH tarafından katalizlenen ve redoks kompleksi ile gerçekleşen MET, bir enzimatik biyoyakıt hücresinin biyoanot kısmında gerçekleşir [60]. Bununla birlikte, fotobiyoanot ayrıca ışık enerjisini elektrığe dönüştürür. ÇDKNT'ler, ışığa duyarlı materyaller için verimli bir elektron toplayıcıdır ve fotojenere yük rekombinasyon oranını azaltır [28].



Şekil 4.131. Ru1 (A), Ru2 (B), Ru3 (C) ve g-C₃N₄ (D) kaplı elektrotların CV eğrileri (tarama hızı: 2 mV s⁻¹)

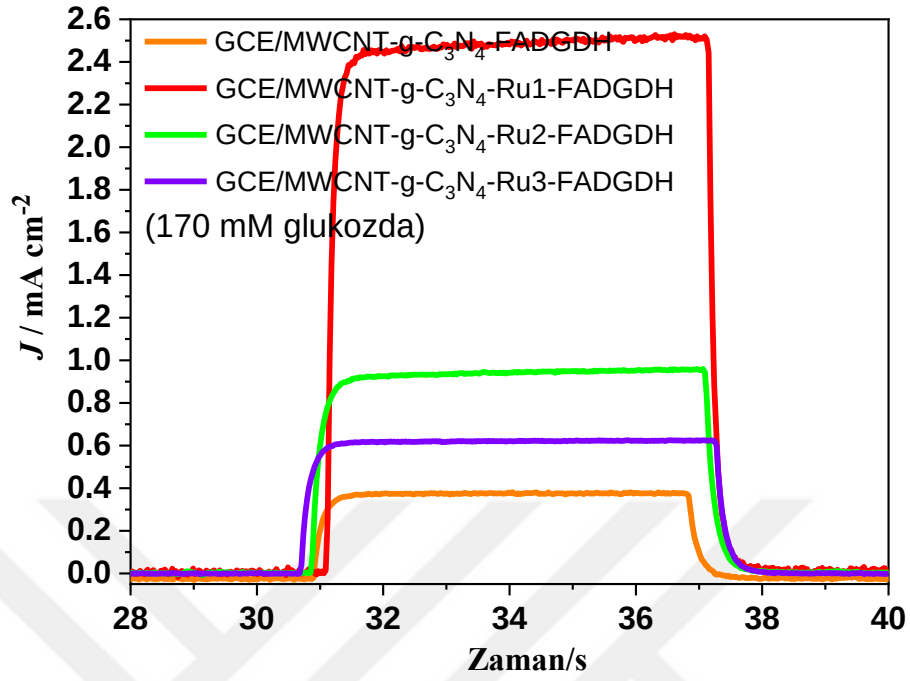
4.9.3.4. Farklı elektrotlarda fotoakım ölçümü

Elektron transferini, glukoz konsantrasyonundan ziyade enzimatik reaksiyon hızıyla sınırlandırması nedeniyle fotokronoamperometrik ölçümler 170 mM glukoz

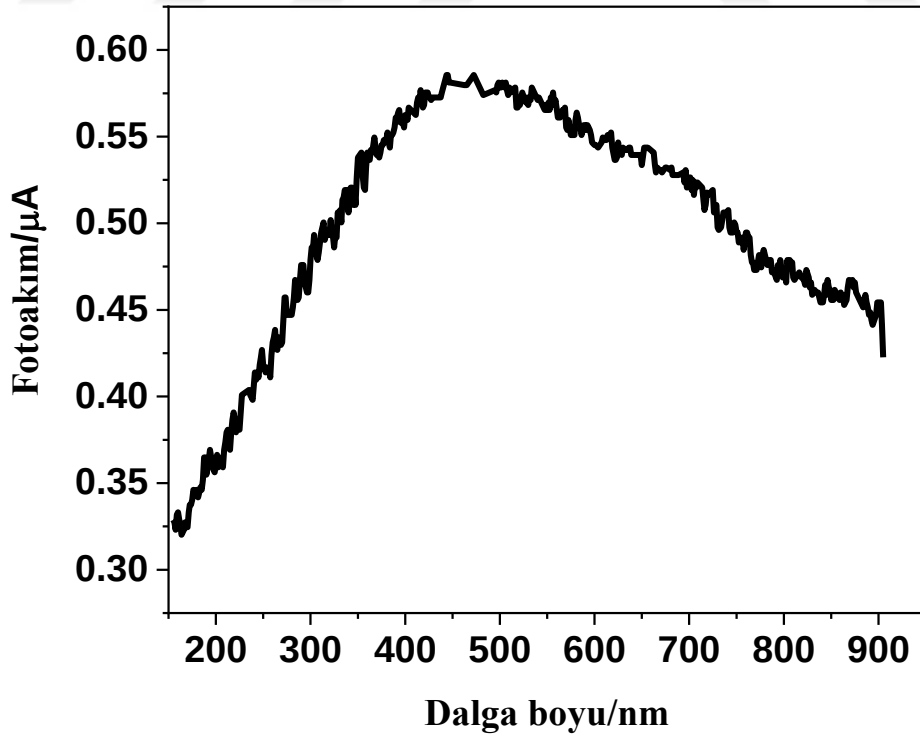
çözeltisinde kaydedilmiştir (Şekil 4.132.). Işık altında, GCE|ÇDKNT|g-C₃N₄|FADGDH fotoanot 0 V'ta (Ag/AgCl) FT'de 0,39 $\mu\text{A cm}^2$ değerinde bir fotoakım gösterdi, fakat GCE|ÇDKNT|FADGDH kayde değer bir fotoakım göstermedi. Fotoakım değerleri Ru3 ve Ru2 immobilize fotoelektrotlar için sırasıyla 0,61 ve 0,94 $\mu\text{A cm}^2$ olarak ölçüldü. Son olarak, GCE|ÇDKNT|g-C₃N₄|Ru1|FADGDH, daha yüksek foton-akım dönüşümü verimliliği ve iyi yük iletimi sayesinde 2.5 $\mu\text{A cm}^2$ 'lik en büyük fotoakım değerini gösterdi. Bu akım değeri sonuçlarına göre, fotojenere elektronlar FADH₂'den Ru kompleksine ve ardından yarı iletkene aktarılır. Kural olarak, anodik fotoakım değeri orantılı olarak elektron vericisi FADH₂'nin redoks potansiyeli ile Ru-kompleksinin HOMO enerji düzeyi arasındaki mesafenin artmasıyla artar ve en düşük HOMO enerji seviyesi Ru1 için gözlemlendi. Bu nedenle Ru1, FADH₂ tarafından indirgenmeye daha yatkındır ve dolayısıyla fotoakım yoğunluğunu artırır. Glukozun biyokatalizi, enzimatik elektronların g-C₃N₄'e transferine yol açtı ve fotoakım oluşumunu belirgin şekilde iyileştirdi. GCE|ÇDKNT|g-C₃N₄|Ru1 elektrotunun fotoakım-dalga boyu eğrisi maksimum fotoakım dalga boyunu 462 nm'de verdi, bu da Ru1'in absorban dalga boyuna yakındır (Şekil 4.133.).

4.9.3.5. Potansiyel-fotoakım ölçümü

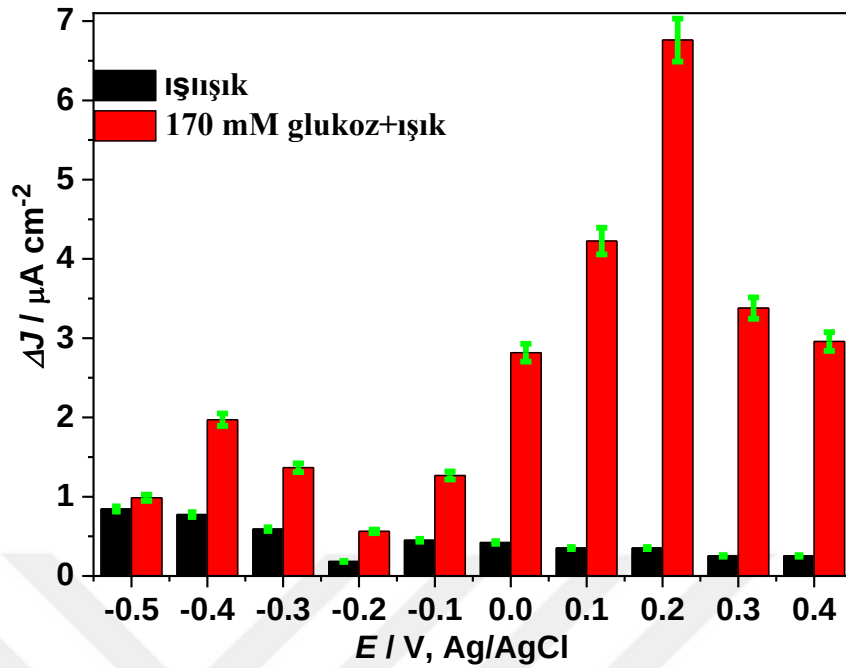
GCE|ÇDKNT|g-C₃N₄|Ru1 elektrotunun potansiyel-fotoakım profilinde, glukozlu aydınlatma altında yapılan ölçümler, Ag/AgCl'ye karşı -0,5 V ile 0,4 V arasındaki aralık boyunca anodik fotoakım değerleri gösterdi. Şekil 4.134.'de, 170 mM glukoz varlığında -0,4 ve 0,2 V'ta belirgin anodik fotoakımlar gözlemlendi ve pozitif potansiyellerde daha büyük fotoakımlar gözlemlendi. Fotobiyoanot, 0,2 V'ta (Ag/AgCl, pH:7) 6,78 $\mu\text{A cm}^{-2}$ maksimum fotoakım yoğunluğunu sergiledi.



Şekil 4.132. Fotoelektrotların fotoakım üretimleri



Şekil 4.133. GCE|ÇDKNT|g-C₃N₄|Ru1'in fotoakım-dalga boyu grafiği



Şekil 4.134. GCE|ÇDKNT|g-C₃N₄|Ru1|FADGDH'nin farklı potansiyellerde glukozsuz ve glukozlu FT pH 7'de fotoakım üretimi

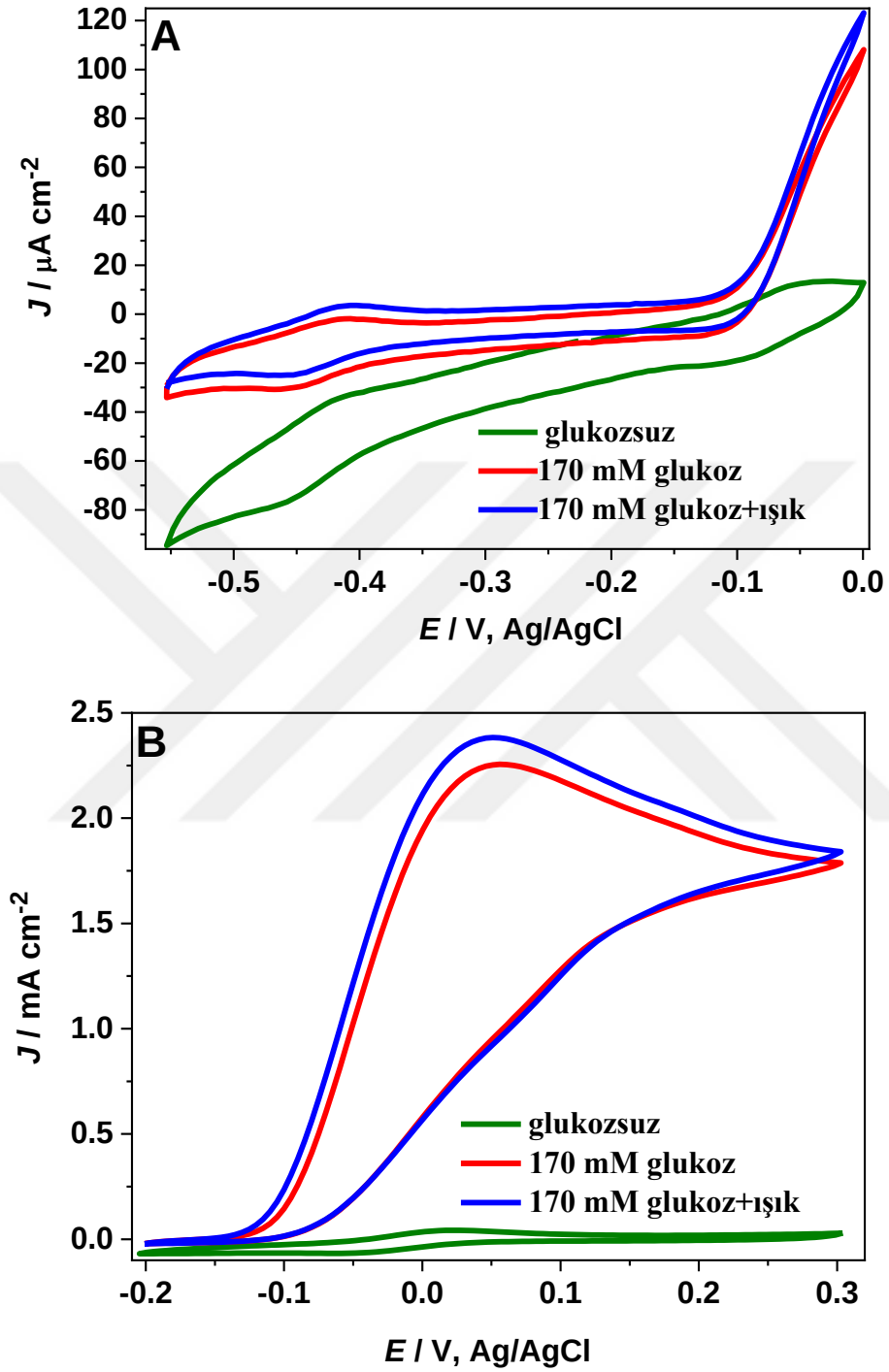
4.9.3.6. Biyoanotun CV ölçümleri

CV grafikleri, 170 mM glukoz içeren argonla doyurulmuş FT'de ve ışık altında glukoz oksidasyon akımında bir dereceye kadar artış olduğunu açıkça doğruladı (Şekil 4.135.A ve B) ve Şekil 4.136.A. Moleküler gazların neden olduğu herhangi bir fotoakım oluşumunu engellemek için, tampon, inert gazla doyuruldu. BYH uygulamalarında üstün performansa ulaşmak için başlangıç potansiyel değerleri büyük önem taşımaktadır. $E_{ox} = -0,13 \pm 0,05$ V (Ag/AgCl'ye karşı) değerinde bir başlangıç potansiyeli ile iyi tanımlanmış sigmoidal eğriler gözlemlendi ve bu değer bir biyoanot için tatmin edicidir ve PLQ-Ru kompleksi aracılığıyla elektron transferini gösterir. Aydınlatma altında, karıştırılmamış tamponda ve 0,05 V'ta (Ag/AgCl'ye karşı), $2,39 \pm 0,54$ mA cm⁻² değerindeki glukoz oksidasyon akımı, PEK etki nedeniyle aydınlatma olmadan elde edilen akımı geçti ($2,25 \pm 0,45$ mA cm⁻²). Aksine, glukoz olmadan kaydedilen CV'lerde, ihmal edilebilir bir akım yoğunluğu gözlemlendi. Ayrıca, Ru-kompleksi içermeyen FADGDH immobilize elektrot, glukoz varlığında düşük glukoz oksidasyon akımları gösterdi, bu da biyokatalitik aktiviteyi sağlamak için hem Ru kompleksi hem de FADGDH'nin gerekli olduğunu doğruladı (Şekil 4.136.A). Sonuç

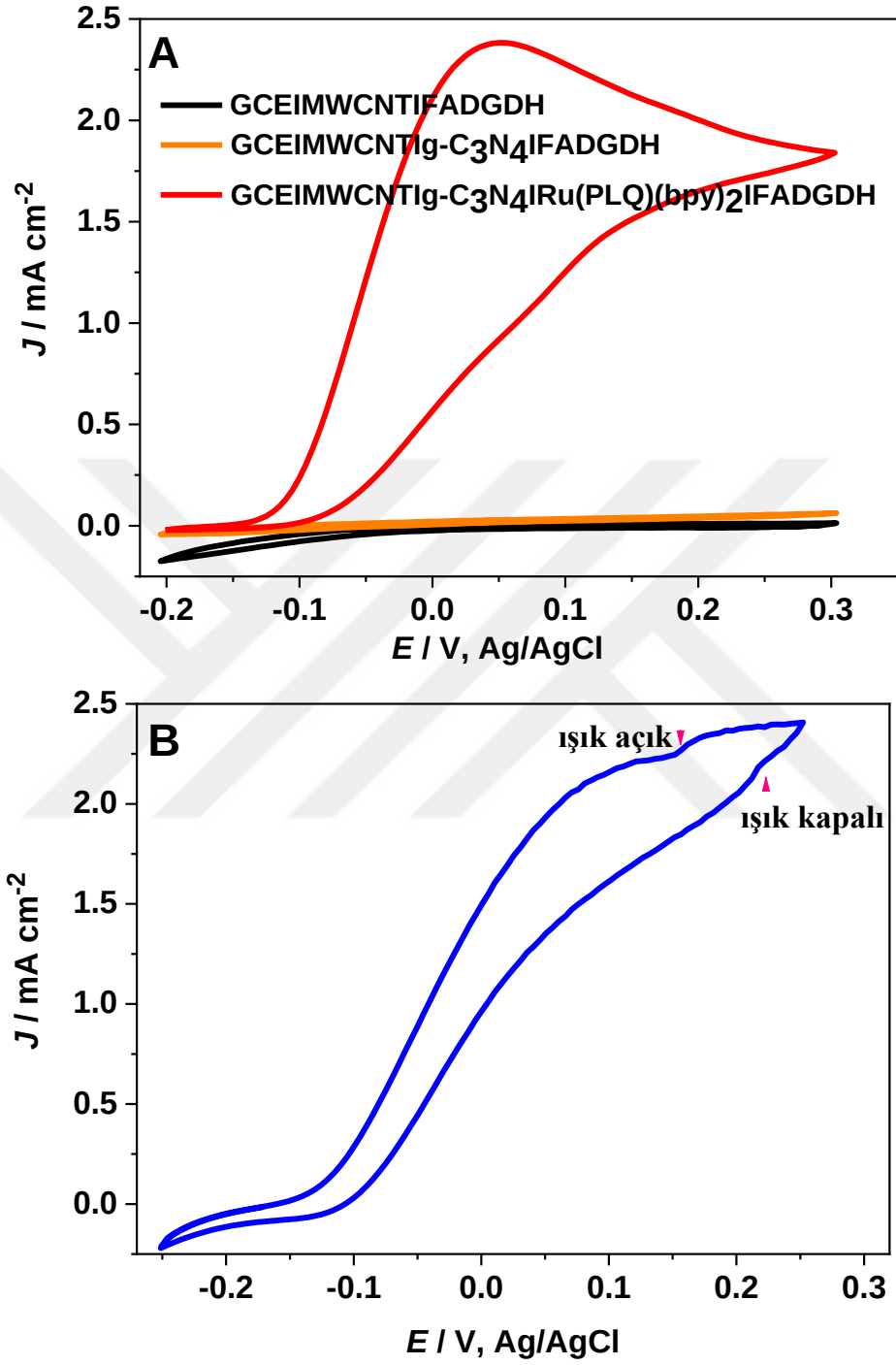
olarak, immobilize edilmiş FADGDH'li biyoanotlar, GOx ve glukoz dehidrojenazlarlı elektrotlardan daha iyi performans gösterir ve FADGDH, 0,15 V'ta $5,38 \pm 0,54 \text{ mA cm}^{-2}$ değerinde yüksek akım yoğunlukları vermiştir [109].

