



**KARBON NANOTÜP /METİLEN MAVİSİ KOMPOZİT
KAĞIT ELEKTROTLARINHAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE NİTRİTİN
AMPEROMETRİK TAYİNİNDE KULLANILMASI**

Tuğba ÖMÜR

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalı
Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU
2017
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON NANOTÜP /METİLEN MAVİSİ KOMPOZİT KÂĞIT
ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
NİTRİTİN AMPEROMETRİK TAYİNİNDE KULLANILMASI**

Tuğba ÖMÜR

**KİMYA ANABİLİM DALI
Analitik Kimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ ONAY FORMU



KARBON NANOTÜP /METİLEN MAVİSİ KOMPOZİT KAĞIT
ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
NİTRİTİN AMPEROMETRİK TAYİNİNDE KULLANILMASI

Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU danışmanlığında, Tuğba ÖMÜR tarafından hazırlanan bu çalışma 16/01/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı – Analitik Bilim Dalı’nda Yüksek lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Songül DUMAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Mustafa ARIK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 19.01.2017 tarih ve 03.../...36 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2015/351

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan alıntıların, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBON NANOTÜP /METİLEN MAVİSİ KOMPOZİT KAĞIT ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE NİTRİTİN AMPEROMETRİK TAYİNİNDE KULLANILMASI

Tuğba ÖMÜR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

Tez kapsamında, çok duvarlı karbon nanotüplerin (CNTs) yüzeyi kimyasal oksidasyon yöntemi kullanılarak fonksiyonel hale getirilmiştir (CNTs-Ox). CNTs-Ox sulu dispersiyonu içerisine farklı miktarlarda metilen mavisi (MB) boyar maddesinin ilave edilmesiyle CNTs-Ox/MB kompozit karışımı hazırlanmıştır. CNTs-Ox ve CNTs-Ox/MB karışımlar vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak membran üzerinden filtrelenerek CNTs-Ox ve CNTs-Ox/MB kağıt elektrotlar elde edilmiştir. Hazırlanan kompozit kağıtların iletkenliğini artırmak için elektrokimyasal indirgenme prosedürü uygulanmıştır. Hazırlanan elektrot materyallerinin karakterizasyonu için UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi, enerji dağılımlı spektroskopisi, taramalı tünelleme mikroskopisi, X-ışınları difraksiyonu, Raman spektroskopisi, dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve dört nokta iletkenlik ölçüm teknikleri kullanılmıştır. Hazırlanan elektrotlar kullanılarak NO_2^- 'nin elektrokatalitik dedeksiyonu gerçekleştirilmiştir. CNTs-Ox/MB kompozit kağıt elektrotun NO_2^- 'nin amperometrik belirlenmesinde geniş lineer çalışma aralığı, düşük dedeksiyon limiti ve yüksek duyarlılığa sahip olduğu belirlenmiştir.

2017, 132 sayfa

Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, metilen mavisi, kağıt elektrot, amperometrik sensör, nitrit

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CARBON NANOTUBES/METHYLENE BLUE COMPOSITE PAPER ELECTRODES FOR AMPEROMETRIC DETECTION OF NITRITE

Tuğba ÖMÜR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry
Division of Analytical Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

In this study, surface multi-walled carbon nanotubes (CNTs-Ox) were functionalized by Chemical oxidation method to prepare oxidized CNTs structure (CNTs-Ox). CNTs-Ox dispersions were mixed with various amount of methylene blue (MB) to prepare composite dispersions (CNTs-Ox/MB). The CNT-Ox and CNTs-Ox/MB dispersions were filtered through a membrane by using vacuum filtration system to obtain CNT-Ox and CNTs-Ox/MB papers. The prepared composite papers reduced by an electrochemical reduction procedure to increase the conductivity of the papers. The prepared electrode materials were characterized by using different techniques such as UV-visible absorption spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis, scanning tunneling microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, cyclic voltammetry, chronoamperometry, and four-point probe conductivity measurement techniques. The prepared paper electrodes were successfully performed for the amperometric determination of NO_2^- . When used for the amperometric detection of nitrite, the CNTs-Ox/MB composite paper electrodes demonstrated a wide linear range, a low detection limit, and high sensitivity.

2017, 132 pages

Keywords: Carbon nanotubes, methylene blue, paper electrode, amperometric sensor, nitrite

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

Tez çalışmamda mevcut imkanlarını, tümüyle başarım için sunan, çalışmalarımın her safhasında her türlü desteği sağlayan, bilgi ve deneyimlerini aktaran ve ayrıca ömrüm boyunca rehber edineceğim çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na saygı ve şükranlarımı sunarım.

İlgi ve yardımlarından dolayı başta Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR olmak üzere, Analitik Kimya Anabilim dalındaki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma, her konuda desteklerini ve yardımlarını gördüğüm Sayın Arş. Gör. Ezgi TOPÇU'ya, Sayın Elif ERÇARIKÇI'ya, Sayın Oğuz BAYINDIR'a, Sayın Ayşe ÖZTÜRK'e, Sayın Zeriş AKSU'ya, Sayın Züleyha KUDAŞ'a, Kimya bölümündeki tüm hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. İletkenlik ölçümleri ile ilgili yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Emre GÜR'e teşekkür ederim. Spektrofotometrik ölçümlerde emeği geçen Sayın Arş. Gör. Mine AKSOY'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca yardım ve desteğini esirgemeyerek bu tezin hazırlanmasında çok fazla emeği olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, hoşgörüsü ile yol gösteren Sayın Arş. Gör. Dr. Kader DAĞCI KIRANŞAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca yaşanan zorlukların üstesinden beraber geldiğim, bana özgüven ve cesaret aşılayan, maddi ve manevi her zaman yanımda olan, attığım her adımda beni destekleyen çok değerli aileme teşekkür ederim.

Tuğba ÖMÜR

Ocak, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Karbon Yapılar	1
1.2. Karbon Nanotüpler	4
1.2.1. Karbon nanotüplerin özellikleri ve kullanım alanları.....	7
1.2.2. Karbon nanotüplerin sentez yöntemleri	8
1.2.2.a. Ark boşalım metodu	9
1.2.2.b. Lazer aşındırma metodu	10
1.2.2.c. Kimyasal buhar birikimi metodu	10
1.2.2.d. Mekanik öğütme metodu.....	11
1.2.3. Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi	13
1.2.3.a. Karbon nanotüplerin kimyasal oksidasyonu.....	13
1.2.3.b. Karbon nanotüplerin non-kovalent fonksiyonelleştirmesi	14
1.3. Müstakil Kağıt Elektrotların Hazırlanması ve Özellikleri	15
1.4. Nanokompozit Yapılar	17
1.5. Metilen Mavisi	18
1.6. Nitrit ve Önemi.....	19
2. KAYNAK ÖZETLERİ	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	67
3.1. Materyaller	67
3.1.1. Elektrokimyasal hücreler.....	67
3.1.2. Elektrotlar	68
3.1.2.a. Referans elektrotlar.....	68
3.1.2.b. Karşıt elektrotlar	72