4.9.3.7. Biyokatotun CV ölçümleri

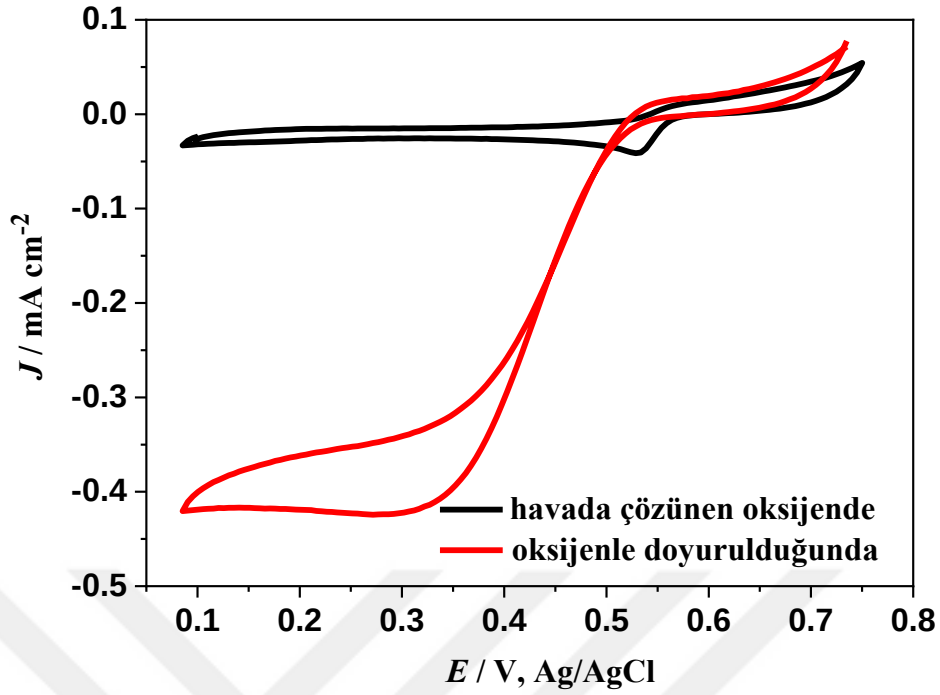
Biyoyakıt hücresinin V_{OC} 'si, büyük bir indirgeme potansiyeline sahip bir biyokatot kullanılarak artırılabilir [116]. *Myrothecium verrucaria*'dan (Mv) elde edilen BOx, biyokatot kısmında O_2 'in H_2O 'ya indirgenmesi için immobilize edildi. BOx, yüksek biyokatalitik aktivitesi ve fizyolojik koşullarda klorür iyonlarına daha az duyarlılığı nedeniyle BYH'lerde yaygın olarak kullanılmaktadır [116]. DET, immobilizasyon sırasında BOx'in uygun şekilde yönlendirilmesiyle elde edilir. Şekil 4.137., biyokatot kullanılarak argon ve oksijenle doymuş tamponda kaydedilen CV'leri gösterir. Oksijenli tamponda, biyokatot, BOx tarafından oksijenin indirgenmesi sırasında Ag/AgCl'ye karşı 0,54 V başlangıç potansiyelinde tek protonlu-elektronlu DET'ye karşılık gelecek şekilde katodik katalitik akım gösterdi. Ag/AgCl'ye karşı 0,45 V yarı dalga potansiyeli, çok bakır atomlu oksidazın T1 bakır aktif bölgesinin redoks potansiyeline yakındır ($E_{1/2}(T1)=0,48 \text{ V SKE'ye karşı, pH:7.0'de}$)[114] ve termodinamik olarak O_2 'nin indirgenme potansiyeline yakındır (0,572 V SKE'ye karşı, pH 7,0'de)[109].



Şekil 4.135. GCE|ÇDKNT|g-C₃N₄|Ru1|FADGDH'nin glukozsuz, glukozlu ve ışık altında geniş (A) ve dar (B) potansiyel aralığında CV eğrileri (tarama hızı: 2 mV s⁻¹)



Şekil 4.136. Ar ile doyurulmuş 0,1 M FT’de (pH 7) GCE|ÇDKNT|FADGDH, GCE|ÇDKNT|g-C₃N₄|FADGDH, GCE|ÇDKNT|g-C₃N₄|Ru-complex|FADGDH’nin CV eğrileri (tarama hızı: 2 mV s⁻¹) (A) ve GCE|ÇDKNT|g-C₃N₄|Ru1|FADGDH’nin ışığın açılıp kapanmasıyla kaydedilen CV eğrisi (B)



Şekil 4.137. GCE|f-ÇDKNT|BOX'in 0,1 M FT pH 7'de CV eğrileri

4.9.3.8. PEK biyoyakıt hücresi ölçümleri

FBYH'lerin şematik gösterimi Şekil 4.121.A ve B'de gösterilmektedir. FBYH düzeneğinin güç özelliklerini araştırmak için, fotobiyoanot ve biyokatot ($0,071 \text{ cm}^2$), 1.5 mm mesafe ile paralel olarak yerleştirilerek bir PEK akış hücresi kuruldu. Elektrotlar arasındaki kısa mesafe, elektrolit direncini ve akım kaybını azaltır. Biyoanotta, farklı glukoz konsantrasyonları içeren fosfat tamponu hücre bölmesine itildi. Biyokatotta, oksijenli FT, oda sıcaklığında harici pompalardan geçirildi. Işık kaynağı, biyoanodun önüne dikey olarak yerleştirildi. Tampon akışları, tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için niteliksel ve orta düzeyde ayarlandı. Böylece, membransız glukoz/ O_2 FBYH'ler oluşturuldu.

BYH çalışmaları, biyoanodu karşıt ve referans elektrot uçlarına, biyokatodu da çalışma elektrotunun ucuna bağlayarak V_{OC} 'den 0,1 V'a polarizasyon eğrileri elde edilerek gerçekleştirildi. Şekil 4.138., biyoyakıt hücrelerinin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrilerini gösterir. Şekil 4.138.'e göre, FBYH 0,64 V'luk bir V_{OC} ve 0,42 V'ta $28,4 \pm 0,7 \mu\text{W cm}^2$ maksimum güç yoğunluğu (P_{maks}) sağlar. Bulunan V_{OC} değeri,

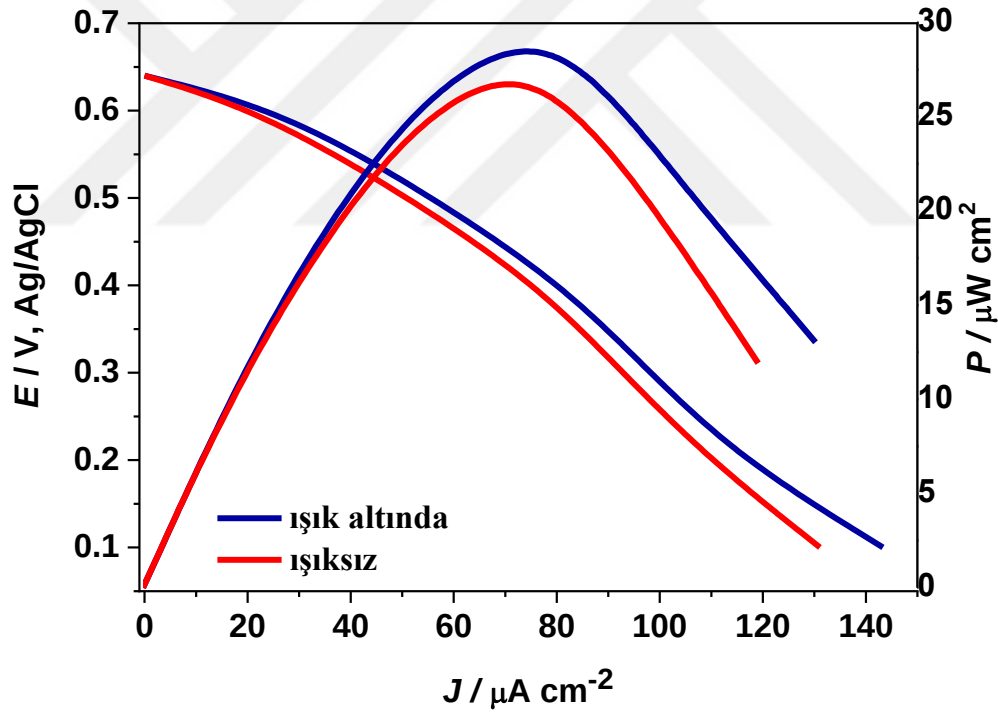
yarım hücre polarizasyon çalışmalarına göre hesaplanan maksimum 0,67 V gerilimine yakındır.

FBYH performansı η , J_{sc} , V_{oc} ve doluluk faktörü (FF) parametreleriyle belirlenir. FF ve ışık enerjisi dönüşüm verimliliği (η) Denklem 4.21 ve 4.22’de verildi [73].

$$\eta = \frac{J_{sc}.V_{oc}.FF}{P_{ışık}} \quad (4.21)$$

$$FF = \frac{J_{maks}.V_{maks}}{J_{sc}.V_{oc}} \quad (4.22)$$

Burada, J_{max} ve V_{maks} sırasıyla maksimum akım ve potansiyel değerleridir ve J_{sc} , kısa devre akımı yoğunluğudur. $P_{ışık}$, ışık yoğunluğudur (11.2 mW cm^{-2}). FF, $0,14 \pm 0,05$ olarak hesaplandı ve η , 1,152 değerinde bulundu.

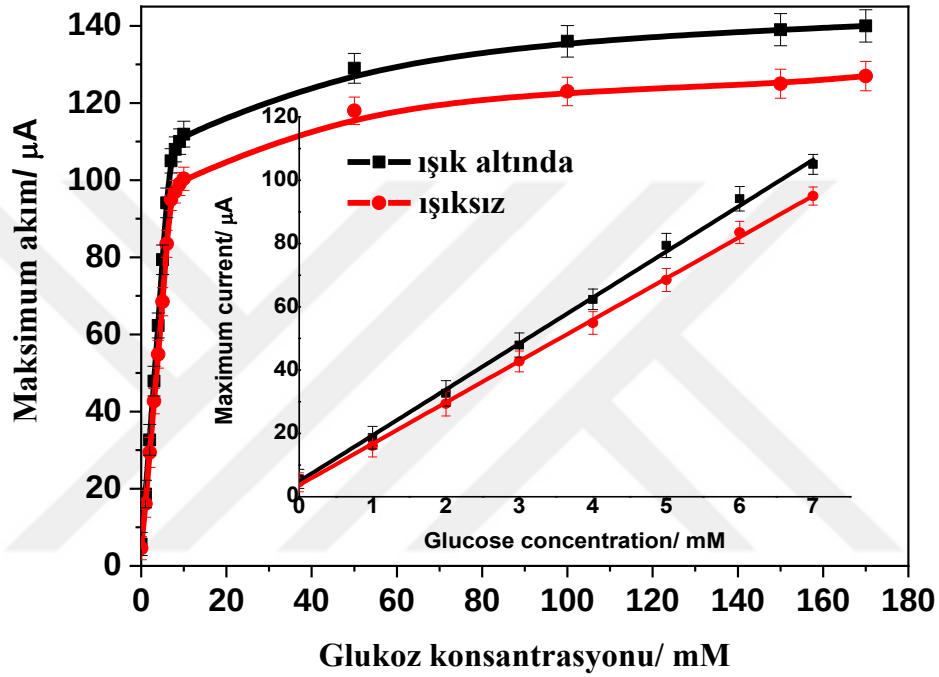


Şekil 4.138. Oksijenle doyurulmuş 170 mM glucose içeren 0,1 M FT (pH 7,0)’de ve ışık altında FBYH’nin güç yoğunluğu-polarizasyon eğrileri (tarama hızı: 2 mV s^{-1})

4.9.4. FADGDH immobilize edilmiş Ru-kompleksi-g-C₃N₄ –ÇDKNT-GCE’nin biyosensör performansı

4.9.4.1. Glukoz ölçümü

Maksimum akım çıkışı ve glukoz konsantrasyonu grafikleri, Michaelis-Menten kinetiği gösterdi (Şekil 4.139.). Işık altında, grafiklerin doğrusal kısmından türetilen kalibrasyon eğrilerine göre (iç şekil), regresyon denklemi şu şekilde hesaplanmıştır: $I (\mu A) = 14,5C_{\text{glukoz}} (\text{mM}) + 4,87$ ($R^2 = 0,998$). Duyarlılıklar ışısız $13,1 \mu A \text{ cm}^{-2}$ ve ışık altında $14,5 \mu A \text{ cm}^{-2}$ olarak hesaplandı. LOD, $15 \mu M$ ve LOQ ise $50 \mu M$ olarak bulundu.

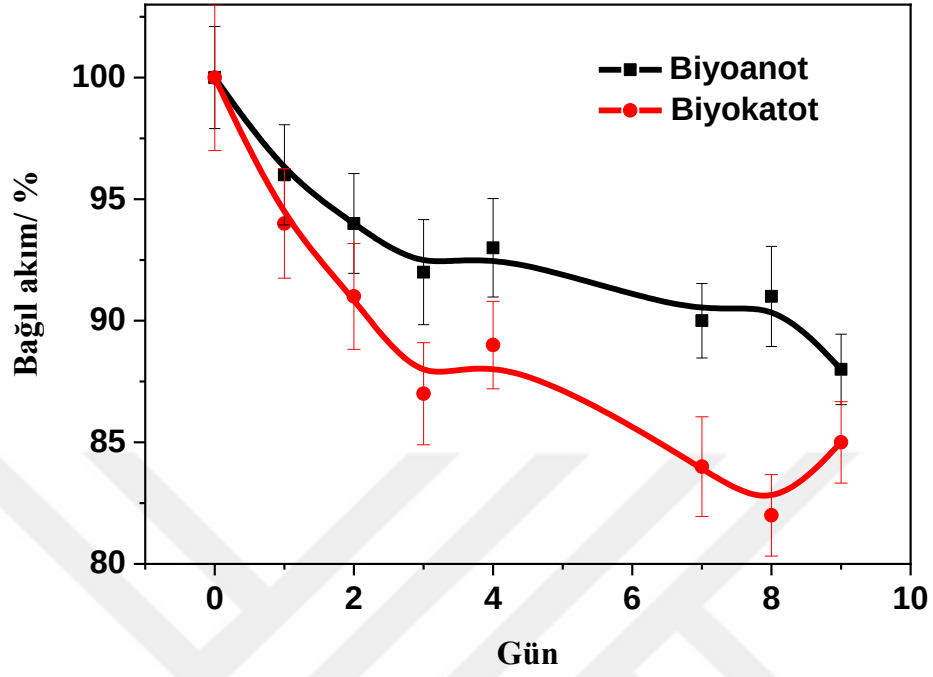


Şekil 4.139. Glukoz oksidasyon akımının glukoz konsantrasyonuna bağlı değişimi

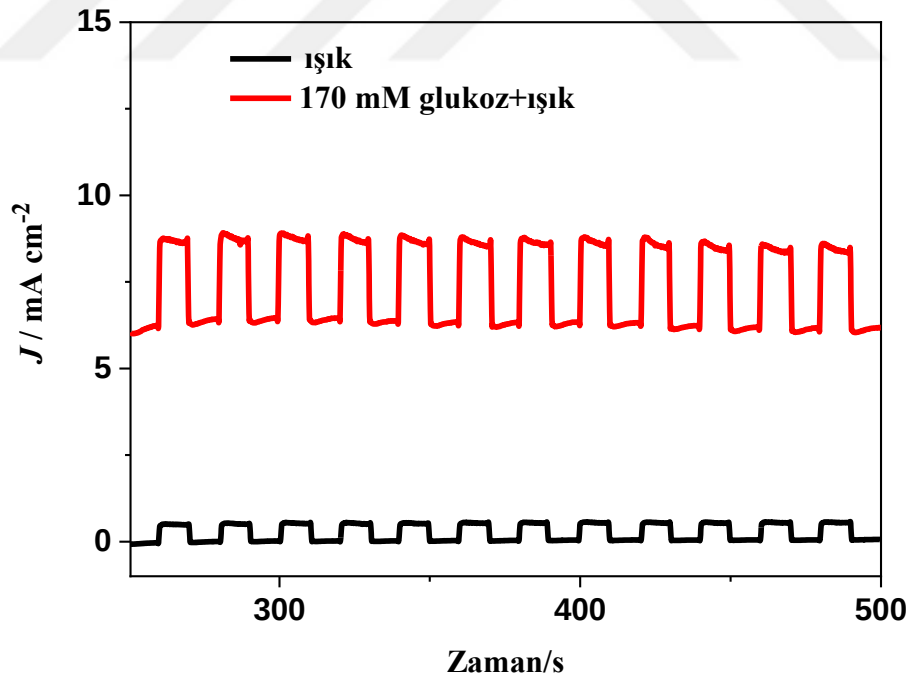
4.9.4.2. Biyoelektrotların stabilitesi ve fotoakım kararlılığı

Biyoelektrotların operasyonel stabiliteleri de 0,2 V gibi düşük ve sabit bir potansiyelde 9 gün tampon çözeltilerinde akımı kaydederek değerlendirildi (Şekil 4.140.). Sonunda, biyoanot ve biyokatot için ilk akımlarının sırasıyla %88 ve %85'i kaldı. Eğriler, açıkça fotobiyoanodun biyokatottan daha kararlı olduğunu gösterdi.

Fotoakım kararlılığı, ışığın açılıp-kapanmasıyla test edildi (Şekil 4.141.). Fotoakım 20 döngüden sonra neredeyse sabit kaldı ve π - π etkileşimlerinin immobilize edilmiş bileşenlere yüksek stabilite sağladığı söylenebilir.



Şekil 4.140. Biyoanot ve biyokatotun depolama kararlılığı



Şekil 4.141. 0,2 V'ta fotoakım kararlılığı

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. GOx immobilize edilmiş Au NP-iGO/GCE

Enzimin yüzey miktarı ($3,2 \pm 0,2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$), mezoporlu TiO_2 ($2,57 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) [151], indirgenmiş GO ($1,22 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) [209] ve KNT ($2,35 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$) [210] üzerinde immobilize edilen GOx miktarından fazla belirlendi. Bu sonuç, önerilen nanokompozitin yüzey alanının Au NP birikimi ile genişleterek ve TA ile uygun yüzey sağlayarak enzim immobilizasyonu için çok faydalı olduğunu doğrulamaktadır.

Üretilen GOx-Au NP-iGO/GCE kullanılarak bulunan glukozun doğrusal konsantrasyon aralığı, azot katkılı KNT üzerine immobilize edilmiş GOx (0,02-1,02 mM) [137], Au NP-grafen-ÇDKNT üzerine immobilize edilmiş GOx (5-175 μM ve 0,3-2,1 mM) [211], ÇDKNT-kitosan üzerine immobilize edilmiş GOx (0-7,8 mM) [212], Au NP-titanat NT üzerine immobilize edilmiş GOx (0,01-1,2 mM) [213], TiO_2 -karbon bez üzerine immobilize edilmiş GOx (0,1-0,5 mM) [214], ile karşılaştırıldığında daha geniş ve grafen-Au NP-kitosan nanocomposites üzerine immobilize edilmiş GOx için eşit aralığa sahiptir (2-10 mM) [215].

Duyarlılık ($18,73 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), grafen-CdS esaslı glukoz biyosensörü için ($1,76 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) [12], azot-doplanmış KNT esaslı glukoz biyosensörü için ($13,0 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) [137], elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen esaslı glukoz biyosensörü için ($7,0 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) [9] ve elektrokimyasal olarak iGO-ÇDKNT esaslı glukoz biyosensörü için ($7,95 \mu\text{A mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) [10] bulunan değerlerden daha yüksektir.

Literatüre göre, GOx'in kovalent bağlanması yüksek glukoz konsantrasyonlarına duyarsızlıktan dolayı daha geniş doğrusal ölçüm aralığına yol açtığı görülmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda, analit iyonları fiziksel immobilizasyon yöntemleri durumunda enzim bağlanmasını bozabilir. Ayrıca, geniş yüzey alanı, hızlı elektron transfer sabiti, elektrokatalitik sinerji, biyosensör elektrodunun duyarlılığının iyi olmasına neden olur. Bu nedenle, biyosensörün tatmin edici duyarlılığı, nanokompozitin geniş yüzey alanına ve GOx ile elektrot arasında nispeten düşük bir bariyer ile hızlı elektron transferini kolaylaştıran iGO ve Au NP'ler arasında iyi bir bağlantı elde edilmesine bağlanabilir [215]. Ayrıca, elektrokimyasal olarak oksitlenmiş TA, GOx ve elektrot arasındaki hızlı elektron transferini güçlendirir. Bu nedenle TA, biyosensör uygulamalarında ve diğer ilgili alanlarda indirgeme işlemleri, enzim immobilizasyonu ve elektrokimyasal reaksiyonlar açısından uygun doğal bir maddedir. Elde edilen elektrodun analitik performansı Tablo 5.1.'de literatürde bildirilen diğer elektrotlarla karşılaştırıldı. Önerilen glukoz biyosensörü, biyolojik ve diğer numunelerde glukoz ölçümünü pahalı reaktifler ve karmaşık deneyler olmaksızın kolay ve düşük maliyetli bir prosedürle gerçekleştirmiştir.