3.1.2.c. Çalışma elektrotları.....	72
3.1.3. CNTs ve CNTs-Ox/MB kâğıt elektrotlar	74
3.1.3.a. Kullanılan kimyasallar.....	77
3.1.4. Çözücü ve destekleyici elektrolit	77
3.1.5. Elektrokimyasal analizör (potansiyostat)	78
3.2. Yöntemler	79
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler.....	79
3.2.1.a. Voltametri	79
3.2.1.b. Potansiyel kontrollü elektroliz.....	82
3.2.2. Moleküler absorpsiyon ve saçılma yöntemleri.....	83
3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) absorpsiyon spektroskopisi	83
3.2.2.b. Raman spektroskopisi.....	85
3.2.3. X- Işını yöntemleri	87
3.2.3.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	87
3.2.3.b. Enerji dağılımlı spektroskopi (EDS)	89
3.2.3.c. X-Işınlarının kırınımı (Difraksiyonu).....	90
3.2.4. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM).....	92
3.3. Amperometrik Sensörler	94
3.3.1. Amperometrik olarak NO ₂ ⁻ belirlenmesi.....	95
3.3.2. Gerçek numune analizi	95
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	97
4.1. CNTs-Ox'e Tutunan MB Miktarının Belirlenmesi	98
4.2. CNTs-Ox ve CNTs-Ox/MB Süspansiyonlarının Optik İncelemeleri.....	101
4.3. Hazırlanan Kağıtların Karakterizasyonu	103
4.3.1. Dönüşümlü voltametri	103
4.3.2. SEM ve EDS	105
4.3.3. XRD.....	109
4.3.4. Raman spektroskopisi	110
4.3.5. Elektriksel iletkenlik ölçümleri	112
4.4. Kağıt Elektrotların NO ₂ ⁻ 'nin Elektrokimyasal Belirlenmesinde Kullanımı.....	113
4.4.1. NO ₂ ⁻ 'nin tayini için optimum pH değerinin belirlenmesi	115
4.4.2. NO ₂ ⁻ 'nin amperometrik tayini	117

4.4.3. CMB-2 kompozit elektrotun stabilite ve yeniden üretilebilirlik çalışmaları..	118
4.4.4. Gerçek numune analizi ve girişim çalışmaları	122
5. SONUÇ	125
KAYNAKLAR	127
ÖZGEÇMİŞ	133



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ΔE_p	Pik potansiyelleri arasındaki fark
A	Absorbans
Å	Angstrom
A^{+*}	Uyarılmış iyon
b	Işığın numune içinde aldığı yol uzunluğu
C	Konsantrasyon
C_A	Analit konsantrasyonu
CMB-1	0,005 mg MB/1,0 mg CNTs-Ox oranı ile hazırlanan kompozit kağıt elektrot
CMB-2	0,01 mg MB/1,0 mg CNTs-Ox oranı ile hazırlanan kompozit kağıt elektrot
CMB-3	0,02 mg MB/1,0 mg CNTs-Ox oranı ile hazırlanan kompozit kağıt elektrot
CNTs	Karbon nanotüp
CNTs-Ox	Oksitlenmiş karbon nanotüp
D	Difüzyon katsayısı
d	STM tipinin ucundaki en alt atom ile numune yüzeyindeki en yüksek atom arasındaki uzaklık
e	Elektron yükü
E	Potansiyel
E^0	Standart elektrot potansiyeli
$E^{0'}$	Formal elektrot potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı pik potansiyeli
E_b	Bağlanma enerjisi
E_k	Kinetik enerji
E_p	Pik potansiyeli
F	Faraday sabiti
h	Planck sabiti
IR	Ohmik düşme

I_t	Tünelleme akımı
i	Akım
i_p	Pik akımı
J	Akım yoğunluğu
k	Hız sabiti
M^*	Molekülün uyarılmış hali
MB	Metilen mavisi
MWCNTs	Çok duvarlı karbon nanotüp
n	Elektron sayısı
Ox	Yükseltgenme
P	Çıkan ışığın gücü
P_0	Gelen ışığın gücü
PBS	Fosfat tampon çözeltisi
R	İdeal gaz sabiti
Red	İndirgenme
s	Saniye
SWCNTs	Tek duvarlı karbon nanotüp
T	Geçirgenlik
t	Zaman
V	Potansiyel fark
w	İş fonksiyonu
α	Elektron transfer katsayısı
ε	Molar absorbtivite katsayısı
η	Aşırı potansiyel
λ	Dalga boyu
ν	Frekans
v	Tarama hızı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Karbon allotroplarının yapıları	1
Şekil 1.2. CNTs oluşum şekilleri	5
Şekil 1.3. SWCNTs ve MWCNTs yapıları	5
Şekil 1.4. Ark boşalım metodunun şematik gösterimi	9
Şekil 1.5. Lazer aşındırma metodunun şematik gösterimi	10
Şekil 1.6. CVD metodunun şematik gösterimi	10
Şekil 1.7. Mekanik öğütme metodunun şematik gösterim	11
Şekil 1.8. CNTs'in fonksiyonelleştirilmesinin temsili gösterimi	13
Şekil 1.9. CNTs yüzeyinin polimerler ile fonksiyonelleştirilmesine ait temsili gösteri .	14
Şekil 1.10. MB molekülünün kimyasal yapısı	18
Şekil 1.11. Nitritin kimyasal yapısı	19
Şekil 1.12. Nitrozaminin oluşum reaksiyonu	20
Şekil 2.1. Farklı şekillerde fonksiyonel hale getirilen MWCNTs için 0,1 M KCl ve 1×10^{-3} M $K_4Fe(CN)_6$ içeren çözeltide elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar	24
Şekil 2.2. Fonksiyonel hale gelmemiş (a), HNO_3 ile (b), HNO_3/H_2SO_4 karışımı ile 24 saat (c) ve 48 saat (d) muamele ile fonksiyonel hale getirilmiş MWCNTs'e ait TEM görüntüleri	24
Şekil 2.3. Su (a) ve pektin (b) içerisinde dispers edilen MWCNTs'ye ait TEM görüntüleri. İç şekilde hazırlanan dispersiyonlara ait dijital kamera fotoğrafları. (c) Su ve (b) pektin içerisinde dispers edilen ve kağıt üzerine modifiye edilen MWNTs'e ait SEM görüntüleri	25
Şekil 2.4. rGO-CNTs kağıt ve rGO kağıdın gerilme-uzama eğrileri ve rGO-CNTs kağıt ve rGO kağıdın dijital fotoğrafları	27
Şekil 2.5. (a) SWCNTs/AgNPs/alginate hibrit kağıt imalatının şematik gösterimi; (b) çeşitli SWCNTs tabanlı hibrit kağıtların dijital fotoğrafları soldan sağa; SWCNTs/alginate, SWCNTs/GO/alginate, SWCNTs/AgNPs/alginate, SWCNTs/CuNPs/alginate, SWCNTs/CuNWs/alginate, SWCNTs/ZnONPs/alginate, SWCNTs/SiC/alginate; (c-e) çeşitli mekanik	

deformasyon altında SWCNTs/AgNPs/aljinat hibrit kağıdın dijital fotoğrafları.....	27
Şekil 2.6. FLAG/MWCNTs hibrit kağıdının hazırlanma prosedürü	28
Şekil 2.7. CNTs-selüloz kağıt oluşumuna ait şematik gösterim	29
Şekil 2.8. CNTs/selüloz kompozit kağıda ait dijital kamera fotoğrafı (a), CNTs/selüloz kompozit kağıdının esneklik durumu (b), CNTs/selüloz kompozit kağıt iletken tel olarak kullanımı (c)	30
Şekil 2.9. Elektropolimerizasyon prosesinin temsili gösterimi	31
Şekil 2.10. Esnek rGO/CNTs/PANI kağıda ait dijital kamera fotoğrafı (a). rGO/CNTs/PANI kompozit kağıdın 600 s (b), 900 s (c), 1200 s (d), 1500 s (e) ve 1800 s (f) elektrodpozisyon sonrası yüzey SEM görüntüleri	31
Şekil 2.11. CP (a), CNTs/CP kompozitlerin farklı oksidasyon seviyeleri için (b) CC-0, (c) CC-1 ve (d) CC-3 elde edilen FE-SEM görüntüleri.....	32
Şekil 2.12. Farklı oksidasyon düzeyleri ile hazırlanan CNTs/CP kompozitlerin XPS spektrumları: (a) CC-0 ve (b) CC-3 örnekleri. İçteki grafikte C 1s pikine ait XPS spektrumu gösterilmiştir	33
Şekil 2.13. (a) CNTs, (b) CNTs/PANI, (c) CNTP/PANI ve (d) bozulmamış PANI yapılarına ait SEM görüntüleri. (e) ve (f) sırayla esnek CNTs/PANI kompozit ve kırılğan CNTP/PANI kağıtlarının dijital kamera fotoğrafları.....	35
Şekil 2.14. CNTs'e farklı oranlarda Mo/Co katkılanarak hazırlanan elektrotların dijital kamera görüntüleri (a) boş CNTs ve (b) 1,5, (c) 2,0 (d) 3,0.....	35
Şekil 2.15. Esnek asimetrik süper kapasitör hazırlamak için desteksiz CNTs/Grafen kağıt ve Mn ₃ O ₄ /Grafen kağıt elektrotların hazırlanmasına ait temsili gösterim.....	36
Şekil 2.16. Amidasyon işlemi için temsili gösterim	37
Şekil 2.17. (a) Saf CNTs kağıda ve kompozit kağıda ait yapısal krokiler ve (b) saf CNTs kağıt (solda) ve kompozit kağıda (sağda) ait dijital kamera fotoğrafları.....	38
Şekil 2.18. (a, b) CNTs/ α -Ni(OH) ₂ nanokompozit kağıdın SEM görüntüleri, (c, d) CNTs/ α -Ni(OH) ₂ nanokompozit kağıdın TEM görüntüleri; (c) içteki	