GOx-Au NP-iGO/GCE'nin K_m değerini (2,63 mM) literatürdeki 8,2 mM'dan [212] ve 4,6 mM'dan [138] daha küçüktür. Daha düşük K_m değeri, immobilize edilmiş GOx'in daha yüksek bir enzimatik aktiviteye sahip olduğunu ve GOx-Au NP-iGO/GCE'nin glukoz için daha yüksek bir afinite gösterdiğini doğrular. GOx'in yapısını koruyan Au NP-iGO'nun iyi biyoyumluluğu sayesinde glukoz için tatmin edici GOx afinitesi elde edilmiştir.

Elektrodun iyi tekrarlanabilirliği ve stabilitesi, nanokompozitin iyi biyoyumluluğuna ve enzim ile elektrot yüzeyi arasındaki güçlü etkileşime bağlanabilir. Bu bulgu önerdiğimiz immobilizasyon protokolünün sadece GOx'in katalitik aktivitesini korumakla kalmayıp aynı zamanda Nafyon, kitosan ve benzeri gibi bir dış koruyucu membran kullanmadan nanokompozitten dışarı sızmasını önlediğini teyit etti. Yukarıda belirtilen sonuçlara göre, enzim elektrodunun glukoz tayininde bir elektrokimyasal biyosensör olarak kullanılabileceği sonucuna varılabilir.

Biyosensör, gerçek numunelerde glukoz ölçümü için tatmin edici bir doğruluk sağladı ve bu da içecek analizinde pratik uygulamayı kanıtladı.

Tablo 5.1. GOx-Au NP-iGO/GCE ile literatürde glukoz ölçümü için oluşturulan diğer elektrotların karşılaştırılması

Elektrot	Duyarlılık ($\mu\text{A mM}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	Ölçüm aralığı (mM)	GOx bağlanma tipi	Ref.
iGO-Au NP-GOx/GCE	18,73	2-10	Hidrojen bağları	Bu çalışma [53]
ERCGr-GOx/GCE ^a	7	2-18	Kovalent bağlanma	[9]
GO-GOx/Pt disk elektrot	8,045	0-22	Kovalent bağlanma	[216]
EİGO-ÇDKNT-GOx-Nf/GCE ^b	7,95	0,01-6,5	Fiziksel adsorpsiyon	[10]
Au NP/G/ÇDKNT	29,72	0,3-2,1	Fiziksel bağlanma	[211]
poli(2,6-DP)-MWNT-GOx/GCE ^c	52	0,42(μM)-8	Kovalent bağlanma	[217]
Au NP-GOx/GCE	3,744	100(μM)-0,8	Fiziksel bağlanma	[218]
Au NP-TNT-GOx/GCE ^d	5,1	0,01-1,2	Fiziksel bağlanma	[213]
Au-Pd NC-TDKNT-PAA/ Si-SiO ₂ -Ti ^d	5,2	10(μM)-50	Kovalent bağlanma	[219]

^a ERCGr: elektrokimyasal olarak indirgenmiş karboksil grafen

^b EİGO: elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit; Nf: Nafyon

^c poli(2,6-DP): poli(2,6-diaminopiridin)

^d PAA: gözenekli anodik alümina; NC: nanoküp

5.2. GOx immobilize edilmiş TiO₂-Co₃O₄-KNT/ITO

Mevcut çalışma Tablo 5.3.'de dışarıdan güce ihtiyaç duymayan enzim bazlı biyosensörlerle karşılaştırılmıştır.

Her ne kadar kendi kendine güç veren biyosensörler literatürde biyoyakıt hücre tipi sistemlere ve biyokapasitör tabanlı sistemlere dayansada [220, 221], 0 V'ta yanıt veren PEK biyosensörleri, karmaşık olmayan bir sistemle kolay algılama sayesinde kendi kendine çalışan diğer biyosensörlere bir alternatif olabilir. Kendine güç veren glukoz

biyosensörleri hakkında yayımlanan az çalışmadan dolayı, bu çalışmayı literatürde bildirilen her türlü kendine güç veren biyosensörlerle karşılaştırdık. Biyosensörün tatmin edici doğrusal aralığı, elektrot nanomalzemesinin hibrit doğasına bağlanabilir. Tablo 5.3.'ye göre, bir yarı iletken malzemeden oluşan biyosensörler, zayıf elektriksel iletkenlik ve yetersiz fotoakım üretimi nedeniyle dar doğrusal ölçüm aralığı göstermiştir. Diğer yarı iletken malzemelerin TiO_2 ile kombinasyonu, gelişmiş fotoakım üretimi sayesinde ölçüm aralığını genişletebilir. Bununla birlikte, PEK bazlı biyosensörler elektron boşluklarının H_2O_2 ile doldurulması için pozitif bir potansiyel gerektirir. Bu çalışmada, FADH_2 'nin yarı iletken malzeme ile yakın teması nedeniyle, FADH_2 elektron boşluklarının doldurabilir. FADH_2 oksidasyonunun negatif potansiyeli, optimum fotoakım potansiyelini 0 V'a kaydırarak fotoakım üretimi üzerinde sinerjistik bir etki gösterir.

Işık aydınlatması altında duyarlılıktaki artış nanokompozitin yarı iletken davranışına bağlanabilir. Yalnızca PEK ölçümü ile karşılaştırıldığında, elektrot malzemesinin yarı iletken ve süper kapasitör davranışından yararlanılması nedeniyle elektrokimyasal ölçümler yapılarak daha yüksek duyarlılık gözlemlenmiştir.

İyi kararlılık ve tekrarlanabilirlik, enzimin sağlam immobilize edilmesinden kaynaklanır [149] ve tatmin edici tekrarlanabilirlik elektrotun sağlam yapısına bağlanır. Ayrıca, maddelerin oksidasyonla girişim etkisi düşük çalışma voltajından (0 V) dolayı en aza indirildi.

5.3. GOx ve β -gal immobilize edilmiş TiO_2 -Au NP-g- C_3N_4 - MnO_2 /ITO

Literatüre göre, laktoz, selobiyoz dehidrojenaz kullanılarak belirlendiğinde, β -gal kullanılarak elde edilen 0,008-2,5 mM ile karşılaştırıldığında daha dar olan 0,001-0,15 mM arasında doğrusal bir ölçüm aralığı elde edildi. Bu bulgu enzimlerin K_m sabitleri ile iyi bir uyum içindedir. Yani β -gal'ın (3,79 mM) [222], sellobioz dehidrojenaza (0,2 mM)'ye [223] göre daha büyük K_m 'si daha yüksek bir laktoz konsantrasyonunda doyurulmaya ve daha geniş bir doğrusal aralığa yol açar. Tablo 5.2.'den görülebileceği gibi, en hassas biyosensörler yüksek çalışma potansiyeline sahiptir ve bununla birlikte,

girişim yapan maddelerin etkisinin artması mümkündür. Bu nedenle, negatif çalışma potansiyelleri girişim etkisini azaltmak için etkilidir.

Tatmin edici kararlılık, tekrar üretilebilirlik ve tekrarlanabilirlik sağlam enzim immobilizasyonundan kaynaklanır. Burada GOx seçiciliği ve düşük çalışma voltajı (0 V), girişim etkisini önemli ölçüde azalttı.

Tablo 5.2. Enzim esaslı laktoz biyosensörlerinin analitik performanslarının karşılaştırılması

Biyosensör bileşimi	Potansiyel/ V (Ag/AgCl)	LOD/ μM	Ölçüm aralığı /mM	Duyarlılık / $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	Ref.
CDH@NH ₂ - PD/TKNT/GCE ^a	0,001 ^b	0,5	0,001– 0,15	0,4768	[224]
β -Gal-GaOx@PPy-DBS/Pt elektrot ^c	0,4	2	0–1,22	–	[225]
β -Gal-GOx/Pt tel	0,65	<100	0,1–14	14,24 ^d	[226]
CDH-GOx-CAT@PDDA P(SS-GMA-BA)/grafit elektrot ^e	0	–	0,01–0,1	–	[227]
CDH/PEI@AuNP/Au elektrot ^f	0,25	0,33	0,001–0,1	3,93	[223]
β -Gal@(PEI/PVS)n/PB/ITO ^g	0	1.130	0-8	0,31	[228]
GOx- β -Gal@Au NP-g-C ₃ N ₄ - MnO ₂ -TiO ₂ /ITO	-0,4	0,23	0,008- 2,50	1,66	Bu Çalışma [34]

^a Cellobiose dehidrogenaz-p-fenilendiamin

^b 200 mV'tan (NHE'ye karşı) dönüştürüldü.

^c β -gal ve galaktoz oksidaz-polipirol-sodyum dodesilbenzensülfonat

^d 111 nA/1 mM laktoz değeri elektrot alanına (0,78 mm²) bölünerek bulundu.

^e Selobiyoz dehidrogenaz-katalaz-poli (diallildimetilamonyum klorür) Poli (Stiren Sülfonat-ko-gliseril Metakrilat-ko-butylakrilat)

^f polietileniminle stabilize edilmiş altın nanopartiküller

^g poli (etilen imin)-poli(vinil sülfonat)-Prusya Mavisi

5.4. GOx immobilize edilmiş MTiO₂-Au NP-MoS₂/ITO

PEK enzim esaslı glukoz biyosensörlerinin analitik performans parametrelerinin karşılaştırması liste halinde Tablo 5.3. verildi. Bu biyosensörlerle karşılaştırıldığında, çalışmamız, iki ana nedene bağlanabilecek iyi bir duyarlılık gösterdi. Birincisi, nanokompozitin biyoyumluluğundan dolayı, immobilizasyondan sonra enzimin yapısal değişiklikleri önemli ölçüde önlenabilir. İkincisi, metal nanopartikül içeren kompozitler, duyarlılığı artırarak elektrokimyasal sinyal amplifikasyonuna yol açabilir. Burada, mezogözenekli yapı, Au NP kaplamasını artırarak elektron transferini artırır. İletkenlik ve kapasitans değerleri doğrusal ölçüm aralığını etkileyebilir. KN içeren nanokompozitler, muhtemelen düşük kapasitans değeri ve yeterli elektriksel iletkenlik nedeniyle geniş bir doğrusal ölçüm aralığı gösterir [229, 230]. Öte yandan, ÇDKNT içeren KN tabanlı PEK sistemi, muhtemelen karbonlu malzemelerin süperkapasitans özelliği nedeniyle dar bir ölçüm aralığına yol açtı [177]. Ayrıca, saf TiO₂ tabanlı PEK sistemler, zayıf iletkenlik nedeniyle düşük bir ölçüm aralığı gösterdi [57]. Önceki çalışmamızda elektrokimyasal GCE/iGO-Au NP-GOx elektrodu 2–10 mM doğrusal ölçüm aralığı ile 18.73 mA mM⁻¹ cm⁻² duyarlılık gösterdi [45]. Bu çalışmaya göre duyarlılık yüksek olsada, elektrokimyasal biyosensörler PEK biyosensörlere kıyasla yüksek çalışma potansiyeli gerektirir. Son çalışmamızda PEK biyosensör, bu çalışmaya göre düşük olan 0,3 mA mM⁻¹ cm⁻² duyarlılıkla 0 gerilimde ölçüme olanak tanıdı [28].

Üretilen PEK biyosensörün iyi stabilitesi, GOx'in biyoaktivitesini koruması için iyi bir mikro ortam sağlayan görünür ışığa duyarlı nanokompozitin sağlam yapısından ve biyoyumluluğundan kaynaklanabilir ve ticari bir biyosensör için potansiyel bir malzeme olarak sunulabilir. Immobilize edilen GOx ve Nafyon membran tatmin edici seçicilik sağladı. Nafyon membran, ürik asit, askorbik asit gibi negatif yüklü girişim yapan maddeleri uzaklaştırarak biyosensör uygulamalarında elektrokimyasal etkilerini azaltır. Ayrıca, bu girişim yapan reaktifler ile TiO₂ arasındaki doğrudan temas, PEK sisteminin yüzeyindeki GOx immobilizasyonu nedeniyle sınırlıdır.

5.5. iGO-Cu₂O-TNT/Ti

Biyosensörün performans karşılaştırması Tablo 5.3.'de verildi. Literatür ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada tatmin edici bir doğrusal ölçüm aralığı gözlemlendi. Dış güç kaynağına gereksinim duymadan çalışan biyosensör sistemlerinde 0 V çalışma voltajı büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, 0 V ve -0,3 V'ta glukoz ölçümleri yapıldı. Literatürdeki 0 V'ta çalışan elektrotlarla karşılaştırıldığında, bu çalışmada doğrusal ölçüm aralığı ve duyarlılık iyileştirildi [26, 28]. Artan doğrusal ölçüm aralığı, sensörün enzimatik olmayan doğasından kaynaklanabilir. Enzimatik doygunluk noktasında, enzim esaslı sensörlerin tepkisi belirli bir konsantrasyondan sonra sabitlenir. Bu durum, sensörün ölçüm aralığını enzimatik olmayan sensörlere kıyasla daha dar hale getirir. Literatürle karşılaştırıldığında, mevcut PEK enzimatik olmayan glukoz sensörünün düşük duyarlılığı, Cu₂O'nun düşük olan foton-elektron dönüşümüne atfedilebilir [231]. Ayrıca, nanopartiküllerin etrafındaki stabilizatör SLS molekülleri, PEK sistemdeki elektron transfer hızını azaltabilir. Ancak, tüm bu eksiklikler, iGO'nun elektron toplama özelliği kullanılarak kısmen telafi edildi. PEK system doğal olarak bol bulunan elementlerden oluşur (titanyum, bakır ve karbon) ve bu özelliği enzimatik olmayan glukoz sensörünün sürdürülebilirliğini kanıtlar. Elde edilen PEK sistemi ile KN'ler gibi toksik maddelerden oluşan muadillerine kıyasla tatmin edici sensör performansı elde edildi. Enzimatik olmayan sensörler, ortam koşullarındaki değişikliğe düşük duyarlılık nedeniyle enzim esaslı biyosensörlerden daha iyi performans gösterir. Bu çalışma, gelecekte pahalı enzimler kullanmadan yeşil kimya esaslı 0 V'ta çalışan PEK enzimatik olmayan sensör imalatına katkı sağlayabilir.

Tablo 5.3. PEK glukoz biyosensörlerinin analitik performanslarının karşılaştırılması

Biyosensör bileşimi	Çalışma potansiyeli/ V (Ag/AgCl)	LOD/ μ M	Ölçüm aralığı /mM	Duyarlılık / μ A mM ⁻¹ cm ⁻²	Ref.
ITO/TiO ₂ -Co ₃ O ₄ -KNT-GOx	0	0,16	0- 4	0,3	Bu çalışma [28]
ITO/MTiO ₂ -Au NP-MoS ₂ -GOx	0,2	1,2	0,004-1,75	4,42	Bu çalışma [62]
Ti/TNT-iGO-Cu ₂ O NP	0	0,21	0,0007-20	0,87	Bu çalışma [41]
Grafit/kitosan-GOx anot ve karbon esaslı hava katodu	OCV ^a	-	1- 5	0,02	[232]
TiO ₂ -GOx	-0,45	-	0,15- 1,2	0,3	[151]
ITO/TiO ₂ (enzimsiz)	0,4	-	0,02-5,0	-	[233]
Glass/BaTiO ₃ (enzimsiz)	0,5	7,941	0,0001-1	23,79	[234]
ITO/MoS ₂ -GOx	0,6	0,00061	0,000008-0,005	-	[170]
ITO/TiO ₂ -CdSe-CdS-GOx	-	-	1-10	1,935	[229]
FTO/Fe ₂ O ₃ -PDA-NB-GDH ^b	0,05	25,2	0-2	7,36	[230]
FTO/CdTe-GOx	0,04	40	0,1-11	-	[235]
FTO/TiO ₂ -GOx	0,3	0,9 nM	0,1-1	-	[57]
ITO/TiO ₂ -gC ₃ N ₄ -GOx	0,2	10	0,05-16	16,7	[78]
GCE/ÇDKNT-ZnS-CdS	0,4	4	0,01-2,0	7,80	[177]
ITO/SnO ₂ -Ag ₂ S-GOx	-	32	0,1-12,2	-	[236]
ITO/NiO-CdS-(GOx-PDDA) ₃ ^c	-	10	0,05-7,1	-	[237]
ITO/TiO ₂ -MoS ₂ -GOx	0,2	15	0,1-10,5	0,81	[77]
TiO ₂ /CdSe-CdS KN-[Co(Phen) ₃] ²⁺ -PEI/-GOx ^d	0,3	-	1-10	1,455 ^e	[229]
TCO/Cu ₂ O-TiO ₂ ^f	0,7	250	0,375-1,5	-	[86]
FTO/CuO TOFK-CdS	0,7	0,15	0,00015-0,5	4345	[238]
GCE/iGO-CdS NP-CoOx	0,4	0,40	0,001-0,6	5900	[239]
ITO/Cu ₂ O	-0,2	0,3	0,0005-6	-	[240]
ITO/anatazTiO ₂	0,4 ^g	-	0,02-5,0	-	[233]
Pt/Nafyon-(CdS-GOx) ₃	0,5	1	0,001-2,5	1,83	[241]

^a OCV: Açık devre gerilimlerindeki değişimler gözlemlenerek ölçüm yapıldı.

^bNB-PDA-GDH: Nil mavisi-polidopamin-glukoz dehidrojenaz

^cPDDA: Poly(diallyl dimethylammonium) chloride

^d[Co(Phen)₃]: Kobalt(III) fenantrolin

^e 1,935 μ A/mM değeri elektrot alanına (1,33 cm²) bölünerek bulundu.

^fTCO: şeffaf iletken optik cam yüzey

^g380 nm'de aydınlatma

5.6. CdS:Mn-TiO₂ TOFK/ITO

Performans karşılaştırması Tablo 5.4.'de verildi. Literatürle karşılaştırıldığında, 0 V çalışma potansiyelinde H₂O₂ için geniş bir ölçüm aralığı gözlemlendi ve bu, dış güç kaynağının gerekli olmadığı biyosensör sistemleri için büyük önem taşımaktadır. Bu bulgu, Heme'nin geniş H₂O₂ konsantrasyonu aralığında lineer kataliz hızından kaynaklanabilir [242]. Bildirilen çalışmalarda yoğun ışık kullanıldı, bu nedenle mevcut çalışmaya kıyasla daha büyük duyarlılık değerleri gözlemlendi.

Tablo 5.4. PEK H₂O₂ biyosensörlerinin analitik performanslarının karşılaştırılması

Biyosensör bileşimi	Potansiyel/V (Ag/AgCl)	LOD/ μ M	Ölçüm aralığı/mM	Duyarlılık / μ A mM ⁻¹ cm ⁻²	Ref.
ITO-TiO ₂ TOFK- CdS: Mn	0	19	0,063-4	0,35	Bu çalışma[33]
ITO-NiO-hemin	-0,05	0,1	0,0005-0,5	-	[243]
Au-SAM-Au NC ^a	-0,5	35	0-3	4,33 nA mM ⁻¹	[42]
FTO-WO ₃ -CdS KN	0	0,0027	5,10 ⁻⁶ -0,1	-	[244]
TiC/C-WO ₃ ^b	0,64	0,003	0,01-0,5	386	[245]
FTO-ITO-CuO	0,1	180	0,1-1,0	46,4	[246]
TiO ₂ NW ^c -Ag KN	0,15	1200	0-22,5	8,33	[247]
FTO-ZnO-ZIF-8 NR ^d	0,54	-	0-0,4	-	[248]
Au-GO-Au NC	-0,5	2	0,03-5	25,76 nA mM ⁻¹	[249]
ITO-Cu ₂ O-TiO ₂	-0,2	0,15	0,330-16,6	181,1	[250]

^aaltın nanoküpleri

^b karbon doplu titanyum karbür

^cTiO₂ nanotelleri

^dZnO-ZIF-8 nanoçubukları

5.7. Th-T-B-TNT/Ti

Bu çalışmada gözlemlenen en büyük fotoakım, bir önceki çalışmamızda KL ile indüklenen ve CdS:Mn ile duyarlılaştırılmış TiO₂ TOFK kaplamalı fotoelektrot ile bulunan değerden daha yüksektir [33]. Bildiğimiz kadarıyla, luminol KL tarafından 0 V'ta gözlemlenebilen üstün fotoakım değeri, aşağıda sıralanan nedenlerden dolayı gözlemlendiği söylenebilir:

1. Yavaş ışık efekti, elektronik ve optik eşleştirmelerle birlikte ışık kullanımını artırdı.
2. Birbirine bağlı periyodik yapı, uzun menzilli sıralı yollar sağlayarak fotojenere yüklerin verimli bir şekilde aktarılmasını sağlar. Böylece, geliştirilmiş yük

- ayrımı, daha uzun elektron ömürlerine yol açar ve fotoakım üretimini artırır.
3. Geniş yüzey alanı, fotoaktif yüzeyde Th-T ile duyarlılaştırılması, ışık absorpsiyonunu ve reaktan adsorpsiyonunu iyileştirir.
 4. İyi derecede sıralanmış kanallar, GOx, Heme ve substratların foto elektrodun derinliklerine yayılmasını kolaylaştırır.
 5. Güçlü ışık saçılımı, FK'lerde ışık ömrünün artmasına ve ışık depolamasına yol açarak TNT'lerdeki ışık yolunu artırır ve böylece artan bir ışık-madde etkileşimi ile ışık absorpsiyonunu artırır.
 6. Titanyum elektrot tabanı, iyi mekanik stabilite ve elektriksel iletkenlik sağlar.

Biyosensör performansı Tablo 5.5. önceki çalışmalarla karşılaştırıldı. Buna göre, bu çalışmada KL yoğunluk ölçümlerine dayalı biyosensörlere kıyasla daha geniş bir doğrusal ölçüm aralığına ulaşılmıştır. KL esaslı PEK sistemleri, gelişmiş PEK performansı nedeniyle ölçüm aralığını artırabilir. Bununla birlikte, KL yoğunluk ölçümleri, tablodan da görülebileceği gibi ölçümlerde bize daha iyi LOD sağlar. Öte yandan He ve arkadaşları TiO₂ nanorod dizisini FTO elektroduna kaplayarak bir PEK enzimatik olmayan sensör tasarladı ve görünür ışık kullanımı, glukoz tespiti için 0,01-0,20 mM aralığında yüksek fotoakım üretimi ve duyarlılığa ($200 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$) yol açtı [198]. Görünür ışık KL'ye kıyasla daha güçlü bir ışık yoğunluğuna sahip olsa da, harici ışık kaynaklı biyosensörler daha geniş ölçüm aralıkları gözlemlendi [34, 39, 198]

Tablo 5.5. KL esaslı glukoz biyosensörlerinin performansının karşılaştırılması

Biyosensör bileşimi	Metot	LOD (μM)	Ölçüm aralığı (mM)	Ölçüm süresi (dak)	Ref.
Ti/B-TNT-Th-T-GOx	0 V'ta (Ag/AgCl'e karşı) CRET uyarımlı fotoakım üretimi	8	0,027-5	20	Bu çalışma
Au/CdS-GOx	CRET uyarımlı fotoakım üretimi	5000	5-40	30	[39]
HCC ^a /Lusijenin-GOx	KL şiddeti ölçümü	9 pM	0,01 nM-50 nM ve 50 nM-2 μM	40	[251]
GO	KL şiddeti ölçümü	0,082	0,1-2	20	[252]
Au NP/GOx-HRP	KL şiddeti ölçümü	5	0,01-1	3 mL dak ⁻¹ akış hızlı	[253]
Fe ₃ O ₄ -kitosan/GOx	KL şiddeti ölçümü	0,43	0,85 μM -0,1	20	[254]
Fe ₃ O ₄ /MIL 101(Fe)-GOx	KL şiddeti ölçümü	0,0049	5-100 nM	30	[255]
CN KN ^b /Cu (II)-GOx	KL şiddeti ölçümü	0,1	0,5-50 μM	30	[256]
HKUST-1/Hemin-GOx	KL şiddeti ölçümü	7,5	7,5-750 μM	30	[257]
PMoV ₂ ^c	KL şiddeti ölçümü	0,005	0,005-5 μM	40	[258]

^a İçi boş yapıli kalsiyum karbonat

^b karbon nitrür KN

^c vanadomolibdofosforik heteropoli asit

5.8. FADGDH immobilize edilmiş Ru-kompleksi-g-C₃N₄ –ÇDKNT-GCE

Oldukça negatif potansiyellerde ışığa dayalı glukoz oksidasyonu, yalnızca Riedel ve ark. tarafından elde edildi [125]. Çalışmalarında FADGDH immobilize edilmiş osmiyum kompleksi içeren polimer ve PbS KN kaplı TiO₂ ters opal fotoelektrot kullandılar. Fotobiyoanot, 0,2 V'ta (Ag/AgCl, pH:7) 6,78 $\mu\text{A cm}^{-2}$ maksimum fotoakım yoğunluğunu sergiledi. Literatüre göre, FTO kaplı cam elektrot üzerindeki g-C₃N₄, 0,6 V'ta (SCE'ye karşı, >420 nm, 200 W Xe lamba, 0,2 M Na₂SO₄) 0,2 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 'lik bir fotoakım üretti [259]. g-C₃N₄/KNT kaplı FTO elektrodu, SCE'ye karşı 0 V'ta (0,5 M Na₂SO₄) 1,8 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 'lik bir fotoakım verdi [260], bu da KNT'nin elektron toplama özelliğinden dolayıdır. g-C₃N₄/Ag/MoS₂ kaplı FTO, 0,5 V'ta (Ag/AgCl'ye karşı, 0,5 M Na₂SO₄, ışık şiddeti: 100 mW cm⁻²) 3,12 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 'lik bir fotoakım üretti [261]. Artan akım değeri, farklı yarı iletkenleri birleştirdikten sonra ve Ag yoluyla mükemmel elektron transferinin ardından sistemdeki artan uyarılmış elektronlara atfedilebilir. g-C₃N₄ KN'leri/TiO₂ nanotüp kaplı elektrot, 0,3 V'ta (Ag/AgCl'ye karşı,

0,1 M Na₂SO₄ (pH 6,0), ışık şiddeti: 100 mW cm⁻²) 1,34 mA cm⁻² değerinde bir fotoakım gösterdi [262] ve nedeni muhtemelen yarı iletkenlerin kombinasyonu, TiO₂ nanotüp dizilerinin genişletilmiş yüzey alanı ve daha büyük ışık yoğunluğunun kullanılmasıdır. Bu çalışmada, ÇDKNT'nin kademeli bir elektron transferi ile g-C₃N₄ katmanından gelen elektronların toplanmasını ve elektrot malzemesinin iletkenliğini artırdığını düşünüyoruz. Işığa duyarlı malzeme, elektron transferini güçlendirdi ve duyarlılaştırılma, fotoakımı artırarak verimli bir şekilde ışık enerjisinin kullanılmasını sağladı.

Başlangıç potansiyelinin, *Aspergillus terreus*'tan elde edilen FADGDH ile 1,10-fenantrolin-5,6-dion-Ru-kompleksi içeren polimer kullanılarak ($E_{ox} = -0,1$ V Ag/AgCl'ye karşı, pH 7'de)[263], *Aspergillus sp*'den elde edilen FADGDH ile 1,4-naftokinon eklenmiş redoks polimeri kullanılarak ($E_{ox} = -0,13$ V Ag/AgCl'ye karşı, pH 6'da)[264] ve mantardan elde edilen FADGDH ile fenantrolinkinon (phendione) içeren Ru kompleksi kullanılarak ($E_{ox} = -0,1$ V Ag/AgCl'ye karşı pH 7'de)[124] elde edilenlere benzer olduğu bulundu. Başlangıç potansiyeli ayrıca, *Aspergillus terreus*'tan elde edilen FADGDH ile poli(1-vinylimidazol) bağlı Os(2,2'-bipiridin)₂Cl ile modifiye edilen elektrot kullanılarak (0,1 V Ag/AgCl'ye karşı)[265], *Aspergillus sp*'den elde edilen FADGDH ile osmiyum kompleksi içeren polimer kaplı elektrot kullanılarak ($E_{ox} = 0,2$ V Ag/AgCl'ye karşı)[266] ve *Aspergillus sp*'den elde edilen FADGDH ile ferrocene içeren redoks hidrojel modifiye elektrot kullanılarak ($E_{ox} = 0,05$ V, doymuş kalomel elektrota (SKE)'ye karşı)[267] bulunanlardan daha negatiftir. Bu nedenle Ru-PLQ kompleksi, osmiyum ve ferrosen içeren mediyatörlere kıyasla glukozun biyoelektrokatalizi için uygun bir mediyatördür.

Biyokatotta gözlemlenen $0,43 \pm 0,14$ mA cm⁻²'lik maksimum indirgenme akımı, tasarlanmış BOx immobilize GCE/ÇDKNT elektrotunda elde edilen değerden daha büyüktür (16 μ A cm⁻²)[268]. Ayrıca, BOx'i yönlendirmek için antrasen modifikasyonu kullanılarak immobilize edilen BOx içeren ÇDKNT kaplı biyokatot (500 μ A cm⁻²)[269] ve ÇDKNT ile modifiye edilmiş Toray karbon elektrodu ($\square$ 350 μ A

cm^{-2})[270] üzerinde elde edilen değere benzer bir değer bulundu. BOx'in ÇDKNT'lerle yakın teması, tatmin edici bir katodik akım elde etmemizi sağladı.

Elde edilen P_{maks} , hem ışık enerjisinin hem de kimyasal enerjinin elektriğe dönüştürülmesi nedeniyle ışıksız elde edilen değerden daha büyüktür ($26,7 \pm 0,4 \mu\text{W cm}^{-2}$). Ayrıca bulunan P_{maks} , FADGDH immobilize edilmiş redoks polimer ve PbS KN kaplı TiO_2 ters opal elektrottan ($31,3 \pm 2,7 \mu\text{W cm}^{-2}$, $-287 \pm 80 \text{ mV}$ 'ta Ag/AgCl'ye karşı)[125] ve NAD-bağımlı glukoz dehidrojenaz (GDH) immobilize edilmiş porfirin duyarlı mezo- TiO_2 elektrottan ($33,94 \mu\text{W cm}^{-2}$, $0,45 \text{ V}$ 'ta)[73] elde edilen değere yakındır. Ayrıca, elde edilen güç değeri GDH immobilize edilmiş porfirin duyarlı SnO_2 elektrottan ($19 \mu\text{W cm}^{-2}$, $0,45 \text{ V}$ 'ta)[271] ve GOx immobilize edilmiş tetratiyafulvalen modifiye mezogözenekli karbon elektrottan ($23,65 \mu\text{W cm}^{-2}$)[272] elde edilenden değerden daha büyüktür.

İyileştirilmiş stabilite, ÇDKNT matrisine gelişmiş fiziksel enzim immobilizasyonuna, hibrit materyalin enzime karşı azaltılmış toksisitesine ve Nafyon kaplamasına atfedilir. Kısa vadeli operasyonel stabilite, tek bölmeli bir FBYH'de yaygın olarak gözlemlenir. Elde edilen biyoanot ve biyokatot kararlılıklarının diğer FADGDH esaslı elektrotlarla benzer performans gösterdiği bulundu [273] ve GOx esaslı glukoz/oksijen BYH'lerle elde edilenlerden daha iyi olduğu belirlendi [274].

Tez çalışmasının sonuçlarına dayanarak aşağıdaki öneriler sunulabilir:

1. FK'ler oldukça iyi fotoakımlar üretmiştir ve farklı dar bant aralıklı yarı iletkenlerin FK morfolojileri sentezlenerek fotoakım değerleri daha da artırılabilir ve biyosensör sisteminin hassaslığı daha da iyileştirilebilir.
2. KL kullanımı girişimi oldukça düşürür ve hidrojen peroksit üreten veya tüketen diğer bütün biyosensör ölçümleri için kullanımı biyosensör performansını artırabilir.
3. İletkenliğin artırılması için diğer metal nanopartikülleri ve karbon yapıları biyosensör materyaline katılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Clark, L.C., Lyons, C., Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 102(1), 29–45, 1962.
- [2] Zhao, R., Liu, X., Zhang, J., Zhu, J., Wong, D.K.Y., Enhancing direct electron transfer of glucose oxidase using a gold nanoparticle |titanate nanotube nanocomposite on a biosensor. *Electrochim. Acta.*, 163, 64–70, 2015.
- [3] Lin, J., He, C., Zhao, Y., Zhang, S., One-step synthesis of silver nanoparticles/carbon nanotubes/chitosan film and its application in glucose biosensor. *Sensors Actuators, B Chem.*, 137(2), 768–773, 2009.
- [4] Trifonov, A., Tel-Vered, R., Fadeev, M., Cecconello, A., Willner, I., Metal Nanoparticle-Loaded Mesoporous Carbon Nanoparticles: Electrical Contacting of Redox Proteins and Electrochemical Sensing Applications. *Electroanalysis.*, 27(9), 2150–2157, 2015.
- [5] Wu, P., Shao, Q., Hu, Y., Jin, J., Yin, Y., Zhang, H., Cai, C., Direct electrochemistry of glucose oxidase assembled on graphene and application to glucose detection. *Electrochim. Acta.*, 55(28), 8606–8614, 2010.
- [6] Kuila, T., Bose, S., Khanra, P., Mishra, A.K., Kim, N.H., Lee, J.H., Recent advances in graphene-based biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, 26(12), 4637–4648, 2011.
- [7] Das, P., Das, M., Chinnadayala, S.R., Singha, I.M., Goswami, P., Recent advances on developing 3rd generation enzyme electrode for biosensor applications. *Biosens. Bioelectron.*, 79(15), 386–397, 2016.
- [8] Wen, Y., Wen, W., Zhang, X., Wang, S., Highly sensitive amperometric biosensor based on electrochemically-reduced graphene oxide-chitosan/hemoglobin nanocomposite for nitromethane determination. *Biosens. Bioelectron.*, 79(15), 894–900, 2016.
- [9] Liang, B., Fang, L., Yang, G., Hu, Y., Guo, X., Ye, X., Direct electron transfer glucose biosensor based on glucose oxidase self-assembled on electrochemically reduced carboxyl graphene. *Biosens. Bioelectron.*, 43(15), 131–136, 2013.

- [10] Mani, V., Devadas, B., Chen, S.M., Direct electrochemistry of glucose oxidase at electrochemically reduced graphene oxide-multiwalled carbon nanotubes hybrid material modified electrode for glucose biosensor. *Biosens. Bioelectron.*, 41(15), 309–315, 2013.
- [11] Ali Kamyabi, M., Hajari, N., Turner, A.P.F., Tiwari, A., A high-performance glucose biosensor using covalently immobilised glucose oxidase on a poly(2,6-diaminopyridine)/carbon nanotube electrode. *Talanta.*, 116(15), 801–808, 2013.
- [12] Wang, K., Liu, Q., Guan, Q.M., Wu, J., Li, H.N., Yan, J.J., Enhanced direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose via synergy effect of graphene and CdS nanocrystals. *Biosens. Bioelectron.*, 26(5), 2252–2257, 2011.
- [13] Liu, J., He, Z., Khoo, S.Y., Tan, T.T.Y., A new strategy for achieving vertically-erected and hierarchical TiO₂ nanosheets array/carbon cloth as a binder-free electrode for protein impregnation, direct electrochemistry and mediator-free glucose sensing. *Biosens. Bioelectron.*, 77(15), 942–949, 2016.
- [14] Fang, L., Liu, B., Liu, L., Li, Y., Huang, K., Zhang, Q., Direct electrochemistry of glucose oxidase immobilized on Au nanoparticles-functionalized 3D hierarchically ZnO nanostructures and its application to bioelectrochemical glucose sensor. *Sensors Actuators B. Chem.*, 222, 1096–1102, 2016.
- [15] Xiao, X., Luan, Q., Yao, X., Zhou, K., Single-crystal CeO₂ nanocubes used for the direct electron transfer and electrocatalysis of horseradish peroxidase. *Biosens. Bioelectron.*, 24(8), 2447–2451, 2009.
- [16] Stavyiannoudaki, V., Vamvakaki, V., Chaniotakis, N., Comparison of protein immobilisation methods onto oxidised and native carbon nanofibres for optimum biosensor development. *Anal. Bioanal. Chem.*, 395, 429–435, 2009.
- [17] Sassolas, A., Blum, L.J., Leca-Bouvier, B.D., Immobilization strategies to develop enzymatic biosensors. *Biotechnol. Adv.*, 30(3), 489–511, 2012.
- [18] Zhang, Y., Liu, S., Wang, L., Qin, X., Tian, J., Lu, W., Chang, G., Sun, X., One-pot green synthesis of Ag nanoparticles-graphene nanocomposites and their applications in SERS, H₂O₂, and glucose sensing. *RSC Adv.*, 2(2), 538–545, 2012.
- [19] Ozawa, H., Haga, M.-A., Soft nano-wrapping on graphene oxide by using metal–organic network films composed of tannic acid and Fe ions. *Phys. Chem. Chem. Phys. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(14), 8609–8613, 2015.
- [20] Altun, S., Çakiroğlu, B., Özacar, M., Özacar, M., A facile and effective immobilization of glucose oxidase on tannic acid modified CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.*, 136, 963–970, 2015.

- [21] Mole, S., Waterman, P.G., Tannic acid and proteolytic enzymes: Enzyme inhibition or substrate deprivation? *Phytochemistry*, 26(1), 99–102, 1986.
- [22] Siebert, K.J., Troukhanova, N. V, Lynn, P.Y., Nature of Polyphenol–Protein Interactions. *J. Agric. Food Chem.*, 44(1), 80–85, 1996.
- [23] Monteiro, T.O., Tanaka, A.A., Damos, F.S., Luz, R. de C.S., Photoelectrochemical determination of tert-butylhydroquinone in edible oil samples employing CdSe/ZnS quantum dots and LiTCNE. *Food Chem.*, 227, 16–21, 2017.
- [24] Zhao, K., Yan, X., Gu, Y., Kang, Z., Bai, Z., Cao, S., Liu, Y., Zhang, X., Zhang, Y., Self-Powered Photoelectrochemical Biosensor Based on CdS/RGO/ZnO Nanowire Array Heterostructure. *Small*, 12(2), 245–251, 2016.
- [25] Kang, Z., Yan, X., Wang, Y., Zhao, Y., Bai, Z., Liu, Y., Zhao, K., Cao, S., Zhang, Y., Self-powered photoelectrochemical biosensing platform based on Au NPs@ZnO nanorods array. *Nano Res.*, 9, 344–352, 2016.
- [26] Dai, W.X., Zhang, L., Zhao, W.W., Yu, X.D., Xu, J.J., Chen, H.Y., Hybrid PbS Quantum Dot/Nanoporous NiO Film Nanostructure: Preparation, Characterization, and Application for a Self-Powered Cathodic Photoelectrochemical Biosensor. *Anal. Chem.*, 89(15), 8070–8078, 2017.
- [27] Zhao, W.W., Wang, J., Zhu, Y.C., Xu, J.J., Chen, H.Y., Quantum Dots: Electrochemiluminescent and Photoelectrochemical Bioanalysis. *Anal. Chem.*, 87(19), 9520–9531, 2015.
- [28] Çakıroğlu, B., Özacar, M., A Self-Powered Photoelectrochemical Glucose Biosensor Based on Supercapacitor Co₃O₄-CNT Hybrid on TiO₂. *Biosens. Bioelectron.*, 119, 34–41, 2018.
- [29] Huo, H., Xu, Z., Zhang, T., Xu, C., Ni/CdS/TiO₂ nanotube array heterostructures for high performance photoelectrochemical biosensing. *J. Mater. Chem. A*, 3(11), 5882–5888, 2015.
- [30] Zhu, J., Huo, X., Liu, X., Ju, H., Gold Nanoparticles Deposited Polyaniline–TiO₂ Nanotube for Surface Plasmon Resonance Enhanced Photoelectrochemical Biosensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(1), 341–349, 2016.
- [31] Zhao, W.-W., Xu, J.-J., Chen, H.-Y., Photoelectrochemical enzymatic biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, 92, 294–304, 2017.
- [32] Zhao, W.-W., Xu, J.-J., Chen, H.-Y., Photoelectrochemical bioanalysis: the state of the art. *Chem. Soc. Rev.*, 44(3), 729–741, 2015.