şekilde bireysel CNT üzerine düşey biriktirilen α -Ni(OH) ₂ nano yapıların HR-SEM görüntüsü.....	39
Şekil 2.19. α -Ni(OH) ₂ toz ve CNTs/ α -Ni(OH) ₂ kompozit kağıt örneklerine ait XRD spektrumları.....	40
Şekil 2.20. (a) Grafen nanomembran ve (b), Grafen-CNTm yapı ve şematik gösterimi. (c) 100 mm çapa sahip Grafen-CNTm dijital fotoğrafları. (d) 0,05 g L ⁻¹ , MO çözeltisinin membrandan filtre edilmeden önce (sol) ve toplanan filtrata (sağ) ait dijital kamera fotoğrafları	40
Şekil 2.21. FHHPs hazırlanmasına ait temsili gösterim	41
Şekil 2.22. FHHPs'in; (a) ve (b) üst yüzey, (c) yan kesit FE-SEM görüntüleri ve (d) dijital kamera fotoğrafları	41
Şekil 2.23. (A) MWCNTs ve (B) MWCNTs-poli(MB) filmlerine ait SEM görüntüleri	43
Şekil 2.24. MWCNTs-poli(MB) kompozit modifiye elektrot üzerinde AA, EP ve DA'ya ait redoks reaksiyonları	44
Şekil 2.25. 0,1 M fosfat tamponunda (pH=7,0) (a) boş GCE, (b) MWCNTs/GCE ve (c) MB-MWCNTs/GCE elektrotlar için alınmış dönüşümlü voltamogramlar	45
Şekil 2.26. (a) MWCNT-HNO ₃ ve (b) Pd/MWCNT'ye ait XRD spektrumları	46
Şekil 2.27. Pd/MWCNTs katalizörüne ait (a) TEM görüntüsü, (b) Pt nanopartiküllerinin boyut dağılım higtogramı	47
Şekil 2.28. (A) Amino silan ve MWNTs arasındaki mekanizma (B) GCE/PAA/(MWCNTs/AMWCNTs) _n sistemli bir şekilde oluşumuna ait temsili gösterim	48
Şekil 2.29. AMWCNTs (a), MWCNTs (b) ve MWCNTs-AMWCNTs karışımının (c) FTIR spektrumları.....	49
Şekil 2.30. Silikon üzerine farklı oranlarda (MWCNTs/AMWCNTs) _n damlatılıp kurutulduktan sonra yüzey SEM görüntüleri (MWCNTs/AMWCNTs) ₁ (a), (MWCNTs/AMWCNTs) ₂ (b), (MWCNTs/AMWCNTs) ₃ (c) ve (MWCNTs/AMWCNTs) ₄ (d)	50
Şekil 2.31. (a) CNTs/MnO ₂ ve MnO ₂ elektrotların 1,0 mM glukoz varlığında ve yokluğunda elde edilen CV eğrileri, (b) CNTs/MnO ₂ elektrotun	

0,5-3,0 mM glukoz varlığında ve yokluğunda elde edilen CV, (c) 0,6 V potansiyel uygulanan CNTs/MnO ₂ elektrotun glukozun ardışık ilavesinde amperometrik tepkisi, (c) iç şekilde elde edilen kalibrasyon eğrisi.....	51
Şekil 2.32. GCE (-.-.-), MWCNTs-modifiye (- - -), ve G4-NH ₄ /MWCNTs modifiye GCE (—) için 0,1 M PBS (pH=4,0) içerisinde 0,10 mM NO ₂ ⁻ varlığında elde edilen (İç şekilde G4-NH ₄ /MWCNTs modifiye GCE NO ₂ ⁻ yokluğunda) CV eğrileri.....	53
Şekil 2.33. 0,1 M PBS’de (pH=3,8) 2,0x10 ⁻³ M NO ₂ ⁻ yokluğunda (a) ve varlığında (b) çıplak GCE’nin dönüşümlü voltamogramları. Ayrıca 2,0x10 ⁻³ M NO ₂ ⁻ varlığında poli(MB)-modifiye GCE’nin dönüşümlü voltamogramı (c).....	54
Şekil 2.34. 5,0 mM NO ₂ ⁻ içeren 0,1 M PBS’de (pH=7,0) IL-SWCNTs (a), IL-G (b) ve GCE (c) elektrotlar üzerinde elde edilen CV eğrileri.....	55
Şekil 2.35. IL-SWCNTs elektrotunun 0,1M PBS (pH=7,0) içerisinde 800 mV’de NO ₂ ⁻ dedeksiyonun seçici olduğunu tespit etmek için alınan akım-zaman eğrisi. İç şekilde IL-SWCNTs elektrotun 0,1M PBS (pH=7,0) içerisinde 800 mV’de 0,5 mM NaNO ₂ ilavesi sonrası akım cevabının zamanla değişimi	56
Şekil 2.36. Fe ₃ O ₄ NPs (a) ve PDDA-Fe ₃ O ₄ NPs (b) örneklerine ait XRD spektrumları	57
Şekil 2.37. Fe ₃ O ₄ NPs (a) ve PDDA-Fe ₃ O ₄ NPs (b) örneklerine ait TEM görüntüleri	58
Şekil 2.38. (A) 0,5 mM NO ₂ ⁻ içeren 0,1 M PBS (pH=5,5) çözeltisi içerisinde GCE (a), MWCNTs/GCE (b), L-cys/MWCNTs/GCE (c) ve PDDA-Fe ₃ O ₄ /L- cys/MWCNTs/GCE (d) elektrotlar için alınmış dönüşümlü voltamogramlar, (B) PDDA-Fe ₃ O ₄ /L-cys/MWCNTs/GCE elektrotunun 0,1 M PBS (pH=5,5) çözeltisi içerisinde 0,5 mM NO ₂ ⁻ yokken (e) ve varken (f) voltamogramları	58
Şekil 2.39. NO ₂ ⁻ ’nin dedeksiyonu için MWCNTs-TiN kompozit sentezine ait şematik gösterim	59
Şekil 2.40. MWCNTs-TiN kompozitine ait (a) Raman ve (b) XRD spektrumları.....	60

Şekil 2.41. poli(PyY)/PGE (a ve c) ve çıplak PGE (b) üzerinde 0,1 M PBS (pH=4,0) çözeltisi içerisinde (a ve b) $1,0 \times 10^{-3}$ M NaNO_2 varlığında ve (c) yokluğunda elde edilen CV'ler	61
Şekil 2.42. 930 mV potansiyelde 10 mL 0,1 M PBS (pH=4,0) çözeltisine NO_2^- 'nin ardışık eklenmesiyle Poli(PyY)/PGE üzerinde elde edilen akım-zaman grafiği	62
Şekil 2.43. $1,0 \times 10^{-3}$ M NaNO_2 içeren 0,1 M PBS (pH=4,0) çözeltisinde PGE, poli(MB)/PGE, poli(MB)/GS ve Poli(MB)/GO elektrotların dönüşümlü voltamogramları	63
Şekil 2.44. rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit kağıt elektrotunun hazırlanışının şematik gösterimi.....	64
Şekil 2.45. . rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit (1, 3) ve rGO/AgNPs (2) kağıt elektrotların 1,0 mM NO_2^- içeren (1, 2) ve içermeyen (3) 0,1 M PBS'de (pH=5,0) alınmış voltamogramları	65
Şekil 2.46. (a) rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit kağıt elektrot üzerinde 0,1 M PBS (pH=5,0) çözeltisine ardışık NO_2^- ilaveleri ile elde edilen NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonuna karşılık gelen akım yoğunluğu-zaman grafiği (b) Akım-zaman grafiğinden türetilen kalibrasyon eğrisi	65
Şekil 3.1. Üç elektrotlu hücre	67
Şekil 3.2. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım potansiyel diyagramı	69
Şekil 3.3. Standart hidrojen referans elektrot.....	70
Şekil 3.4. Doygun kalomel referans elektrot	70
Şekil 3.5. Gümüş/gümüş klorür referans elektrot	71
Şekil 3.6. Platin karşıt elektrotlar.....	72
Şekil 3.7. CNTs-Ox hazırlanmasına ait temsili gösterimi	75
Şekil 3.8. CNTs-Ox ve CNTs-Ox/MB kağıt elektrotların hazırlanmasının şematik gösterimi	76
Şekil 3.9. Elektroanalitik cihazlar için genel şema	78
Şekil 3.10. Dönüşümlü, dönüşümsüz ve yarı dönüşümlü voltamogramlar	80

Şekil 3.11. Dönüşümlü voltametri tekniğinde çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel (a) ve bunun sonucunda oluşan akım-potansiyel eğrisi (Voltamogram) (b)	81
Şekil 3.12. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması.....	86
Şekil 3.13. SEM cihazının temsili gösterimi	87
Şekil 3.14. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı	90
Şekil 3.15. Tip metali ve numune yüzeyi arasındaki elektronların tünellenmesi	92
Şekil 4.1. Au(111) yüzeyde CNTs için alınmış STM görüntüsü	98
Şekil 4.2. a) Farklı konsantrasyonlarda MB konsantrasyonları ve süzöntü için elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve b) standart çalışma eğrisi	99
Şekil 4.3. CNTs-Ox/MB kağıt elektrotun 0,1 M PBS (pH=5,0) çözeltisinde 180 saniye süre ile -700 mV'da indirgemesi esnasında elde edilen i-t grafiği....	100
Şekil 4.4. (a) CNTs-Ox, (b) 0,005 mg MB/1,0 mg CNTs-Ox, (c) 0,01 mg MB/1,0 mg CNTs-Ox, (d) 0,02 mg MB/1,0 mg CNTs-Ox süspansiyonların ve (e) MB çözeltisinin dijital fotoğrafları.....	101
Şekil 4.5. CNTs-Ox, MB ve farklı karışım oranları ile hazırlanan CNTs-Ox/MB süspansiyonlarının için alınmış UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.....	102
Şekil 4.6. CNTs-Ox, MB ve CMB-3 süspansiyonlarının ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde alınmış UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları	103
Şekil 4.7. CNTs (a,e), CMB-1 (b, f), CMB-2 (c, g) ve CMB-3 (d, h) kağıtlara ait dijital fotoğraflar.....	104
Şekil 4.8. 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltide CNTs, CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 kompozit kağıt elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar.....	104
Şekil 4.9. a) CNTs, b) CMB-1, c) CMB-2 ve d) CMB-3 kağıtların genel SEM görüntüleri	106
Şekil 4.10. a) CNTs, b) CMB-1, c) CMB-2 ve d) CMB-3 kağıtların yakın görünümde alınmış SEM görüntüleri.....	107

Şekil 4.11. a) CNTs, b) CMB-1, c) CMB-2 ve d) CMB-3 kağıt elektrotların yanal-kesit SEM görüntüleri	108
Şekil 4.12. a) CNTs ve b) CMB-1 kağıt elektrotlar için alınmış EDS spektrumları	109
Şekil 4.13. CNTs, CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 kağıtlara ait XRD spektrumları.....	110
Şekil 4.14. CNTs, CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 kağıtlara ait Raman spektrumları.....	111
Şekil 4.15. $5,0 \times 10^{-3}$ M NaNO_2 içeren 0,1 M PBS (pH=5,0) çözeltisinde, CNTs, CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 kağıt elektrotlar ve CMB-2 elektrotun NO_2^- yokluğunda alınmış voltamogramları	114
Şekil 4.16. CMB-2 kompozit kağıt elektrot üzerinde elde edilen voltamogramlardan belirlenen NO_2^- 'nin a) anodik pik akım yoğunluğu ve b) anodik pik potansiyeli üzerine analit çözeltisinin pH değerinin etkisi.....	116
Şekil 4.17. CMB-2 kompozit kağıt elektrot kullanılarak NO_2^- 'nin oksidasyonu için oluşturulan amperometri verisi.....	117
Şekil 4.18. Şekil 4.17'deki amperometri verisinden hazırlanan kalibrasyon grafiği....	118
Şekil 4.19. a) CNTs ve b) CMB-2 kompozit kağıt elektrotların 0,1 M PBS çözeltisine (pH=5,0) 10 mL NO_2^- (5,0 mM) ilavesi sonrası verdikleri akım yoğunluğu cevabının zamanla değişimi	119
Şekil 4.20. CMB-2 kompozit kağıt elektrotunun ardışık kullanımına bağlı olarak NO_2^- 'nin oksidasyonuna verdikleri akım yoğunluğu cevabı	120
Şekil 4.21. CMB-2 kompozit kağıt elektrotunun atmosfer şartlarına maruz bırakılarak zamana bağlı olarak NO_2^- 'nin oksidasyonu için anodik pik akım yoğunluğundaki değişimleri	120
Şekil 4.22. Farklı zamanlarda ve aynı yöntem kullanılarak hazırlanan CMB-2 kompozit kağıt elektrotların NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonuna verdikleri akım cevapları.....	121
Şekil 4.23. CMB-2 kompozit kağıt elektrotunun 0,1 M PBS (pH=5,0) çözeltisine ardışık olarak NO_2^- ve farklı iyon ilaveleri ile elde edilen akım-zaman grafiği	122

ÇİZELGELER DİZİNİ

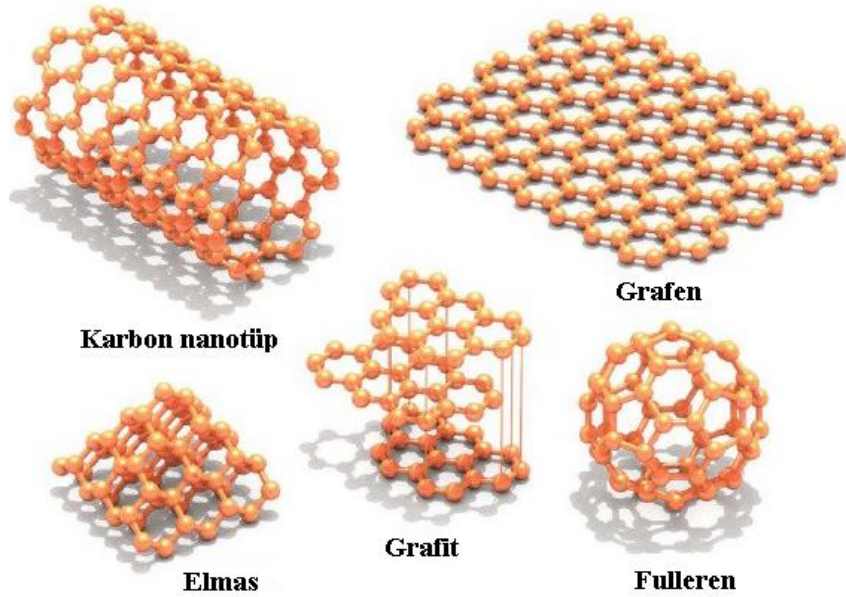
Çizelge 1.1. Karbon allotroplarına ait boyut ve bazı fiziksel özellikleri	3
Çizelge 1.2 CNTs sentez yöntemlerinin karşılaştırılması.....	12
Çizelge 1.3. NO_2^- ve NO_3^- ’ün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	20
Çizelge 2.1. Farklı oksidasyon seviyelerinde hazırlanan CNTs/CP kompozit elektrotların O/C oranları, oksijenli fonksiyonel grupları ve % dağılımları gösterilmiştir.....	34
Çizelge 2.2. CNTs/CP hibritinin kimyasal kompozisyonunu ve fonksiyonel grup dağılımını gösteren tablo	37
Çizelge 4.1. Kağıt elektrotların elektriksel iletkenliklerini gösteren çizelge.....	112
Çizelge 4.2. Gerçek numunede NO_2^- konsantrasyonunun amperometrik ve spektrofotometrik olarak belirlenmesi	123
Çizelge 4.3. NO_2^- ’nin amperometrik tayini için hazırlanan CNTs-Ox/MB kompozit kağıt elektrot ve literatürde daha önce yapılmış çalışmaların karşılaştırılması	124