- [33] Çakıroğlu, B., Özacar, M., A self-powered photoelectrochemical biosensor for H_2O_2 , and xanthine oxidase activity based on enhanced chemiluminescence resonance energy transfer through slow light effect in inverse opal TiO_2 . *Biosens. Bioelectron.*, 141, 111385, 2019.
- [34] Çakıroğlu, B., Demirci, Y.C., Gökgöz, E., Özacar, M., A Photoelectrochemical Glucose and Lactose Biosensor Consisting of Gold Nanoparticles, MnO_2 and g- C_3N_4 decorated TiO_2 . *Sensors Actuators B Chem.*, 282, 282–289, 2019.
- [35] Tian, J., Zhu, H., Chen, J., Zheng, X., Duan, H., Pu, K., Chen, P., Cobalt Phosphide Double-Shelled Nanocages: Broadband Light-Harvesting Nanostructures for Efficient Photothermal Therapy and Self-Powered Photoelectrochemical Biosensing. *Small.*, 13(22), 1700798, 2017.
- [36] Yue, Z., Lisdat, F., Parak, W.J., Hickey, S.G., Tu, L., Sabir, N., Dorfs, D., Bigall, N.C., Quantum-dot-based photoelectrochemical sensors for chemical and biological detection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(8), 2800–2814, 2013.
- [37] Xu, R., Jiang, Y., Xia, L., Zhang, T., Xu, L., Zhang, S., Liu, D., Song, H., A sensitive photoelectrochemical biosensor for AFP detection based on ZnO inverse opal electrodes with signal amplification of CdS -QDs. *Biosens. Bioelectron.* 74, 411–417, 2015.
- [38] Zhu, Y.C., Zhang, N., Ruan, Y.F., Zhao, W.W., Xu, J.J., Chen, H.Y., Alkaline Phosphatase Tagged Antibodies on Gold Nanoparticles/ TiO_2 Nanotubes Electrode: A Plasmonic Strategy for Label-Free and Amplified Photoelectrochemical Immunoassay. *Anal. Chem.*, 88(11), 5626–5630, 2016.
- [39] Golub, E., Niazov, A., Freeman, R., Zatsopin, M., Willner, I., Photoelectrochemical biosensors without external irradiation: Probing enzyme activities and DNA sensing using Hemin/G-quadruplex-stimulated chemiluminescence resonance energy transfer (CRET) generation of photocurrents. *J. Phys. Chem. C.*, 116(25), 13827–13834, 2012.
- [40] Barroso, J., Saa, L., Grinyte, R., Pavlov, V., Photoelectrochemical detection of enzymatically generated CdS nanoparticles: Application to development of immunoassay. *Biosens. Bioelectron.*, 77, 323–329, 2016.
- [41] Çakıroğlu, B., Özacar, M., Photoelectrochemical and Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Modified Fehling's Test by Using Ti/TiO_2 NTs-rGO- Cu_2O Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 166(B728), 728–734, 2019.
- [42] Zhang, J., Tu, L., Zhao, S., Liu, G., Wang, Y., Wang, Y., Yue, Z., Fluorescent gold nanoclusters based photoelectrochemical sensors for detection of H_2O_2 and glucose. *Biosens. Bioelectron.*, 67, 296–302, 2015.

- [43] Wu, Z.Q., Li, Z.Q., Li, J.Y., Gu, J., Xia, X.H., Contribution of convection and diffusion to the cascade reaction kinetics of β -galactosidase/glucose oxidase confined in a microchannel. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(21), 14460–14465, 2016.
- [44] Li, Y.J., Ma, M.J., Zhu, J.J., Dual-signal amplification strategy for ultrasensitive photoelectrochemical immunosensing of α -fetoprotein. *Anal. Chem.*, 84(23), 10492–10499, 2012.
- [45] Çakıroğlu, B., Özacar, M., Tannic Acid Modified Electrochemical Biosensor for Glucose Sensing Based on Direct Electrochemistry. *Electroanalysis.*, 29(12), 2719–2726, 2017.
- [46] Devadoss, A., Sudhagar, P., Das, S., Lee, S.Y., Terashima, C., Nakata, K., Fujishima, A., Choi, W., Kang, Y.S., Paik, U., Synergistic metal-metal oxide nanoparticles supported electrocatalytic graphene for improved photoelectrochemical glucose oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 6(7), 4864–4871, 2014.
- [47] Das, P., Das, M., Chinnadayala, S.R., Manoj, I., Recent advances on developing 3rd generation enzyme electrode for biosensor applications. *Biosens. Bioelectron.*, 79, 386–397, 2016.
- [48] Akkaya, B., Çakıroğlu, B., Özacar, M., Tannic Acid-Reduced Graphene Oxide Deposited with Pt Nanoparticles for Switchable Bioelectronics and Biosensors Based on Direct Electrochemistry. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6(3), 3805–3814, 2018.
- [49] Zhu, C., Yang, G., Li, H., Du, D., Lin, Y., Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures. *Anal. Chem.*, 87(1), 230–249, 2015.
- [50] Kimmel, D.W., Leblanc, G., Meschievitz, M.E., Cliffel, D.E., Electrochemical sensors and biosensors. *Anal. Chem.*, 84(2), 685–707, 2012.
- [51] Shabnam, L., Faisal, S.N., Roy, A.K., Haque, E., Minett, A.I., Gomes, V.G., Doped graphene/Cu nanocomposite: A high sensitivity non-enzymatic glucose sensor for food. *Food Chem.*, 221, 751–759, 2017.
- [52] Wang, J., Electrochemical Glucose Biosensors. *Chem. Rev.*, 108(2), 814–825, 2008.
- [53] Çakıroğlu, B., Özacar, M., Tannic Acid Modified Electrochemical Biosensor for Glucose Sensing Based on Direct Electrochemistry. *Electroanalysis.*, 29(12), 2719–2726, 2017.

- [54] Liu, X., Yan, R., Zhu, J., Xiaohe Huo, Wang, X., Development of a Photoelectrochemical Lactic Dehydrogenase Biosensor Using Multi-Wall Carbon Nanotube -TiO₂ Nanoparticle Composite as Coenzyme Regeneration Tool. *Electrochim. Acta.*, 173, 260–267, 2015.
- [55] Liu, Y., Ma, H., Zhang, Y., Pang, X., Fan, D., Wu, D., Wei, Q., Visible light photoelectrochemical aptasensor for adenosine detection based on CdS/PPy/g-C₃N₄ nanocomposites. *Biosens. Bioelectron.*, 86, 439–445, 2016.
- [56] Zhao, W., Yan, D., Xu, J., Chen, H., In situ enzymatic ascorbic acid production as electron donor for CdS quantum dots equipped TiO₂ nanotubes: A general and efficient approach for new photoelectrochemical immunoassay. *Anal. Chem.*, 84(24), 10518–10521, 2012.
- [57] Tang, J., Wang, Y., Li, J., Da, P., Geng, J., Zheng, G., Sensitive enzymatic glucose detection by TiO₂ nanowire photoelectrochemical biosensors. *J. Mater. Chem. A.*, 2(17), 6153–6157, 2014.
- [58] Sheeney-Haj-Ichia, L., Basnar, B., Willner, I., Efficient generation of photocurrents by using CdS/carbon nanotube assemblies on electrodes. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 44(1), 78–83, 2004.
- [59] Kilic, B., Turkdogan, S., Astam, A., Ozer, O.C., Asgin, M., Cebeci, H., Urk, D., Mucur, S.P., Preparation of carbon nanotube/TiO₂ mesoporous hybrid photoanode with iron pyrite (FeS₂) thin films counter electrodes for dye-sensitized solar cell. *Sci. Rep.*, 6, 1–9, 2016.
- [60] Gross, A.J., Holzinger, M., Cosnier, S., Buckypaper bioelectrodes: Emerging materials for implantable and wearable biofuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 11(7), 1670–1687, 2018.
- [61] Holzinger, M., Le Goff, A., Cosnier, S., Carbon nanotube/enzyme biofuel cells. *Electrochimica Acta.*, 82, 179–190, 2012.
- [62] Çakıroğlu, B., Özacar, M., A Photoelectrochemical Biosensor Fabricated using Hierarchically Structured Gold Nanoparticle and MoS₂ on Tannic Acid Templated Mesoporous TiO₂. *Electroanalysis.*, 32(1), 166–177, 2020.
- [63] Tang, J., Kong, B., Wang, Y., Xu, M., Wang, Y., Wu, H., Zheng, G., Photoelectrochemical detection of glutathione by IrO₂-hemin-TiO₂ nanowire arrays. *Nano Lett.*, 13(11), 5350–5354, 2013.
- [64] Bai, J., Zhou, B., Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications. *Chem. Rev.*, 114(19), 10131–10176, 2014.

- [65] Liu, X., Liu, P., Tang, Y., Yang, L., Li, L., Qi, Z., Li, D., Wong, D.K.Y., A photoelectrochemical aptasensor based on a 3D flower-like TiO₂-MoS₂-gold nanoparticle heterostructure for detection of kanamycin. *Biosens. Bioelectron.*, 112, 193–201, 2018.
- [66] Lee, K., Yoon, H., Ahn, C., Park, J., Jeon, S., Strategies to improve the photocatalytic activity of TiO₂: 3D nanostructuring and heterostructuring with graphitic carbon nanomaterials. *Nanoscale.*, 11(15), 7025–7040, 2019.
- [67] Ge, M., Cao, C., Huang, J., Li, S., Chen, Z., Zhang, K.Q., Al-Deyab, S.S., Lai, Y., A review of one-dimensional TiO₂ nanostructured materials for environmental and energy applications. *J. Mater. Chem. A.*, 4(18), 6772–6801, 2016.
- [68] Naldoni, A., Altomare, M., Zoppellaro, G., Liu, N., Kment, Š., Zbořil, R., Schmuki, P., Photocatalysis with reduced TiO₂: From Black TiO₂ to cocatalyst-free hydrogen production. *ACS Catal.*, 9(1), 345–364, 2019.
- [69] Wei, L., Yu, C., Zhang, Q., Liu, H., Wang, Y., TiO₂-based heterojunction photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂ into solar fuels. *J. Mater. Chem. A.*, 6(45), 22411–22436, 2018.
- [70] Tang, Y., Liu, P., Xu, J., Li, L., Le, Yang, L., Liu, X., Liu, S., Zhou, Y., Electrochemical aptasensor based on a novel flower-like TiO₂ nanocomposite for the detection of tetracycline. *Sensors Actuators, B Chem.*, 258, 906–912, 2018.
- [71] Du, K., Liu, G., Chen, X., Wang, K., Fast charge separation and photocurrent enhancement on black TiO₂ nanotubes co-sensitized with Au nanoparticles and PbS quantum dots. *Electrochim. Acta.*, 277, 244–254, 2018.
- [72] Hoang, S., Berglund, S.P., Hahn, N.T., Bard, A.J., Mullins, C.B., Enhancing visible light photo-oxidation of water with TiO₂ nanowire arrays via cotreatment with H₂ and NH₃: Synergistic effects between Ti³⁺ and N. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(8), 3659–3662, 2012.
- [73] Wang, K., Yang, J., Feng, L., Zhang, Y., Liang, L., Xing, W., Liu, C., Photoelectrochemical biofuel cell using porphyrin-sensitized nanocrystalline titanium dioxide mesoporous film as photoanode. *Biosens. Bioelectron.*, 32(1), 177–182, 2012.
- [74] Zang, Y., Lei, J., Hao, Q., Ju, H., CdS/MoS₂ heterojunction-based photoelectrochemical DNA biosensor via enhanced chemiluminescence excitation. *Biosens. Bioelectron.*, 77, 557–564, 2016.
- [75] Zang, Y., Lei, J., Ju, H., Principles and applications of photoelectrochemical sensing strategies based on biofunctionalized nanostructures. *Biosens. Bioelectron.*, 96, 8–16, 2017.

- [76] Shen, S., Chen, J., Wang, M., Sheng, X., Chen, X., Feng, X., Mao, S.S., Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications. *Prog. Mater. Sci.*, 98, 299–385, 2018.
- [77] Liu, X., Huo, X., Liu, P., Tang, Y., Xu, J., Liu, X., Zhou, Y., Assembly of MoS₂ nanosheet-TiO₂ nanorod heterostructure as sensor scaffold for photoelectrochemical biosensing. *Electrochim. Acta.*, 242, 327–336, 2017.
- [78] Liu, P., Huo, X., Tang, Y., Xu, J., Liu, X., Wong, D.K.Y., A TiO₂ nanosheet-g-C₃N₄ composite photoelectrochemical enzyme biosensor excitable by visible irradiation. *Anal. Chim. Acta.*, 984, 86–95, 2017.
- [79] Dong, Y., Wang, Q., Wu, H., Chen, Y., Lu, C.H., Chi, Y., Yang, H.H., Graphitic Carbon Nitride Materials: Sensing, Imaging and Therapy. *Small.*, 12(39), 5376–5393, 2016.
- [80] Hsu, Y.K., Chen, Y.C., Lin, Y.G., Chen, L.C., Chen, K.H., Birnessite-type manganese oxides nanosheets with hole acceptor assisted photoelectrochemical activity in response to visible light. *J. Mater. Chem.*, 22(6), 2733–2739, 2012.
- [81] Veeramani, V., Dinesh, B., Chen, S.-M., Saraswathi, R., Saraswathi, R., Electrochemical Synthesis of Au-MnO₂ on Electrophoretically Prepared Graphene Nanocomposite for High performance Supercapacitor and Biosensor Applications. *J. Mater. Chem. A.*, 4(9), 3304–3315, 2016.
- [82] Wang, G., Shen, X., Horvat, J., Wang, B., Liu, H., Guoxiu Wang, A., Wexler, D., Yao, J., Hydrothermal Synthesis and Optical, Magnetic, and Supercapacitance Properties of Nanoporous Cobalt Oxide Nanorods. *J. Phys. Chem. Part C Nanomater. Interfaces.*, 113(11), 4357–4361, 2009.
- [83] Xie, S., Zhang, Q., Liu, G., Wang, Y., Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chem. Commun.*, 52(1), 35–59, 2016.
- [84] Tang, J., Wang, Y., Wang, Y., Li, J., Kong, B., Jiang, M., Zheng, G., Artificial metabolism-inspired photoelectrochemical probing of biomolecules and cells. *J. Mater. Chem. A.*, 2(38), 15752–15757, 2014.
- [85] Wang, H., Zhang, Q., Yin, H., Wang, M., Jiang, W., Ai, S., Photoelectrochemical immunosensor for methylated RNA detection based on g-C₃N₄/CdS quantum dots heterojunction and Phos-tag-biotin. *Biosens. Bioelectron.*, 95, 124–130, 2017.

- [86] Devadoss, A., Sudhagar, P., Ravidhas, C., Hishinuma, R., Terashima, C., Nakata, K., Kondo, T., Shitanda, I., Makoto, A., Acd, Y., Fujishima, A., Simultaneous glucose sensing and biohydrogen evolution from direct photoelectrocatalytic glucose oxidation on robust Cu_2O – TiO_2 electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 21237–21242, 2014.
- [87] Zoolfakar, A.S., Rani, R.A., Morfa, A.J., O'Mullane, A.P., Kalantar-Zadeh, K., Nanostructured copper oxide semiconductors: A perspective on materials, synthesis methods and applications. *J. Mater. Chem. C.*, 2(27), 5247–5270, 2014.
- [88] Fan, W., Yu, X., Lu, H.C., Bai, H., Zhang, C., Shi, W., Fabrication of $\text{TiO}_2/\text{RGO}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterostructure for photoelectrochemical hydrogen production. *Appl. Catal. B Environ.*, 181, 7–15, 2016.
- [89] Wang, M., Sun, L., Lin, Z., Cai, J., Xie, K., Lin, C., p–n Heterojunction photoelectrodes composed of Cu_2O -loaded TiO_2 nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities. *Energy Environ. Sci.*, 6(4), 1211, 2013.
- [90] Xu, X., Gao, Z., Cui, Z., Liang, Y., Li, Z., Zhu, S., Yang, X., Ma, J., Synthesis of Cu_2O Octadecahedron/ TiO_2 Quantum Dot Heterojunctions with High Visible Light Photocatalytic Activity and High Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 8(1), 91–101, 2016.
- [91] Aguirre, M.E., Zhou, R., Eugene, A.J., Guzman, M.I., Grela, M.A., $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ heterostructures for CO_2 reduction through a direct Z-scheme: Protecting Cu_2O from photocorrosion. *Appl. Catal. B Environ.*, 217, 485–493, 2017.
- [92] Kooti, M., Matouri, L., Fabrication of Nanosized Cuprous Oxide Using Fehling's Solution. *Trans. F Nanotechnol.*, 17, 73–78, 2010.
- [93] Zhang, X., Liu, Y., Lee, S.T., Yang, S., Kang, Z., Coupling surface plasmon resonance of gold nanoparticles with slow-photon-effect of TiO_2 photonic crystals for synergistically enhanced photoelectrochemical water splitting. *Energy Environ. Sci.*, 7(4), 1409–1419, 2014.
- [94] Wu, M., Jin, J., Liu, J., Deng, Z., Li, Y., Deparis, O., Su, B.L., High photocatalytic activity enhancement of titania inverse opal films by slow photon effect induced strong light absorption. *J. Mater. Chem. A.*, 1(48), 15491–15500, 2013.
- [95] Lim, S.Y., Law, C.S., Liu, L., Markovic, M., Abell, A.D., Santos, A., Integrating surface plasmon resonance and slow photon effects in nanoporous anodic alumina photonic crystals for photocatalysis. *Catal. Sci. Technol.*, 9(12), 3158–3176, 2019.

- [96] Chiarello, G.L., Zuliani, A., Ceresoli, D., Martinazzo, R., Selli, E., Exploiting the Photonic Crystal Properties of TiO₂ Nanotube Arrays to Enhance Photocatalytic Hydrogen Production. *ACS Catal.*, 6(2), 1345–1353, 2016.
- [97] Zalfani, M., Van Der Schueren, B., Hu, Z.Y., Rooke, J.C., Bourguiga, R., Wu, M., Li, Y., Van Tendeloo, G., Su, B.L., Novel 3DOM BiVO₄/TiO₂ nanocomposites for highly enhanced photocatalytic activity. *J. Mater. Chem. A.*, 3(42), 21244–21256, 2015.
- [98] Stein, A., Li, F., Denny, N.R., Morphological control in colloidal crystal templating of inverse opals, hierarchical structures and shaped particles. *Chem. Mater.*, 20(3), 649–666, 2008.
- [99] Zhao, Y., Hoivik, N., Wang, K., Recent advance on engineering titanium dioxide nanotubes for photochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nano Energy.*, 30, 728–744, 2016.
- [100] Li, J.F., Wang, J., Wang, X.T., Wang, X.G., Li, Y., Wang, C.W., Bandgap engineering of TiO₂ nanotube photonic crystals for enhancement of photocatalytic capability. *CrystEngComm.*, 22(11), 1929–1938, 2020.
- [101] Yu, Z., Liu, H., Zhu, M., Li, Y., Li, W., Interfacial Charge Transport in 1D TiO₂ Based Photoelectrodes for Photoelectrochemical Water Splitting. *Small.*, 1903378, 1–26, 2019.
- [102] Liu, J., Jin, J., Li, Y., Huang, H.W., Wang, C., Wu, M., Chen, L.H., Su, B.L., Tracing the slow photon effect in a ZnO inverse opal film for photocatalytic activity enhancement. *J. Mater. Chem. A.*, 2(14), 5051–5059, 2014.
- [103] Wang, D., Liu, Y., Yu, B., Zhou, F., Liu, W., TiO₂ nanotubes with tunable morphology, diameter, and length: Synthesis and photo-electrical/catalytic performance. *Chem. Mater.*, 21(7), 1198–1206, 2009.
- [104] Chen, X., Liu, L., Huang, F., Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.*, 44(7), 1861–1885, 2015.
- [105] Dong, J., Han, J., Liu, Y., Nakajima, A., Matsushita, S., Wei, S., Defective Black TiO₂ Synthesized via Anodization for Visible-Light Photocatalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 6(3), 1385–1388, 2014.
- [106] Liu, X., Carvalho, P., Getz, M.N., Norby, T., Chatzidakis, A., Black Anatase TiO₂ Nanotubes with Tunable Orientation for High Performance Supercapacitors. *J. Phys. Chem. C.*, 123(36), 21931–21940, 2019.
- [107] Li, H., Chen, Z., Tsang, C.K., Li, Z., Ran, X., Lee, C., Nie, B., Zheng, L., Hung, T., Lu, J., Pan, B., Li, Y.Y., Electrochemical doping of anatase TiO₂ in organic electrolytes for high-performance supercapacitors and photocatalysts. *J. Mater. Chem. A.*, 2(1), 229–236, 2014.

- [108] Çakıroğlu, B., Özacar, M., Efficient chemiluminescence harnessing via slow photons in sensitized TiO₂ nanotubes for the photoelectrochemical biosensing. *J. Electroanal. Chem.*, 878, 114676, 2020.
- [109] Gross, A.J., Chen, X., Giroud, F., Abreu, C., Le Goff, A., Holzinger, M., Cosnier, S., A High Power Buckypaper Biofuel Cell: Exploiting 1,10-Phenanthroline-5,6-dione with FAD-Dependent Dehydrogenase for Catalytically-Powerful Glucose Oxidation. *ACS Catal.*, 7(7), 4408–4416, 2017.
- [110] Rasmussen, M., Abdellaoui, S., Minteer, S.D., Enzymatic biofuel cells: 30 years of critical advancements. *Biosens. Bioelectron.*, 76, 91–102, 2016.
- [111] Lalaoui, N., de Poulpiquet, A., Haddad, R., Le Goff, A., Holzinger, M., Gounel, S., Mermoux, M., Infossi, P., Mano, N., Lojou, E., Cosnier, S., A membraneless air-breathing hydrogen biofuel cell based on direct wiring of thermostable enzymes on carbon nanotube electrodes. *Chem. Commun.*, 51(35), 7447–7450, 2015.
- [112] Monsalve, K., Roger, M., Gutierrez-Sanchez, C., Ilbert, M., Nitsche, S., Byrne-Kodjabachian, D., Marchi, V., Lojou, E., Hydrogen bioelectrooxidation on gold nanoparticle-based electrodes modified by *Aquifex aeolicus* hydrogenase: Application to hydrogen/oxygen enzymatic biofuel cells. *Bioelectrochemistry*, 106(A), 47–55, 2015.
- [113] Milton, R.D., Giroud, F., Thumser, A.E., Minteer, S.D., Slade, R.C.T., Hydrogen peroxide produced by glucose oxidase affects the performance of laccase cathodes in glucose/oxygen fuel cells: FAD-dependent glucose dehydrogenase as a replacement. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(44), 19371–19379, 2013.
- [114] Bourourou, M., Elouarzaki, K., Holzinger, M., Agnès, C., Le Goff, A., Reverdy-Bruas, N., Chaussy, D., Party, M., Maaref, A., Cosnier, S., Freestanding redox buckypaper electrodes from multi-wall carbon nanotubes for bioelectrocatalytic oxygen reduction via mediated electron transfer. *Chem. Sci.*, 5(7), 2885–2888, 2014.
- [115] Jeerapan, I., Sempionatto, J.R., Pavinatto, A., You, J.-M., Wang, J., Stretchable biofuel cells as wearable textile-based self-powered sensors. *J. Mater. Chem. A.*, 4(47), 18342–18353, 2016.
- [116] Xiao, X., Xia, H.Q., Wu, R., Bai, L., Yan, L., Magner, E., Cosnier, S., Lojou, E., Zhu, Z., Liu, A., Tackling the Challenges of Enzymatic (Bio)Fuel Cells. *Chem. Rev.*, 119(16), 9509–9558, 2019.
- [117] Elouarzaki, K., Holzinger, M., Goff, A. Le, Thery, J., Marksae, R.S., Cosnier, S., Glucose fuel cell based on carbon nanotube- supported pyrene–metalloporphyrin catalysts. *J. Mater. Chem. A.*, 4(27), 10635–10640, 2016.

- [118] Moehlenbrock, M.J., Minteer, S.D., Extended lifetime biofuel cells. *Chem. Soc. Rev.*, 37(6), 1188–1196, 2008.
- [119] Yu, Y., Xu, M., Dong, S., Photoenergy storage and power amplification strategy in membrane-less photoelectrochemical biofuel cells. *Chem. Commun.*, 52(40), 6716–6719, 2016.
- [120] Zhang, L., Bai, L., Xu, M., Han, L., Dong, S., High performance ethanol/air biofuel cells with both the visible-light driven anode and cathode. *Nano Energy*, 11, 48–55, 2015.
- [121] Yang, J., Hu, D., Zhang, X., Wang, K., Wang, B., Sun, B., Qiu, Z., Enzyme-catalyzed biocathode in a photoelectrochemical biofuel cell. *J. Power Sources*, 267, 617–621, 2014.
- [122] Yu, Y., Han, Y., Xu, M., Zhang, L., Dong, S., Automatic illumination compensation device based on a photoelectrochemical biofuel cell driven by visible light. *Nanoscale*, 8(16), 9004–9008, 2016.
- [123] Gai, P., Kong, X., Zhang, S., Song, P., Li, F., Photo-driven self-powered biosensor for ultrasensitive microRNA detection via DNA conformation-controlled co-sensitization behavior. *Chem. Commun.*, 56(52), 7116–7119, 2020.
- [124] Fritea, L., Gross, A.J., Reuillard, B., Gorgy, K., Cosnier, S., Le Goff, A., A Diethyleneglycol-Pyrene-Modified Ru(II) Catalyst for the Design of Buckypaper Bioelectrodes and the Wiring of Glucose Dehydrogenases. *ChemElectroChem*, 6(14), 3621–3626, 2019.
- [125] Riedel, M., Parak, W.J., Ruff, A., Schuhmann, W., Lisdat, F., Light as Trigger for Biocatalysis: Photonic Wiring of Flavin Adenine Dinucleotide-Dependent Glucose Dehydrogenase to Quantum Dot-Sensitized Inverse Opal TiO₂ Architectures via Redox Polymers. *ACS Catal.*, 8(6), 5212–5220, 2018.
- [126] Zhao, J., Wang, X., Xu, Z., Loo, J.S.C., Hybrid catalysts for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide: A prospective review on semiconductor/metal complex co-catalyst systems. *J. Mater. Chem. A*, 2(37), 15228–15233, 2014.
- [127] Kumar, A., Kumar, P., Borkar, R., Bansawal, A., Labhsetwar, N., Jain, S.L., Metal-organic hybrid: Photoreduction of CO₂ using graphitic carbon nitride supported heteroleptic iridium complex under visible light irradiation. *Carbon*, 123, 371–379, 2017.
- [128] Milton, R.D., Hickey, D.P., Abdellaoui, S., Lim, K., Wu, F., Tan, B., Minteer, S.D., Rational design of quinones for high power density biofuel cells. *Chem. Sci.*, 6(8), 4867–4875, 2015.

- [129] Reuillard, B., Le Goff, A., Cosnier, S., Non-covalent double functionalization of carbon nanotubes with a NADH oxidation Ru(II)-based molecular catalyst and a NAD-dependent glucose dehydrogenase. *Chem. Commun.*, 50(79), 11731–11734, 2014.
- [130] Kovtyukhova, N.I., Ollivier, P.J., Martin, B.R., Mallouk, T.E., Chizhik, S.A., Buzaneva, E. V, Gorchinskiy, A.D., Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chem. Mater.*, 11(3), 771–778, 1999.
- [131] Sullivan, B.P., Salmon, D.J., Meyer, T.J., Mixed Phosphine 2,2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium. *Inorg. Chem.*, 17(12), 3334–3341, 1978.
- [132] A. Goss, C., D. Abruna, H., Spectral, electrochemical and electrocatalytic properties of 1,10-phenanthroline-5,6-dione complexes of transition metals. *Inorg. Chem.*, 24(25), 4263–4267, 1985.
- [133] Chen, D., Zhang, H., Li, X., Li, J., Biofunctional titania nanotubes for visible-light-activated photoelectrochemical biosensing. *Anal. Chem.*, 82(6), 2253–2261, 2010.
- [134] Lalaoui, N., Holzinger, M., Le Goff, A., Cosnier, S., Diazonium Functionalisation of Carbon Nanotubes for Specific Orientation of Multicopper Oxidases: Controlling Electron Entry Points and Oxygen Diffusion to the Enzyme. *Chem. - A Eur. J.*, 22(30), 10494–10500, 2016.
- [135] Cai, C., Chen, J., Direct electron transfer of glucose oxidase promoted by carbon nanotubes. *Anal. Biochem.*, 332(1), 75–83, 2004.
- [136] Razmi, H., Mohammad-Rezaei, R., Graphene quantum dots as a new substrate for immobilization and direct electrochemistry of glucose oxidase: Application to sensitive glucose determination. *Biosens. Bioelectron.*, 41, 498–504, 2013.
- [137] Deng, S., Jian, G., Lei, J., Hu, Z., Ju, H., A glucose biosensor based on direct electrochemistry of glucose oxidase immobilized on nitrogen-doped carbon nanotubes. *Biosens. Bioelectron.*, 25(2), 373–377, 2009.
- [138] Zhao, S., Zhang, K., Bai, Y., Yang, W., Sun, C., Glucose oxidase/colloidal gold nanoparticles immobilized in Nafion film on glassy carbon electrode: Direct electron transfer and electrocatalysis. *Bioelectrochemistry.*, 69(2), 158–163, 2006.
- [139] Larry, A.J.B., Faulkner, L.R., *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., the United States of America, 2001.

- [140] Wang, K., Yang, H., Zhu, L., Ma, Z., Xing, S., Lv, Q., Liao, J., Liu, C., Xing, W., Direct electron transfer and electrocatalysis of glucose oxidase immobilized on glassy carbon electrode modified with Nafion and mesoporous carbon FDU-15. *Electrochim. Acta.*, 54(20), 4626–4630, 2009.
- [141] Kamin, R.A., Wilson, G.S., Rotating ring-disk enzyme electrode for biocatalysis kinetic studies and characterization of the immobilized enzyme layer. *Anal. Chem.*, 52(8), 1198–1205, 1980.
- [142] Reuillard, B., Le Goff, A., Holzinger, M., Cosnier, S., Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with boronic acids for the wiring of glycosylated redox enzymes in oxygen-reducing biocathodes. *J. Mater. Chem. B.*, 2(16), 2228–2232, 2014.
- [143] Zhang, L., Zhao, X., Ma, W., Wu, M., Qian, N., Lu, W., Novel three-dimensional Co_3O_4 dendritic superstructures: hydrothermal synthesis, formation mechanism and magnetic properties. *CrystEngComm.*, 15(7), 1389–1396, 2013.
- [144] Pankratov, D., Blum, Z., Shleev, S., Hybrid Electric Power Biodevices. *ChemElectroChem.*, 1(11), 1798 – 1807, 2014.
- [145] Liu, W., Wu, X., Li, X., Gold nanorods on three-dimensional nickel foam: a non-enzymatic glucose sensor with enhanced electro-catalytic performance. *RSC Adv.*, 7(58), 36744–36749, 2017.
- [146] Wu, S., Huang, H., Shang, M., Du, C., Wu, Y., Song, W., High visible light sensitive MoS_2 ultrathin nanosheets for photoelectrochemical biosensing. *Biosens. Bioelectron.*, 92, 646–653, 2017.
- [147] Lang, D., Cheng, F., Xiang, Q., Enhancement of photocatalytic H_2 production activity of CdS nanorods by cobalt-based cocatalyst modification. *Catal. Sci. Technol.*, 6(16), 6207–6216, 2016.
- [148] Shastri, T.A., Hersam, M.C., Carbon Nanotubes in Thin-Film Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, 7(10), 1601205, 2017.
- [149] Çakıroğlu, B., Çiğil-Beyler, A., Ogan, A., Kahraman, M.V., Demir, S., Covalent immobilization of acetylcholinesterase on a novel polyacrylic acid-based nanofiber membrane. *Eng. Life Sci.*, 18(4), 254–262, 2018.
- [150] Si, P., Chen, P., Kim, D.-H., Electrodeposition of hierarchical MnO_2 spheres for enzyme immobilization and glucose biosensing. *J. Mater. Chem. B.*, 1(21), 2696–2700, 2013.
- [151] Bao, S.J., Li, C.M., Zang, J.F., Cui, X.Q., Qiao, Y., Guo, J., New nanostructured TiO_2 for direct electrochemistry and glucose sensor applications. *Adv. Funct. Mater.*, 18(4), 591–599, 2008.

- [152] Ruff, A., Redox polymers in bioelectrochemistry: Common playgrounds and novel concepts. *Curr. Opin. Electrochem.*, 5(1), 66–73, 2017.
- [153] Yang, S., Yang, H., Ma, H., Guo, S., Cao, F., Gong, J., Deng, Y., Manganese oxide nanocomposite fabricated by a simple solid-state reaction and its ultraviolet photoresponse property. *Chem. Commun.*, 47(9), 2619–2621, 2011.
- [154] Ge, Y., Jiang, H., Zhu, J., Lu, Y., Chen, C., Hu, Y., Qiu, Y., Zhang, X., High cyclability of carbon-coated TiO₂ nanoparticles as anode for sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta.*, 157, 142–148, 2015.
- [155] Karimi, A., Mahdizadeh, F., Salari, D., Niaei, A., Bio-deoxygenation of water using glucose oxidase immobilized in mesoporous MnO₂. *Desalination.*, 275(1-3), 148–153, 2011.
- [156] Li, Q., He, Y., Peng, R., Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as a metal-free catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate. *RSC Adv.*, 5(31), 24507–24512, 2015.
- [157] Liu, J., Zhang, T., Wang, Z., Dawson, G., Chen, W., Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *J. Mater. Chem.*, 21(38), 14398–14401, 2011.
- [158] Zhou, J., Yu, L., Liu, W., Zhang, X., Mu, W., Du, X., Zhang, Z., Deng, Y., High performance all-solid supercapacitors based on the network of ultralong manganese dioxide/polyaniline coaxial nanowires. *Sci. Rep.*, 5, 1–9, 2015.
- [159] Zhang, X., Yu, P., Zhang, H., Zhang, D., Sun, X., Ma, Y., Rapid hydrothermal synthesis of hierarchical nanostructures assembled from ultrathin birnessite-type MnO₂ nanosheets for supercapacitor applications. *Electrochim. Acta.*, 89, 523–529, 2013.
- [160] Wang, M., Shen, M., Zhang, L., Tian, J., Jin, X., Zhou, Y., Shi, J., 2D-2D MnO₂/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst: In-situ synthesis and enhanced CO₂ reduction activity. *Carbon.*, 120, 23–31, 2017.
- [161] Liao, X., Zhao, Y., Wang, J., Yang, W., Xu, L., Tian, X., Shuang, Y., MoS₂/MnO₂ heterostructured nanodevices for electro- chemical energy storage. *Nano Res.*, 11(4), 2083–2092, 2018.
- [162] Feng, H., Liping Zhou, A., Li, J., TranT, T., Niya Wang, A., Yuan, L., Yan ad, Z., Cai, Q., A photoelectrochemical immunosensor for tris(2,3-dibromopropyl) isocyanurate detection with a multiple hybrid CdTe/Au–TiO₂ nanotube arrays. *Analyst.*, 138(19), 5726–5733, 2013.

- [163] Gao, Z., Zharov, I., Large pore mesoporous silica nanoparticles by templating with a nonsurfactant molecule, tannic acid. *Chem. Mater.*, 26(6), 2030–2037, 2014.
- [164] Parlak, O., İncel, A., Uzun, L., Turner, A.P.F., Tiwari, A., Structuring Au nanoparticles on two-dimensional MoS₂ nanosheets for electrochemical glucose biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, 89(1), 545–550, 2016.
- [165] Chen, X., Berner, N.C., Backes, C., Duesberg, G.S., McDonald, A.R., Functionalization of Two-Dimensional MoS₂: On the Reaction between MoS₂ and Organic Thiols. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 55(19), 5803–5808, 2016.
- [166] Lin, J., Zhang, L., Zhang, S., Amperometric biosensor based on coentrapment of enzyme and mediator by gold nanoparticles on indium-tin oxide electrode. *Anal. Biochem.*, 370(2), 180–185, 2007.
- [167] Hecht, H.J., Schomburg, D., Kalisz, H., Schmid, R.D., The 3D structure of glucose oxidase from *Aspergillus niger*. Implications for the use of GOD as a biosensor enzyme. *Biosens. Bioelectron.*, 8(3-4), 197–203, 1993.
- [168] Bradford, M.M., A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.*, 72(1-2), 248–254, 1976.
- [169] Posudievsky, O.Y., Khazieieva, O.A., Cherepanov, V. V., Dovbeshko, G.I., Shkavro, A.G., Koshechko, V.G., Pokhodenko, V.D., Improved dispersant-free liquid exfoliation down to the graphene-like state of solvent-free mechanochemically delaminated bulk MoS₂. *J. Mater. Chem. C.*, 1(39), 6411–6415, 2013.
- [170] Wu, S., Huang, H., Shang, M., Du, C., Wu, Y., Song, W., High visible light sensitive MoS₂ ultrathin nanosheets for photoelectrochemical biosensing. *Biosens. Bioelectron.*, 92, 646–653, 2017.
- [171] Yang, C., Gao, G., Zhang, J., Liu, R., Fan, R., Zhao, M., Wang, Y., Gan, S., Cdwo, A., Surface oxygen vacancy induced solar light activity enhancement of a CdWO₄/Bi₂O₃ core-shell heterostructure photocatalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(22), 14431–14441, 2017.
- [172] Jin, L.Y., Dong, Y.M., Wu, X.M., Cao, G.X., Wang, G.L., Versatile and Amplified Biosensing through Enzymatic Cascade Reaction by Coupling Alkaline Phosphatase in Situ Generation of Photoresponsive Nanozyme. *Anal. Chem.*, 87(20), 10429–10436, 2015.
- [173] Atacan, K., Çakıroğlu, B., Özacar, M., Improvement of the stability and activity of immobilized trypsin on modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for hydrolysis of bovine serum albumin and its application in the bovine milk. *Food Chem.*, 212, 460–468, 2016.

- [174] Finkelstein-Shapiro, D., Davidowski, S.K., Lee, P.B., Guo, C., Holland, G.P., Rajh, T., Gray, K.A., Yarger, J.L., Calatayud, M., Direct Evidence of Chelated Geometry of Catechol on TiO₂ by a Combined Solid-State NMR and DFT Study. *J. Phys. Chem. C.*, 120(41), 23625–23630, 2016.
- [175] Zhang, H.Z., Banfield, J.F., Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J. Mater. Chem.*, 8(9), 2073–2076, 1998.
- [176] Khan, M.R., Chuan, T.W., Yousuf, A., Chowdhury, M.N.K., Cheng, C.K., Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity. *Catal. Sci. Technol.*, 5(5), 2522–2531, 2015.
- [177] Ertek, B., Dilgin, Y., Photoamperometric flow injection analysis of glucose based on dehydrogenase modified quantum dots-carbon nanotube nanocomposite electrode. *Bioelectrochemistry.*, 112, 138–144, 2016.
- [178] Wang, Y., Jiang, K., Zhang, H., Zhou, T., Wang, J., Wei, W., Yang, Z., Sun, X., Cai, W. Bin, Zheng, G., Bio-Inspired Leaf-Mimicking Nanosheet/Nanotube Heterostructure as a Highly Efficient Oxygen Evolution Catalyst. *Adv. Sci.*, 2(4), 1–8, 2015.
- [179] Santamaria, M., Conigliaro, G., Di Franco, F., Di Quarto, F., Photoelectrochemical Evidence of Cu₂O/TiO₂ Nanotubes Hetero-Junctions formation and their Physicochemical Characterization. *Electrochim. Acta.*, 144, 315–323, 2014.
- [180] Ge, L., Wang, Y., Yang, H., Yang, P., Cheng, X., Yan, M., Yu, J., A photoelectrochemical biosensor using ruthenium complex-reduced graphene oxide hybrid as the photocurrent signal reporter assembled on rhombic TiO₂ nanocrystals driven by visible light. *Anal. Chim. Acta.*, 828, 27–33, 2014.
- [181] Yadav, M., Yadav, A., Fernandes, R., Popat, Y., Orlandi, M., Dashora, A., Kothari, D.C., Miotello, A., Ahuja, B.L., Patel, N., Tungsten-doped TiO₂/reduced Graphene Oxide nano-composite photocatalyst for degradation of phenol: A system to reduce surface and bulk electron-hole recombination. *J. Environ. Manage.*, 203(1), 364–374, 2017.
- [182] Xia, L., Song, J., Xu, R., Liu, D., Dong, B., Xu, L., Song, H., Zinc oxide inverse opal electrodes modified by glucose oxidase for electrochemical and photoelectrochemical biosensor. *Biosens. Bioelectron.*, 59, 350–357, 2014.
- [183] Qi, D., Lu, L., Xi, Z., Wang, L., Zhang, J., Enhanced photocatalytic performance of TiO₂ based on synergistic effect of Ti³⁺ self-doping and slow light effect. *Appl. Catal. B Environ.*, 160–161, 621–628, 2014.