1. GİRİŞ

1.1. Karbon Yapılar

Doğada yaygın olarak bulunan karbon, evrende bolluk bakımından dördüncü sırada yer alır. Karbon elementi, canlıların temel taşıdır ve yapısında karbon içermeyen hiçbir canlı yoktur. Karbon hem doğal halde, hem de başka elementlerle bileşik halinde bulunur. Yaşamın temel işlevlerini yerine getirmek için yeterli çeşitlilikte ve karmaşıklıkta düzenlenmeler oluşturarak başka elementlerle birleşme yeteneği yalnızca karbondadır.

Karbon doğada en çok allotropu bulunan elementtir. Karbonun allotroplarından günlük hayatta en çok bilinenler elmas ve grafitir. Karbonun; amorf karbon, fulleren, grafen ve nanotüp gibi allotropları da vardır. Karbonun allotroplarının yapıları Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Karbon allotroplarının yapıları

Renksiz ve saydam olan elmas, karbonun en ünlü allotropudur. Her karbon atomu dört farklı karbon atomuna sp^3 şeklinde bağlanarak üç boyutlu katı bir yapı oluşturur. Karbon bağlarının diğer bağlarla ortaklaşa kenetlenmesinden dolayı serttir. Sertliğinden dolayı endüstriyel aletlerde kullanılmaktadır. Elmas kimyasal bakımdan eylemsiz olmasına rağmen yüksek sıcaklıkta havada yanması sağlanabilir. Isı ve elektriği iyi iletmez. Grafitin yüksek basınçlara ve sıcaklıklara uğratılmasıyla yapay olarak üretilmektedir.

Grafit, karbonun kimyasal olarak en kararlı allotropudur. Yumuşak, kâğıtta iz bırakan ve siyah renkli katı bir yarı metal maddedir. Grafitte karbon atomları birbirleriyle sp^2 hibritleşmesi yaparak aynı düzlemde altıgen halka olacak şekilde üst üste yığılarak iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmıştır. Birbiri üzerine binmiş levhalar van der Waals kuvvetleriyle bağlıdır. Van der Waals bağları zayıf bağlar olduğu için grafit bir yüzeyle temas ettiğinde levhalar birbiri üzerine kayar. Elektriği çok iyi ilettiği için pillerde, elektrotlarda ve ark lambalarında elektrot olarak kullanılır.

Amorf karbon, karbonun belirgin, kendine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna denir. Kömür bu biçimdedir. Büyük kristal formu, oldukça yüksek bir gözeneğe ve iç yüzey alanına sahiptir.

Fulleren ilk olarak Rice Üniversitesinde keşfedilmiştir ve karbonun yapay allotropudur (Kroto *et al.* 1985). Çok sayıda karbon atomunun bir araya gelerek küresel yapılar oluşturulmasıyla meydana gelen sıfır boyutlu (0 D) yapıdır. Grafitin buharlaşmasıyla elde edilen fullerenlerin yapılarında sadece karbon atomları vardır ve bir nanometre çapındadırlar. Grafit benzeri yapıya sahiptir, sadece altıgen değil beşgen ya da yedigen kristallerin ana düzlemde kıvrılmasıyla da küresel yapı oluşturabilirler. Beşli veya yedili halkalar şeklinde birleştiği zaman yapı düzlemsellikten uzaklaşır. En küçük boyutu, 60 karbonludur ve yapısı futbol topuna benzemektedir. Fullerenler, yapı ve özellikleri bakımından nanomalzemeler alanında dev bir araştırma konusudur. Yapılarından dolayı fulleren sensörler, süperiletkenler, optik ve elektronik cihazlar ve biyolojik uygulamalar için geniş bir uygulama alanına sahiptirler.

2004 yılında ilk olarak izole edilen grafen, karbonun bal peteği örgülü yapılarından bir tanesine verilen isimdir (Geim and Novoselov 2007). Bal peteği sp^2 hibritleşmesi yapan kristal yapıdır. Grafen; grafit, fulleren ve karbon nanotüplerin (CNTs) temelidir. Pek çok yeniliğe kapı açması beklenen grafende karbon atomlarının diziliminin düzlemsel, hekzagonal yapıda olması; grafit, CNTs ve fullerenler için yapılan tüm hesaplamalarda başlangıç noktası olmuştur (Katsnelson 2007).

Grafen iki boyutlu düzlemsel yapılarının çok ender örneklerinden birisidir. Grafendeki güçlü karbon bağları sayesinde sağlam malzemelerden biri olma özelliğine sahiptir. Grafitteki grafen katmanları arasındaki bağlar oldukça zayıf olduğu için kurşun kalemi kâğıda sürünce bu zayıf bağlar kırılmakta, kâğıda yayılan grafen ve grafit tabakalar yazı izlerini oluşturmaktadır. Grafenin; gaz sensörleri, enerji depolama, süper kapasitörler, yakıt hücreleri, güneş pilleri, dedektörler, transistörler ve biyosensör gibi uygulamalarında kullanılması beklenmektedir.

Karbonun bir başka formu son yıllarda keşfedilen CNTs'dir (Oberlin 1976). CNTs, grafen tabakasının tüp şeklinde katlanmış yapılarından oluşur (Iijima 1991). Tek sıra karbon atomundan oluşan bir grafen katmanının, silindir şeklinde bükülerek uçlarının birleştirilmesiyle CNTs elde edilir. Bu şekilde elde edilen CNTs'in elektronik ve mekanik özellikleri grafenle benzer özellik göstermektedir.