- [184] Liao, G., Aozu, Chen, S., Quan, X., Chen, H., Zhang, Y., Photonic Crystal Coupled TiO₂/ Polymer Hybrid for Efficient Photocatalysis under Visible Light Irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, 44(9), 3481–3485, 2010.
- [185] Wang, W., Yang, X., Cui, H., Growth mechanism of flowerlike gold nanostructures: Surface plasmon resonance (SPR) and resonance rayleigh scattering (RRS) approaches to growth monitoring. *J. Phys. Chem. C.*, 112(42), 16348–16353, 2008.
- [186] Kwak, E.S., Lee, W., Park, N.C., Kim, J., Lee, H., Compact inverse-opal electrode using non-aggregated TiO₂ nanoparticles for dye-sensitized solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, 19(7), 1093–1099, 2009.
- [187] Tan, F., Li, T., Wang, N., Lai, S.K., Tsoi, C.C., Yu, W., Zhang, X., Rough gold films as broadband absorbers for plasmonic enhancement of TiO₂ photocurrent over 400–800 nm. *Sci. Rep.*, 6, 1–10, 2016.
- [188] Boppella, R., Kochuveedu, S.T., Kim, H., Jeong, M.J., Marques Mota, F., Park, J.H., Kim, D.H., Plasmon-Sensitized Graphene/TiO₂ Inverse Opal Nanostructures with Enhanced Charge Collection Efficiency for Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 9(8), 7075–7083, 2017.
- [189] Collins, G., Armstrong, E., McNulty, D., O'Hanlon, S., Geaney, H., O'Dwyer, C., 2D and 3D photonic crystal materials for photocatalysis and electrochemical energy storage and conversion. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 17(1), 563–582, 2016.
- [190] Wang, Z., Yang, C., Lin, T., Yin, H., Chen, P., Wan, D., Xu, F., Huang, F., Lin, J., Xie, X., Jiang, M., H-doped black titania with very high solar absorption and excellent photocatalysis enhanced by localized surface plasmon resonance. *Adv. Funct. Mater.*, 23(43), 5444–5450, 2013.
- [191] Zuo, F., Wang, L., Wu, T., Zhang, Z., Borchardt, D., Feng, P., Self-doped Ti³⁺ enhanced photocatalyst for hydrogen production under visible light. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(34), 11856–11857, 2010.
- [192] Zhu, L., Ma, H., Han, H., Fu, Y., Ma, C., Yu, Z., Dong, X., Black TiO₂ nanotube arrays fabricated by electrochemical self-doping and their photoelectrochemical performance. *RSC Adv.*, 8(34), 18992–19000, 2018.
- [193] Biancardi, A., Biver, T., Burgalassi, A., Mattonai, M., Secco, F., Venturini, M., Mechanistic aspects of thioflavin-T self-aggregation and DNA binding: Evidence for dimer attack on DNA grooves. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(37), 20061–20072, 2014.
- [194] Makuła, P., Pacia, M., Macyk, W., How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.*, 9(23), 6814–6817, 2018.

- [195] Tanne, J., Schäfer, D., Khalid, W., Parak, W.J., Lisdat, F., Light-controlled bioelectrochemical sensor based on CdSe/ZnS quantum dots. *Anal. Chem.*, 83(20), 7778–7785, 2011.
- [196] Riedel, M., Göbel, G., Abdelmonem, A.M., Parak, W.J., Lisdat, F., Photoelectrochemical sensor based on quantum dots and sarcosine oxidase. *ChemPhysChem.*, 14(10), 2338–2342, 2013.
- [197] Zeng, Z., Li, Y.B., Chen, S., Chen, P., Xiao, F.X., Insight into the charge transport correlation in Au: X clusters and graphene quantum dots deposited on TiO₂ nanotubes for photoelectrochemical oxygen evolution. *J. Mater. Chem. A.*, 6(24), 11154–11162, 2018.
- [198] He, L., Liu, Q., Zhang, S., Zhang, X., Gong, C., Shu, H., Wang, G., Liu, H., Wen, S., Zhang, B., High sensitivity of TiO₂ nanorod array electrode for photoelectrochemical glucose sensor and its photo fuel cell application. *Electrochem. commun.*, 94, 18–22, 2018.
- [199] Liu, S., Zhao, S., Tu, W., Wang, X., Wang, X., Bao, J., Wang, Y., Han, M., Dai, Z., A “Signal On” Photoelectrochemical Biosensor Based on Bismuth@N,O-Codoped-Carbon Core-Shell Nanohybrids for Ultrasensitive Detection of Telomerase in HeLa Cells. *Chem. – A Eur. J.*, 24(15), 3677–3682, 2018.
- [200] Çakıroğlu, B., Chauvin, J., Gorgy, K., Özacar, M., Holzinger, M., First Eurasian conference on nanotechnology, Baku, Azerbaijan photoelectrochemically-assisted bioanode constructed by Ru-complex and g-C₃N₄ coated MWCNT electrode. *Mater. Today Proc.*, 2020.
- [201] Vonlanthen, M., Cevallos-Vallejo, A., Aguilar-Ortíz, E., Ruiu, A., Porcu, P., Rivera, E., Synthesis, characterization and photophysical studies of novel pyrene labeled ruthenium (II) trisbipyridine complex cored dendrimers. *Polymer.*, 99, 13–20, 2016.
- [202] Kavanagh, P., Leech, D., Mediated electron transfer in glucose oxidising enzyme electrodes for application to biofuel cells: Recent progress and perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(14), 4859–4869, 2013.
- [203] Çakıroğlu, B., Chauvin, J., Le Goff, A., Gorgy, K., Özacar, M., Holzinger, M., Photoelectrochemically-assisted biofuel cell constructed by redox complex and g-C₃N₄ coated MWCNT bioanode. *Biosens. Bioelectron.*, 169, 112601, 2020.
- [204] Caspar, J. V, Meyer, T.J., Photochemistry of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(2⁺) ion (Ru(bpy)₃²⁺). Solvent effects. *J. Am. Chem. Soc.*, 105(17), 5583–5590, 1983.

- [205] Opperman, K.A., Mecklenburg, S.L., Meyer, T.J., Intramolecular, Photoinduced Electron Transfer in Ruthenium(II) Bipyridine-Quinone Complexes. *Inorg. Chem.*, 33(23), 5295–5301, 1994.
- [206] Eswaran, R., Kalayar, S., Paulpandian, M.M., Seenivasan, R., Photoinduced Electron Transfer Reactions of Ruthenium(II)-Complexes Containing Amino Acid with Quinones. *J. Fluoresc.*, 24, 875–884, 2014.
- [207] Cevallos-Vallejo, A., Vonlanthen, M., Porcu, P., Ruiu, A., Rivera, E., New cyclen-cored dendrimers functionalized with pyrene: Synthesis characterization, optical and photophysical properties. *Tetrahedron Lett.*, 58(13), 1319–1323, 2017.
- [208] Zhang, N., Ruan, Y.F., Zhang, L. Bin, Zhao, W.W., Xu, J.J., Chen, H.Y., Nanochannels Photoelectrochemical Biosensor. *Anal. Chem.*, 90(3), 2341–2347, 2018.
- [209] Unnikrishnan, B., Palanisamy, S., Chen, S.M., A simple electrochemical approach to fabricate a glucose biosensor based on graphene-glucose oxidase biocomposite. *Biosens. Bioelectron.*, 39(1), 70–75, 2013.
- [210] Zhang, J., Feng, M., Tachikawa, H., Layer-by-layer fabrication and direct electrochemistry of glucose oxidase on single wall carbon nanotubes. *Biosens. Bioelectron.*, 22(12), 3036–3041, 2007.
- [211] Yu, Y., Chen, Z., He, S., Zhang, B., Li, X., Yao, M., Direct electron transfer of glucose oxidase and biosensing for glucose based on PDDA-capped gold nanoparticle modified graphene/multi-walled carbon nanotubes electrode. *Biosens. Bioelectron.*, 52, 147–152, 2014.
- [212] Liu, Y., Wang, M., Zhao, F., Xu, Z., Dong, S., The direct electron transfer of glucose oxidase and glucose biosensor based on carbon nanotubes/chitosan matrix. *Biosens. Bioelectron.*, 21(6), 984–988, 2005.
- [213] Zhao, R., Liu, X., Zhang, J., Zhu, J., Wong, D.K.Y., Enhancing direct electron transfer of glucose oxidase using a gold nanoparticle |titanate nanotube nanocomposite on a biosensor. *Electrochim. Acta.*, 163, 64–70, 2015.
- [214] Liu, J., He, Z., Khoo, S.Y., Tan, T.T.Y., A new strategy for achieving vertically-erected and hierarchical TiO₂ nanosheets array/carbon cloth as a binder-free electrode for protein impregnation, direct electrochemistry and mediator-free glucose sensing. *Biosens. Bioelectron.*, 77, 942–949, 2016.
- [215] Wu, H., Wang, J., Kang, X., Wang, C., Wang, D., Liu, J., Aksay, I.A., Lin, Y., Glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in platinum nanoparticles/graphene/chitosan nanocomposite film. *Talanta.*, 80(1), 403–406, 2009.

- [216] Liu, Y., Yu, D., Zeng, C., Miao, Z., Dai, L., Biocompatible graphene oxide-based glucose biosensors. *Langmuir*, 26(9), 6158–6160, 2010.
- [217] Ali Kamyabi, M., Hajari, N., Turner, A.P.F., Tiwari, A., A high-performance glucose biosensor using covalently immobilised glucose oxidase on a poly(2,6-diaminopyridine)/carbon nanotube electrode. *Talanta*, 116, 15, 801-808, 2013.
- [218] Muthurasu, A., Ganesh, V., Glucose oxidase stabilized fluorescent gold nanoparticles as an ideal sensor matrix for dual mode sensing of glucose. *RSC Adv.*, 6(9), 7212-7223, 2016.
- [219] Claussen, J.C., Franklin, A.D., Haque, A.U., Marshall Porterfield, D., Fisher, T.S., Electrochemical Biosensor of nanocube-augmented carbon nanotube networks. *ACS Nano.*, 3(1), 37–44, 2009.
- [220] Hickey, D.P., Reid, R.C., Milton, R.D., Minter, S.D., A self-powered amperometric lactate biosensor based on lactate oxidase immobilized in dimethylferrocene-modified LPEI. *Biosens. Bioelectron.*, 77, 26–31, 2016.
- [221] Sode, K., Yamazaki, T., Lee, I., Hanashi, T., Tsugawa, W., BioCapacitor: A novel principle for biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, 76, 20–28, 2016.
- [222] Carević, M.B., Vukašinović-sekulić, M.S., Banjanac, K.M., Characterization of B -Galactosidase From *Lactobacillus Acidophilus* : Stability and Kinetic Study. *Scindeks.Ceon.Rs.*, 6(1), 5–13, 2017.
- [223] Tavahodi, M., Ortiz, R., Schulz, C., Ekhtiari, A., Ludwig, R., Haghighi, B., Gorton, L., Direct Electron Transfer of Cellobiose Dehydrogenase on Positively Charged Polyethyleneimine Gold Nanoparticles. *Chempluschem.*, 82(4), 546–552, 2017.
- [224] Tasca, F., Ludwig, R., Gorton, L., Antiochia, R., Determination of lactose by a novel third generation biosensor based on a cellobiose dehydrogenase and aryl diazonium modified single wall carbon nanotubes electrode. *Sensors Actuators, B Chem.*, 177, 64–69, 2013.
- [225] Gürsoy, O., Çelik, G., Gürsoy, S.Ş., Electrochemical biosensor based on surfactant doped polypyrrole (PPy) matrix for lactose determination. *J. Appl. Polym. Sci.*, 131(9), 1–7, 2014.
- [226] Ammam, M., Fransaer, J., Two-enzyme lactose biosensor based on β -galactosidase and glucose oxidase deposited by AC-electrophoresis: Characteristics and performance for lactose determination in milk. *Sensors Actuators, B Chem.*, 148(2), 583–589, 2010.
- [227] Lopez, F., Ma, S., Ludwig, R., Schuhmann, W., Ruff, A., A polymer multilayer based amperometric biosensor for the detection of lactose in the presence of high concentrations of glucose. *Electroanalysis.*, 29(1), 154–161, 2017.

- [228] Campos, P.P., Moraes, M.L., Volpati, D., Miranda, P.B., Oliveira, O.N., Ferreira, M., Amperometric detection of lactose using α -galactosidase immobilized in layer-by-layer films. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 6, 11657–11664, 2014.
- [229] Zheng, M., Cui, Y., Li, X., Liu, S., Tang, Z., Photoelectrochemical sensing of glucose based on quantum dot and enzyme nanocomposites. *J. Electroanal. Chem.*, 656(1-2), 167–173, 2011.
- [230] Min Ryu, G., Lee, M., Som Choi, D., Beum Park, C., A hematite-based photoelectrochemical platform for visible light-induced biosensing. *J. Mater. Chem. B.*, 3(22), 4483–4486, 2015.
- [231] Zhang, A.Y., He, Y.Y., Lin, T., Huang, N.H., Xu, Q., Feng, J.W., A simple strategy to refine Cu_2O photocatalytic capacity for refractory pollutants removal: Roles of oxygen reduction and Fe(II) chemistry. *J. Hazard. Mater.*, 330, 9–17, 2017.
- [232] Fischer, C., Fraiwan, A., Choi, S., A 3D paper-based enzymatic fuel cell for self-powered, low-cost glucose monitoring. *Biosens. Bioelectron.*, 79, 193–197, 2016.
- [233] Yan, Y., Fang, J., Yang, Z., Qiao, J., Wang, Z., Yu, Q., Sun, K., Photoelectrochemical oxidation of glucose for sensing and fuel cell applications. *Chem. Commun.*, 49(77), 8632, 2013.
- [234] Selvarajan, S., Alluri, N.R., Chandrasekhar, A., Kim, S.J., BaTiO_3 nanoparticles as biomaterial film for self-powered glucose sensor application. *Sensors Actuators, B Chem.*, 234, 395–403, 2016.
- [235] Wang, W., Bao, L., Lei, J., Tu, W., Ju, H., Visible light induced photoelectrochemical biosensing based on oxygen-sensitive quantum dots. *Anal. Chim. Acta.*, 744, 33–38, 2012.
- [236] Zhang, X., Liu, M., Liu, H., Zhang, S., Low-toxic Ag_2S quantum dots for photoelectrochemical detection glucose and cancer cells. *Biosens. Bioelectron.*, 56, 307–312, 2014.
- [237] Wang, G.L., Liu, K.L., Dong, Y.M., Wu, X.M., Li, Z.J., Zhang, C., A new approach to light up the application of semiconductor nanomaterials for photoelectrochemical biosensors: Using self-operating photocathode as a highly selective enzyme sensor. *Biosens. Bioelectron.*, 62, 66–72, 2014.
- [238] Xia, L., Xu, L., Song, J., Xu, R., Liu, D., Dong, B., Song, H., CdS quantum dots modified CuO inverse opal electrodes for ultrasensitive electrochemical and photoelectrochemical biosensor. *Sci. Rep.*, 5, 10838, 2015.

- [239] Ashrafi, M., Salimi, A., Arabzadeh, A., Photoelectrocatalytic enzymeless detection of glucose at reduced graphene oxide/CdS nanocomposite decorated with finny ball CoOx nanostructures. *J. Electroanal. Chem.*, 783, 233–241, 2016.
- [240] Li, H., Li, J., Chen, D., Qiu, Y., Wang, W., Dual-functional cubic cuprous oxide for non-enzymatic and oxygen-sensitive photoelectrochemical sensing of glucose. *Sensors Actuators, B Chem.*, 220, 441–447, 2015.
- [241] Sun, J., Zhu, Y., Yang, X., Li, C., Photoelectrochemical glucose biosensor incorporating CdS nanoparticles. *Particuology.*, 7(5), 347–352, 2009.
- [242] Zhang, J., Oyama, M., A hydrogen peroxide sensor based on the peroxidase activity of hemoglobin immobilized on gold nanoparticles-modified ITO electrode. *Electrochim. Acta.*, 50(1), 85–90, 2004.
- [243] Gu, T.T., Wu, X.M., Dong, Y.M., Wang, G.L., Novel photoelectrochemical hydrogen peroxide sensor based on hemin sensitized nanoporous NiO based photocathode. *J. Electroanal. Chem.*, 759(1), 27–31, 2015.
- [244] Wang, Y., Gao, C., Ge, S., Yu, J., Yan, M., Platelike WO₃ sensitized with CdS quantum dots heterostructures for photoelectrochemical dynamic sensing of H₂O₂ based on enzymatic etching. *Biosens. Bioelectron.*, 85, 205–211, 2016.
- [245] Zhang, X., Li, L., Peng, X., Chen, R., Huo, K., Chu, P.K., Non-enzymatic hydrogen peroxide photoelectrochemical sensor based on WO₃ decorated core-shell TiC/C nanofibers electrode. *Electrochim. Acta.*, 108, 491–496, 2013.
- [246] Rehosek, M., Mitoraj, D., Bledowski, M., Beranek, R., Photoelectrochemical versus Electrochemical Detection of H₂O₂ Using an All-inorganic Sensor Based on Nanostructured Copper Oxide. *Electroanalysis.*, 28(10), 2327–2334, 2016.
- [247] Yu, L., Zhang, Y., Zhi, Q., Wang, Q., Gittleson, F.S., Li, J., Taylor, A.D., Enhanced photoelectrochemical and sensing performance of novel TiO₂ arrays to H₂O₂ detection. *Sensors Actuators, B Chem.*, 211, 111–115, 2015.
- [248] Zhan, W.W., Kuang, Q., Zhou, J.Z., Kong, X.J., Xie, Z.X., Zheng, L.S., Semiconductor@metal-organic framework core-shell heterostructures: A case of ZnO@ZIF-8 nanorods with selective photoelectrochemical response. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(5), 1926–1933, 2013.
- [249] Zhao, S., Zhang, J., Li, Z., Zhang, P., Li, Y., Liu, G., Wang, Y., Yue, Z., Photoelectrochemical determination of hydrogen peroxide using a gold electrode modified with fluorescent gold nanoclusters and graphene oxide. *Microchim. Acta.*, 184, 677–686, 2017.