Çizelge 1.1. Karbon allotroplarına ait boyut ve bazı fiziksel özellikleri

Boyut	0	1	2	3
İzomer	Fulleren(C_{60})	Nanotüp	Grafit	Elmas
Bağ şekli	sp^2	sp^2	sp^2	sp^3
Bağ uzunluğu (C=C)	1.40	1.44	1.42	1.54
Elektronik Özellik	Yarıiletken	İletken veya yarıiletken	Yarıiletken	Yalıtkan

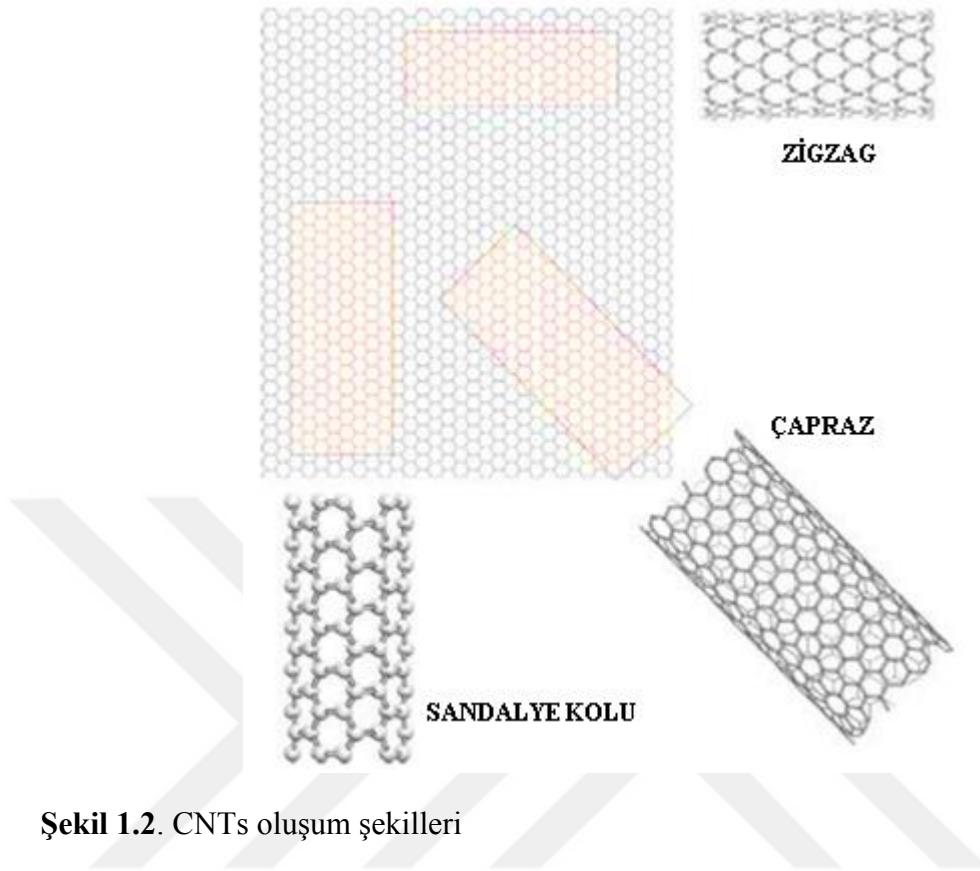
CNTs geniş yüzey alanı, optiksel ve elektriksel özelliklerinin yanı sıra kimyasal ve termal kararlılık gibi özelliklerinden dolayı pek çok alanda geniş uygulama potansiyeline sahiptir. Karbonun allotroplarına ait bazı fiziksel özellikler Çizelge 1.1’de gösterilmektedir.

1.2. Karbon Nanotüpler

CNTs’in bilimsel macerası fullerenin keşfiyle başlamıştır. Fullerenin keşfinden sonra birçok laboratuvar da futbol topu şeklinde moleküller elde edilmeye çalışılmış ancak küçük değişikliklerle çeşitli şekil ve boyutlarda küreye benzer yapılar elde edilmiştir. İlk tüp şeklindeki molekülleri, 1991’de Sumio Iijima fullerenlerin ark-buharlaşması sentezi sırasında katotta biriken maddeyi araştırmasında bulmuştur.

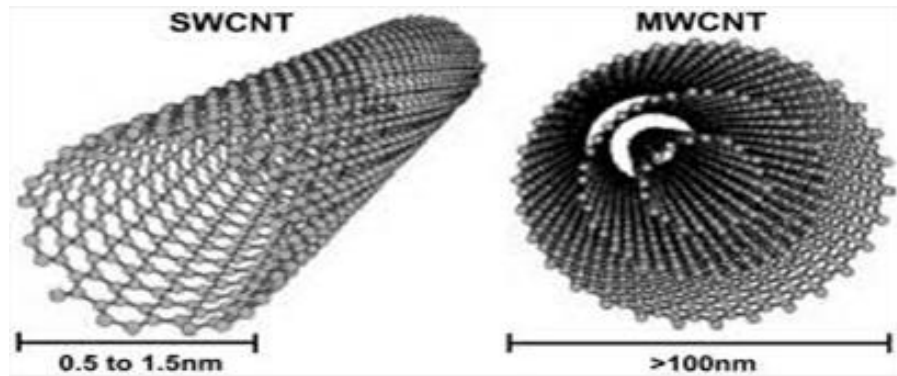
CNTs birkaç nanometre çapında, uzunlukları milimetre boyutunda bir boyutlu (1 D) yapılardır. Yapısal açıdan bakılırsa tek ya da çok grafen levhadan yapılı, içi boş silindir şeklindedir. Söz konusu silindirin çapı 0,5 nm’den 100 nm ya da daha yüksek değere çıkabilir. Üretim yöntemine ve şartlarına bağlı olarak CNTs’in boyutları yüzlerce μm ’den cm seviyesine kadar değişebilmektedir. CNTs mikroskobik büyüklükte oluşmuşsa çok kırılgandır. Ancak nanometre boyutuna sahip tüpler çok esnek ve sağlamdır. Nanotüp yapılarda grafit tabakalarında olduğu gibi sadece altıgen şekiller bulunur. Altıgenler tüp eksenine paralel veya spiral şekilde desenler oluşturabilir. Düzgün CNTs yapılarında atomlar birbirlerine sp^2 hibritleşmesiyle bağlanmaktadır. Nanotüplerin çapı veya altıgen dizilimi nanotüplerin elektrik akımını iletme özelliğini etkiler.

CNTs, kendisini oluşturan grafen silindirin tüp eksenine göre yönelimine bağlı olarak sandalye kolu, zigzag ve çapraz olmak üzere üç farklı türde oluşmaktadır (Şekil 1.2). Sandalye kolu yapısı iletken iken çapraz ve zigzag yapılar yarıiletken özellik göstermektedir. Bu özellik CNTs’in kullanım alanının çok geniş olmasına sebep olmaktadır.



Şekil 1.2. CNTs oluşum şekilleri

CNTs'in, nano ölçekte birçok fiziksel, kimyasal, yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin olduğu bulunmuştur. Nanotüpün geometrik parametrelerinin değiştirilmesiyle elektronik özellikleri değiştirilebilir. Bu nedenle karbon nanotüplerin elektronik uygulamalarda önemli bir yeri vardır.



Şekil 1.3. SWCNTs ve MWCNTs yapıları

CNTs katman sayısına bağı olarak tek duvarlı karbon nanotüpler (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) olarak sınıflandırılır. SWCNTs'in içinde tek silindirik duvar varken MWCNTs içinde birden fazla silindir vardır (Şekil 1.3). Nanotüplerin her biri van der Waals kuvvetleriyle birbirine tutunarak ip şeklinde sıralanırlar.

SWCNTs genellikle 0,5-1,5 nm çapına sahip silindirik grafen tabakalarıdır. SWCNTs mikroskobik yapısı grafitin mikroskobik yapısıyla yakından ilişkilidir. SWCNTs metal veya değişik genişlikte enerji band aralığına sahip yarıiletken olabilmektedir. Bir SWCNT'ün iletken veya yarıiletken özellik göstermesi çapı ve geometrisine bağlıdır. SWCNTs MWCNTs'e göre daha az yapısal kusur gösterir ve daha iyi elektriksel, termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca SWCNTs MWCNTs'e göre daha esnektir, bükülebilir, düzleştirilebilir ve kırılmadan küçük daireler haline getirilebilir. SWCNTs tek başlarına bulunamaz dolayısıyla demetler halinde bulunur. Nanotüpler hakkında bilinen üstün özellikler genellikle SWCNTs'e aittir.

MWCNTs 100 nm'den büyük çapa sahip birçok grafen halkasının iç içe geçmesiyle oluşmuş yapılardır. MWCNTs de SWCNTs gibi oldukça yüksek yüzey alanına sahiptir. MWCNTs'de iç grafit tabakasından dış grafit tabakasına gidildikçe grafit yüzeylerde bozulmalara rastlanır ki en dış grafit tabakası genellikle bozuktur. Nanotüplerin bozuklukları ip yapısının dolaşmasına ve bükülmelere neden olmaktadır. MWCNTs'in SWCNTs'e göre avantajı kimyasallara karşı direncinin fazla olmasıdır. SWCNTs'de nanotüpdeki karbon atomu reaksiyon sonucu koparsa nanotüpde kusur olur. MWCNTs'de ise yüzeyden karbon atomunun kopması kusur oluşturmaz, alt katmandaki karbon oluşan kusuru kapatabilmektedir. MWCNTs'in SWCNTs'e göre elektriksel, termal ve mekanik özellikleri oldukça düşük olmasına rağmen SWCNTs'e kıyasla daha kolay üretilir ve maliyeti daha düşüktür. Bu nedenle MWCNTs bilimsel araştırmalarda daha fazla kullanım alanı bulmuştur.

CNTs eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri ile keşfedildiğinden beri dikkatleri üzerine toplamıştır. CNTs'in yakın gelecekte biyoelektronik cihazların ve nano elektroniklerin üretiminde önemli bir rol oynayacağı beklenilmektedir.

1.2.1. Karbon nanotüplerin özellikleri ve kullanım alanları

Nanoteknoloji ile üretilen pek çok üründe CNTs kullanılması planlanmaktadır. CNTs'in sağlam olmaları, elektrik ve ısı iletkenliklerinin oldukça iyi olması onları diğer malzemelere göre daha avantajlı hale getirmiştir. CNTs, yüksek spesifik yüzey alanı, mükemmel transfer performansı, yüksek mekanik kuvveti ve oldukça yüksek termal iletkenliğiyle karbon esaslı elektronik, kompozit materyaller, moleküler gaz sensörleri, enerji depolama, enerji dönüşümü, süperkapasitörler, yakıt hücreleri, güneş pilleri, hassas kimyasal dedektörler, transistörler ve biyosensör uygulamalarında mevcut teknolojinin yerini almaya aday materyal olarak gösterilmektedir.

CNTs'in en önemli özellikleri arasında;

- büyük uzunluk/çap oranı,
- esnek olmaları,
- yüksek akım taşıyabilme kabiliyetleri,
- değişken elektriksel iletkenlik özellikleri,
- yüksek ısı iletkenlik özellikleri,
- büyük yüzey alan kapasitesine sahip olmaları sayılabilmektedir.

CNTs sıkıştırıldıktan sonra tekrar eski haline dönerler ve esneyebilme özelliği çok yüksek olduğundan yapay kas uygulamalarında kullanılabilir. Uzay gibi olağan dışı ve zorlayıcı ortamlarda bu yapay kaslardan faydalanılması planlanmaktadır. Bu kadar esnek olmasının sebebi ise karbon atomları arasındaki sigma bağlarıdır. Sigma bağları doğadaki en güçlü bağlardır. Bu nedenle tamamen sigma bağları içeren, CNTs'in çok iyi mekanik özelliklere sahip olması beklenmektedir. Dolayısıyla kompozit malzemelerin güçlendirilmesinde CNTs önemli bir potansiyele sahiptir.

CNTs iletken ve elektriksel alanda duyarlı oldukları için, elektronik malzeme olarak manyetik ve optik nanoaygıt yapımında; ayrıca hafıza elemanı, kapasitör, transistör, diyot, mantık devresi ve elektronik anahtar yapımı gibi geniş elektriksel uygulama alanlarında kullanılabilir.

Çelik kadar güçlü ama hafif nanotüpler sayesinde çok küçük boyutlarda cihazların üretilmesi mümkün görülmektedir. CNTs'in yüzey alanları çok geniş olduğundan (1 gramları 500 m² yer kaplar) ve yüzeyde tutunma (adsorpsiyon) özellikleri yüksek olduğundan zehirli kimyasalların, tuzların ve biyolojik kirleticilerin sudan arıtılmasında kullanılabilir. Bu sayede deniz suyundan içme suyu elde edilebilir. CNTs kullanılarak, su içindeki nano ölçekteki mikropları ve petrolden de ağır hidrokarbonları ayrıştıran filtreler de geliştirilebilir. CNTs kapasitörlerde elektrot olarak kullanılabilir. Bu sayede hem daha yüksek akım değeri elde edilmesi sağlanır, hem de elektrik ve mekanik kararlılık açısından şu an kullanılan malzemelere göre daha üstün özelliklere sahip kapasitör elde edilebilir.

CNTs ile protein reseptörleri veya DNA ile etkileşime girerek yapılarını bozacak kimyasalların çok düşük miktarı bile tespit edilebilir. Ayrıca CNTs'in akım iletkenliği sayesinde kimyasal molekülün kimliği de belirlenebilir. CNTs, yapısal malzemeler olarak çok değerli özelliklere sahiptir. Tekstil sektörü için CNTs ile, su geçirmez veya yırtılmaz kumaşlar üretilir. Betonlarda kullanılan CNTs, gerilme kuvvetini artırarak çatlak ilerlemesini durdurabilir. Köprü yapımında CNTs'in çeliğin yerini alması gelecekte yapılması planlanan çalışmalar arasında yer almaktadır. Bu şekilde birçok alanda kullanılabilme potansiyeline sahip CNTs'in sentezi için pek çok yöntem mevcuttur.

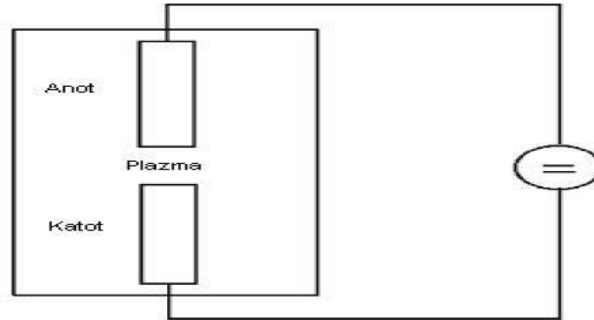
1.2.2. Karbon nanotüplerin sentez yöntemleri

Üretim yöntemi belirlenirken, saflık derecesi, miktar, yapısal özellikleri ve maliyeti gibi farklı parametreler etkili olmaktadır. Üretim yöntemlerinin yanı sıra sıcaklık, basınç ve kullanılan gazlar da CNTs üretimi için önem arz etmektedir. CNTs sentezlenirken

katalizör kullanılırsa SWCNTs, kullanılmazsa MWCNTs elde edilmektedir. CNTs çapı genellikle katalizör parçacık boyutu ile belirlenir (Zhang *et al.* 2002). CNTs, günümüzde yaygın olarak ark boşalım, lazer aşındırma, kimyasal buhar birikimi (Chemical Vapor Deposition, CVD) ve mekanik öğütme gibi farklı yöntemlerle üretilmektedirler.

1.2.2.a. Ark boşalım metodu

Ark boşalım tekniği 1991’de lijima’nın ark boşaltımın katotunda CNTs’i keşfiyle başlamıştır. Bu yöntem nanomalzeme üretim sürecinin en eski tekniğidir. Laboratuvar ortamında kolayca yapılabilecek, en geniş kullanım alanı olan fakat diğer metotlara göre daha düşük saflıkta CNTs üretilmek için kullanılan bir tekniktir.