- [250] Li, Z., Xin, Y., Zhang, Z., New Photocathodic Analysis Platform with Quasi-Core/Shell-Structured $\text{TiO}_2@\text{Cu}_2\text{O}$ for Sensitive Detection of H_2O_2 Release from Living Cells. *Anal. Chem.*, 87(20), 10491–10497, 2015.
- [251] Wang, C., Zhou, C., Long, Y., Cai, H., Yin, C., Yang, Q., Xiao, D., An enhanced chemiluminescence bioplatfrom by confining glucose oxidase in hollow calcium carbonate particles. *Sci. Rep.*, 6, 24490, 2016.
- [252] Hao, M., Liu, N., Ma, Z., A new luminol chemiluminescence sensor for glucose based on pH-dependent graphene oxide. *Analyst.*, 138(15), 4393–4397, 2013.
- [253] Lan, D., Li, B., Zhang, Z., Chemiluminescence flow biosensor for glucose based on gold nanoparticle-enhanced activities of glucose oxidase and horseradish peroxidase. *Biosens. Bioelectron.*, 24(4), 934–938, 2008.
- [254] Chaichi, M.J., Ehsani, M., A novel glucose sensor based on immobilization of glucose oxidase on the chitosan-coated Fe_3O_4 nanoparticles and the luminol- H_2O_2 -gold nanoparticle chemiluminescence detection system. *Sensors Actuators, B Chem.*, 223, 713–722, 2016.
- [255] Qian Tang, X., Dan Zhang, Y., Wei Jiang, Z., Mei Wang, D., Zhi Huang, C., Fang Li, Y., Fe_3O_4 and metal–organic framework MIL-101(Fe) composites catalyze luminol chemiluminescence for sensitively sensing hydrogen peroxide and glucose. *Talanta.*, 179, 43–50, 2018.
- [256] Hallaj, T., Amjadi, M., Song, Z., Bagheri, R., Strong enhancement of the chemiluminescence of the $\text{Cu(II)}\text{-H}_2\text{O}_2$ system on addition of carbon nitride quantum dots, and its application to the detection of H_2O_2 and glucose. *Microchim. Acta.*, 185, 67, 2017.
- [257] Luo, F., Lin, Y., Zheng, L., Lin, X., Chi, Y., Encapsulation of hemin in metal-organic frameworks for catalyzing the chemiluminescence reaction of the H_2O_2 -Luminol system and detecting glucose in the neutral condition. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 7(21), 11322–11329, 2015.
- [258] Jia, Y., Sun, S., Cui, X., Wang, X., Yang, L., Enzyme-like catalysis of polyoxometalates for chemiluminescence: Application in ultrasensitive detection of H_2O_2 and blood glucose. *Talanta.*, 205, 120139, 2019.
- [259] Xie, X., Fan, X., Huang, X., Wang, T., He, J., In situ growth of graphitic carbon nitride films on transparent conducting substrates via a solvothermal route for photoelectrochemical performance. *RSC Adv.*, 6(12), 9916–9922, 2016.
- [260] Miao, H., Zhang, G., Hu, X., Mu, J., Han, T., A novel strategy to prepare 2D g- C_3N_4 nanosheets and their photoelectrochemical properties. *J. Alloys Compd.*, 690, 669–676, 2017.

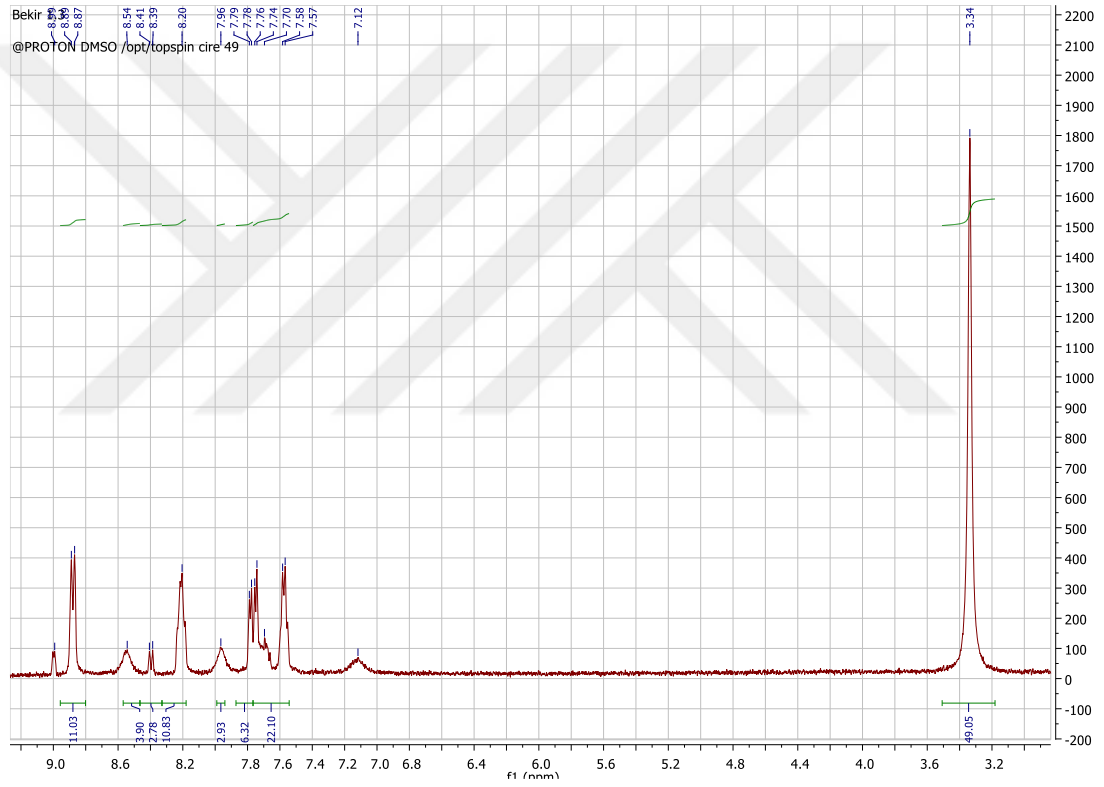
- [261] Hu, S.W., Yang, L.W., Tian, Y., Wei, X.L., Ding, J.W., Zhong, J.X., Chu, P.K., Simultaneous nanostructure and heterojunction engineering of graphitic carbon nitride via in situ Ag doping for enhanced photoelectrochemical activity. *Appl. Catal. B Environ.*, 163, 611–622, 2015.
- [262] Su, J., Zhu, L., Chen, G., Ultrasmall graphitic carbon nitride quantum dots decorated self-organized TiO₂ nanotube arrays with highly efficient photoelectrochemical activity. *Applied Catal. B, Environ.*, 186, 127–135, 2016.
- [263] Sakuta, R., Takeda, K., Ishida, T., Igarashi, K., Samejima, M., Nakamura, N., Ohno, H., Multi-enzyme anode composed of FAD-dependent and NAD-dependent enzymes with a single ruthenium polymer mediator for biofuel cells. *Electrochem. commun.*, 56, 75–78, 2015.
- [264] Hou, C., Lang, Q., Liu, A., Tailoring 1,4-naphthoquinone with electron-withdrawing group: Toward developing redox polymer and FAD-GDH based hydrogel bioanode for efficient electrocatalytic glucose oxidation. *Electrochim. Acta.*, 211, 663–670, 2016.
- [265] Murata, K., Akatsuka, W., Sadakane, T., Matsunaga, A., Tsujimura, S., Glucose oxidation catalyzed by FAD-dependent glucose dehydrogenase within Os complex-tethered redox polymer hydrogel. *Electrochim. Acta.*, 136, 537–541, 2014.
- [266] Ó Conghaile, P., Pöller, S., MacAodha, D., Schuhmann, W., Leech, D., Coupling osmium complexes to epoxy-functionalised polymers to provide mediated enzyme electrodes for glucose oxidation. *Biosens. Bioelectron.*, 43, 30–37, 2013.
- [267] Milton, R.D., Lim, K., Hickey, D.P., Minteer, S.D., Employing FAD-dependent glucose dehydrogenase within a glucose/oxygen enzymatic fuel cell operating in human serum. *Bioelectrochemistry.*, 106(A), 56–63, 2015.
- [268] Al-Lolage, F.A., Bartlett, P.N., Gounel, S., Staigre, P., Mano, N., Site-Directed Immobilization of Bilirubin Oxidase for Electrocatalytic Oxygen Reduction. *ACS Catal.*, 9(3), 2068–2078, 2019.
- [269] Aquino Neto, S., Milton, R.D., Hickey, D.P., De Andrade, A.R., Minteer, S.D., Membraneless enzymatic ethanol/O₂ fuel cell: Transitioning from an air-breathing Pt-based cathode to a bilirubin oxidase-based biocathode. *J. Power Sources.*, 324, 208–214, 2016.
- [270] Ramasamy, R.P., Luckarift, H.R., Ivnitski, D.M., Atanassov, P.B., Johnson, G.R., High electrocatalytic activity of tethered multicopper oxidase–carbon nanotube conjugates. *Chem. Commun.*, 46(33), 6045–6047, 2010.

- [271] de la Garza, L., Jeong, G., Liddell, P.A., Sotomura, T., Moore, T.A., Moore, A.L., Gust, D., Enzyme-Based Photoelectrochemical Biofuel Cell. *J. Phys. Chem. B.*, 107(37), 10252–10260, 2003.
- [272] Zhang, L., Xu, Z., Lou, B., Han, L., Zhang, X., Dong, S., Visible-Light-Enhanced Electrocatalysis and Bioelectrocatalysis Coupled in a Miniature Glucose/Air Biofuel Cell. *ChemSusChem.*, 7(9), 2427–2431, 2014.
- [273] Hiratsuka, A., Iwasa, H., Uzawa, H., Suzuki, A., Muguruma, H., Direct-Electron-Transfer Bio-Nanoink with Single-Walled Carbon Nanotube and *Aspergillus terreus* var. *aureus* Flavin Adenine Dinucleotide Glucose Dehydrogenase. *ACS Omega.*, 4(3), 5776–5783, 2019.
- [274] Zebda, A., Gondran, C., Le Goff, A., Holzinger, M., Cinquin, P., Cosnier, S., Mediatorless high-power glucose biofuel cells based on compressed carbon nanotube-enzyme electrodes. *Nat. Commun.*, 2, 370, 2011.

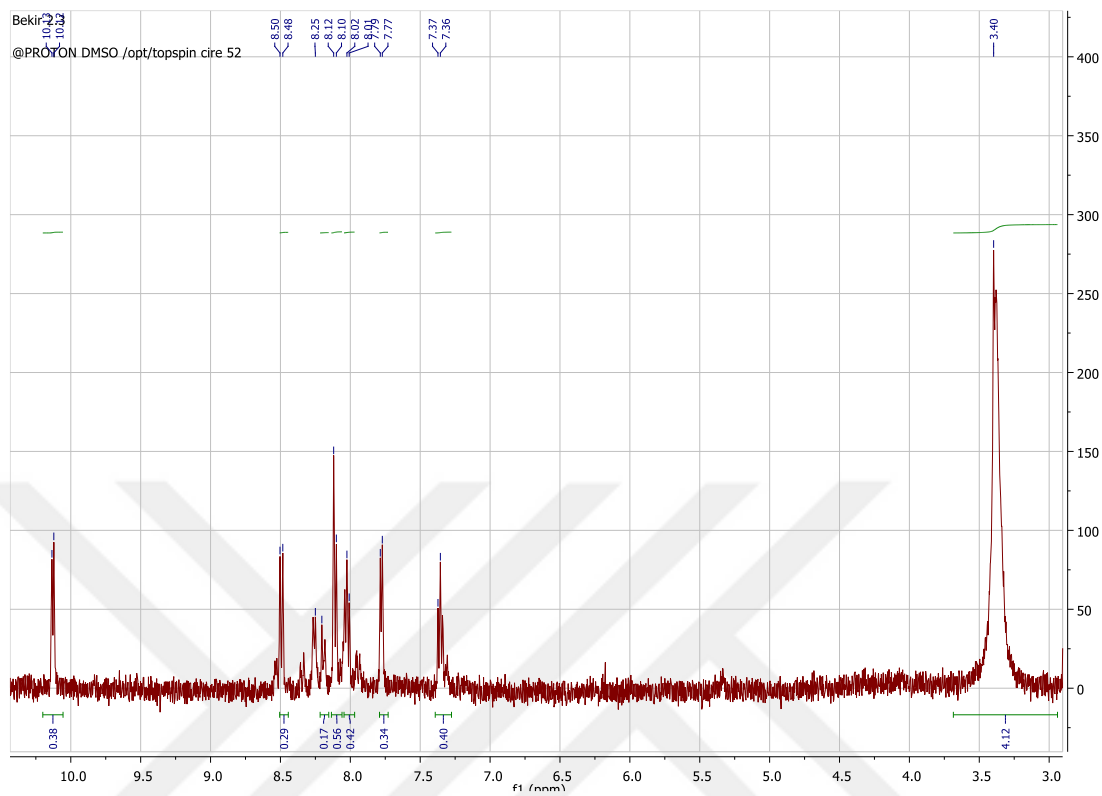
EKLER

EK A. Ru-komplekslerinin NMR Spektrumları

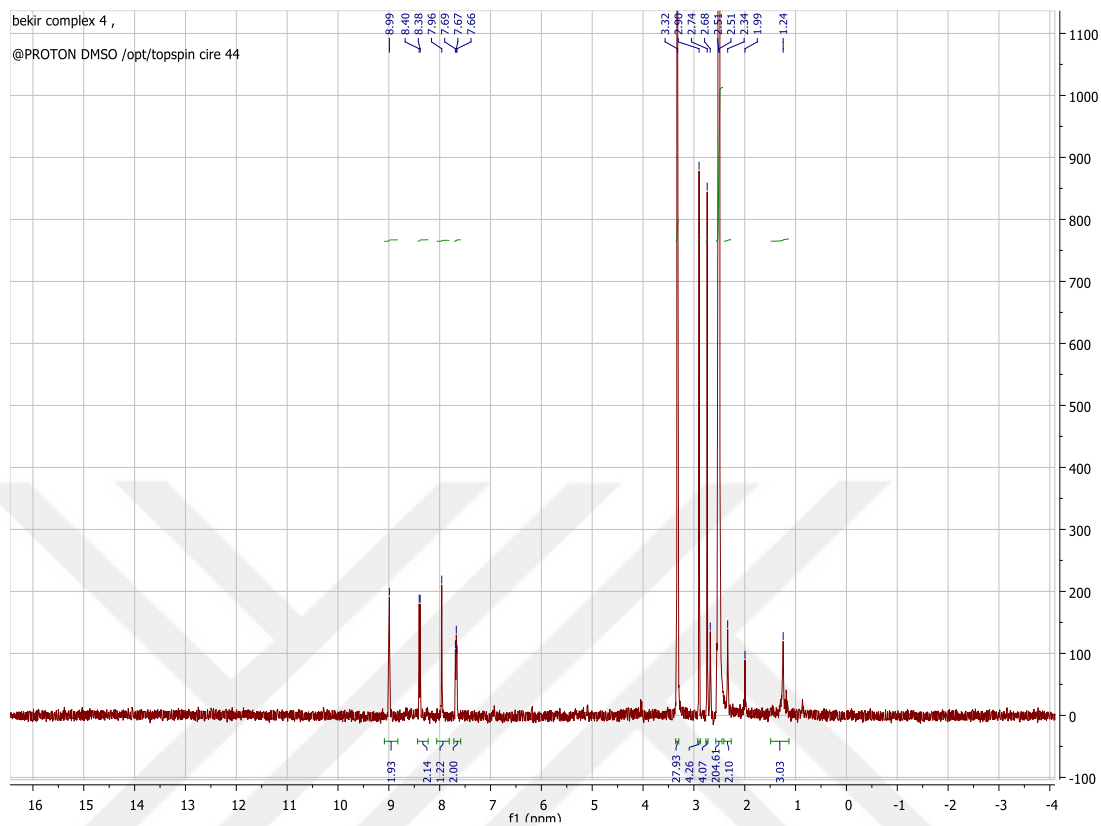
Ru-1 kompleksinin NMR spektrumu



Ru-2 kompleksinin NMR spektrumu



Ru-3 kompleksinin NMR spektrumu



EK B. Doktora çalışmam kapsamında yayımlanan makalelerim

1.

Full Paper

Wiley Online Library

ELECTROANALYSIS

DOI: 10.1002/elan.201700420

Tannic Acid Modified Electrochemical Biosensor for Glucose Sensing Based on Direct Electrochemistry

Bekir Çakıroğlu^[a] and Mahmut Özacar^{*,[a, b]}

2.

Biosensors and Bioelectronics 119 (2018) 34–41



Contents lists available at ScienceDirect

Biosensors and Bioelectronics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/bios



A self-powered photoelectrochemical glucose biosensor based on supercapacitor Co₃O₄-CNT hybrid on TiO₂

Bekir Çakıroğlu^a, Mahmut Özacar^{a,b,*}

^a Sakarya University, Biomedical, Magnetic and Semiconductor Materials Research Center (BIMAS-RC), 54187 Sakarya, Turkey

^b Sakarya University, Science & Arts Faculty, Department of Chemistry, 54187 Sakarya, Turkey



3.

Sensors & Actuators: B. Chemical 282 (2019) 282–289



Contents lists available at ScienceDirect

Sensors and Actuators B: Chemical

journal homepage: www.elsevier.com/locate/snb



A photoelectrochemical glucose and lactose biosensor consisting of gold nanoparticles, MnO₂ and g-C₃N₄ decorated TiO₂

Bekir Çakıroğlu^a, Yiğit Can Demirci^b, Emine Gökçöz^b, Mahmut Özacar^{a,b,*}

^a Sakarya University, Biomedical, Magnetic and Semiconductor Materials Research Center (BIMAS-RC), 54187, Sakarya, Turkey

^b Sakarya University, Science & Arts Faculty, Department of Chemistry, 54187, Sakarya, Turkey



4.

B728

Journal of The Electrochemical Society, **166** (8) B728-B734 (2019)
0013-4651/2019/166(8)/B728/7/\$38.00 © The Electrochemical Society



Photoelectrochemical and Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Modified Fehling's Test by Using Ti/TiO₂ NTs-rGO-Cu₂O Electrode

Bekir Çakıroğlu¹ and Mahmut Özacar^{1,2,*}

¹Biomedical, Magnetic and Semiconductor Materials Research Center (BIMAS-RC), Sakarya University, 54187 Sakarya, Turkey

²Department of Chemistry, Science & Arts Faculty, Sakarya University, 54187 Sakarya, Turkey

5.

Biosensors and Bioelectronics 141 (2019) 111385



Contents lists available at [ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Biosensors and Bioelectronics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/bios



A self-powered photoelectrochemical biosensor for H₂O₂, and xanthine oxidase activity based on enhanced chemiluminescence resonance energy transfer through slow light effect in inverse opal TiO₂



Bekir Çakıroğlu^a, Mahmut Özacar^{a,b,*}

^aSakarya University, Biomedical, Magnetic and Semiconductor Materials Research Center (BIMAS-RC), 54187, Sakarya, Turkey

^bSakarya University, Science & Arts Faculty, Department of Chemistry, 54187, Sakarya, Turkey

6.

Full Paper

Wiley Online Library

ELECTROANALYSIS

DOI: 10.1002/elan.201900433

A Photoelectrochemical Biosensor Fabricated using Hierarchically Structured Gold Nanoparticle and MoS₂ on Tannic Acid Templated Mesoporous TiO₂

Bekir Çakıroğlu^[a] and Mahmut Özacar^{*[a, b]}

7.

Materials Today: Proceedings 42 (2021) 1538–1541



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today: Proceedings

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matpr

First Eurasian conference on nanotechnology, Baku, Azerbaijan photoelectrochemically-assisted bioanode constructed by Ru-complex and g-C₃N₄ coated MWCNT electrode

Bekir Çakıroğlu^{a,b,*}, Jérôme Chauvin^a, Karine Gorgy^a, Mahmut Özacar^{b,c}, Michael Holzinger^{a,d}^a Université Grenoble Alpes, DCM UMR 5250, F-38000 Grenoble, France^b Sakarya University, Biomedical, Magnetic and Semiconductor Materials Application and Research Center (BIMAS-RC), 54187 Sakarya, Turkey^c Sakarya University, Science & Arts Faculty, Department of Chemistry, 54187 Sakarya, Turkey^d CNRS, DCM UMR 5250, F-38000 Grenoble, France

8.

Biosensors and Bioelectronics 169 (2020) 112601



Contents lists available at ScienceDirect

Biosensors and Bioelectronics

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/bios>

Photoelectrochemically-assisted biofuel cell constructed by redox complex and g-C₃N₄ coated MWCNT bioanode

Bekir Çakıroğlu^{a,b}, Jérôme Chauvin^a, Alan Le Goff^{a,d}, Karine Gorgy^a, Mahmut Özacar^{b,c,**}, Michael Holzinger^{a,d,*}^a Université Grenoble Alpes, DCM UMR 5250, F-38000, Grenoble, France^b Sakarya University, Biomedical, Magnetic and Semiconductor Materials Research Center (BIMAS-RC), 54187, Sakarya, Turkey^c Sakarya University, Science & Arts Faculty, Department of Chemistry, 54187, Sakarya, Turkey^d CNRS, DCM UMR 5250, F-38000, Grenoble, France

9.

Journal of Electroanalytical Chemistry 878 (2020) 114676



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jelechem

Efficient chemiluminescence harnessing via slow photons in sensitized TiO₂ nanotubes for the photoelectrochemical biosensing

Bekir Çakıroğlu^a, Mahmut Özacar^{b,*}^a Sakarya University, Biomedical, Magnetic and Semiconductor Materials Research Center (BIMAS-RC), 54187, Sakarya, Turkey^b Sakarya University, Science & Arts Faculty, Department of Chemistry, 54187, Sakarya, Turkey