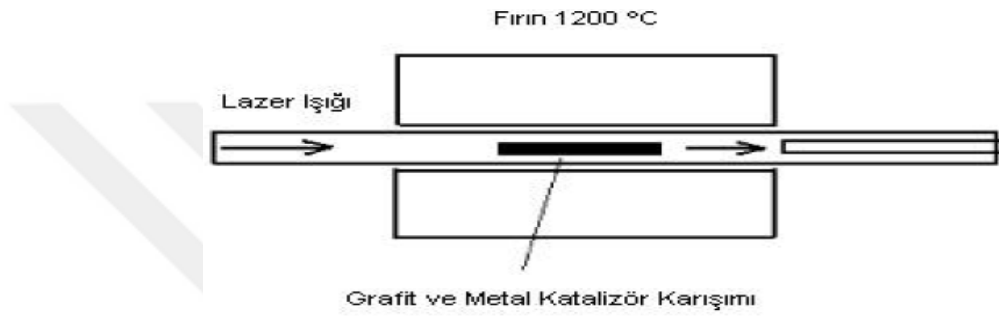


Şekil 1.4. Ark boşalım metodunun şematik gösterimi

Ark boşalım yönteminde; düşük voltajda ($\sim 12-25$ V) ve yüksek akımda (100 A) 5,0-20 mm çapında grafit elektrotların (anot ve katot), 1,0 mm boşluğuna kadar yaklaşması sağlanarak He, Ar veya He/Ar karışımı gibi inert gaz atmosferinde, 100-1000 torr basınç altında ve 4000 K gibi yüksek sıcaklıkta plazma oluşturulur. Bu ortamda grafit anottan buharlaşan karbon katotta CNTs formunda birikir. He/Ar oranı değiştirilerek SWCNTs’in çapları kontrol edilebilir. Ark boşaltım metodunun şematik gösterimi Şekil 1.4’de gösterilmiştir.

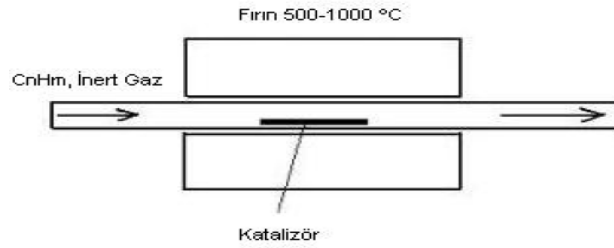
1.2.2.b. Lazer aşındırma metodu

Bu teknikte farklı gaz atmosferinde, yüksek sıcaklık fırınında (1200°C) kuvars tüp içerisindeki grafit ve metal katalizör parçacıkları üzerine lazer sinyali gönderilir ve buharlaştırılır (Şekil 1.5). Buharlaştırılan maddeler soğudukça CNTs elde edilir (Journet *et al.* 1997).



Şekil 1.5. Lazer aşındırma metodunun şematik gösterimi

1.2.2.c. Kimyasal buhar birikimi metodu



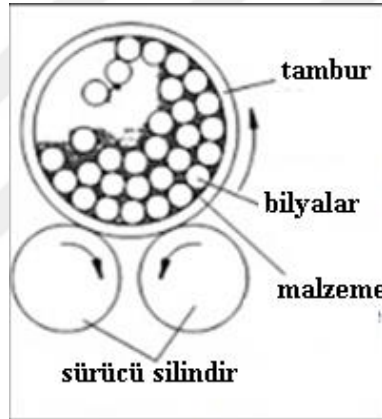
Şekil 1.6. CVD metodunun şematik gösterimi

Bu metotta gaz fazındaki bir karbon kaynağı (en çok kullanılan metan, etan ve asetilendir) ve alttaş olarak geçiş metalleri kullanılır. İki aşamadan oluşan bu metodun ilk aşamasında alttaş olarak kullanılan metalin tavlama fırınında tavlama işlemi gerçekleşir. İkinci aşamada ise karbon kaynağı ve inert gaz geçirilerek yüksek sıcaklık altında hidrojenin katalizlenmesiyle karbon kaynağından gelen karbon atomları metal

alttaş yüzeyinde karbonun kararlı formu olan CNTs oluştururlar (Cassell *et al.* 1999). Şekil 1.6'da CVD metodunun şematik gösterimi verilmiştir.

Reaksiyon süresi ve sıcaklığı, karbon kaynağı ve derişimi, karbon kaynağının ve inert gazın akış hızı, kullanılan katalizör, ortam basıncı CVD tekniğine etki eden parametrelerdir. CNTs'in mükemmel diziliş CVD metodu ile nano boyutta kontrol edilebilir. CVD metoduyla nanotüplerin oluşumu yavaştır ama SWCNTs ve MWCNTs üretiminde seçici özellikler gösterir.

1.2.2.d. Mekanik öğütme metodu



Şekil 1.7. Mekanik öğütme metodunun şematik gösterim

Mekanik öğütme ve ardışık tavlama CNTs üretimi için basit yöntemlerdir. Mekanik öğütme işlemi oda sıcaklığında 150 saate kadar sürmektedir. Öğütmeyi takiben elde edilen toz, 1400°C'de 6 saatlik N₂ ya da Ar gazı akışı altında tavllanır (Chen *et al.* 2003). Bu oluşum mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte mekanik öğütmenin nanotüp çekirdeğini oluşturduğu, tavlama işleminin nanotüp büyümesini hızlandırdığı düşünülmektedir (Şekil 1.7).

Çizelge 1.2'de CNTs'in sentez yöntemlerinden ark boşalım, lazer aşındırma ve CVD teknikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1.2 CNTs sentez yöntemlerinin karşılaştırılması

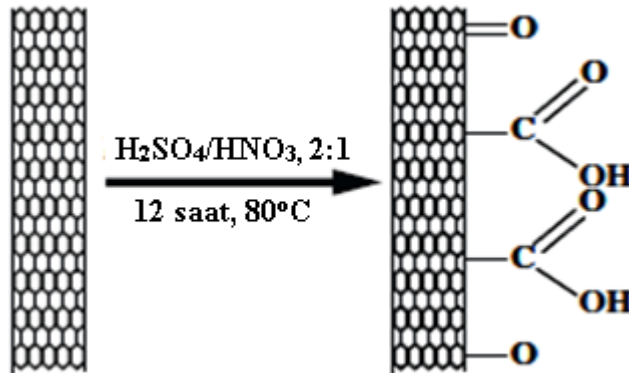
Metot	Ark boşalım	Lazer aşındırma	CVD
Verim	%30-%90	%20-%100	%70 üzeri
SWCNTs	0,6-1,4 nm çapındaki kısa tüplerdir	0,6-4 nm değişen çaptaki uzun tüplerdir	1-2 nm tek çaplı ve 5 mikron uzunluktaki tüplerdir
MWCNTs	İç çapı 1-3 nm, dış çapı ise 10 nm olan kısa tüplerdir	Çapları 10-240 nm arasında değişen uzun tüplerdir	İstenilen çap ve uzunlukta üretimi mümkündür
Avantajları	Ucuz, basit ve katalizörsüz MWCNTs üretimi	Oldukça yüksek saflıkta, oda sıcaklığında üretim ve çap kontrolü	Basit, düşük sıcaklık, yüksek saflık, yüksek verim, çap kontrolü
Dezavantajları	Yüksek sıcaklık, safsızlık	MWCNTs için uygun değil	Pahalı bir yöntemdir
SWCNTs ve MWCNTs	Her ikisi için uygun	SWCNTs için uygun	Her ikisi için uygun

Bu yöntemlere ilave olarak, CNTs alev sentezi, elektroliz, güneş enerjisi ve polimerin saf işlemi gibi yöntemlerle de üretilmektedir. Çeşitli metotlarla sentezlenebilen CNTs, üretildiklerinde oldukça inert yapıdadırlar ve çeşitli uygulamalarda kullanılabilmeleri için ve moleküllerle hidrofilik etkileşim sağlanabilmesi amacıyla fonksiyonelleştirilmeleri gerekmektedir.

1.2.3. Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi

CNTs'in hidrofobik yapılarından dolayı çeşitli solventlerde dağılma eğilimleri zayıftır. Bunun sonucu olarak CNTs farklı materyaller ile etkileşmezler ve oluşan kompozitin mekanik özelliklerini arttırmak yerine azaltıcı etki gösterirler. CNTs fonksiyonelleştirme çabaları CNTs'in hidrofobik özelliğini azaltmakta, polimerler ve nanomateriyaller ile arasındaki kimyasal bağların adezyon kuvvetini geliştirmektir. Özellikle fonksiyonel hale getirilmiş CNTs'in, aromatik yapılardaki bazı organik bileşiklerle etkileşimine olanak sağlamaktadır. CNTs ve farklı materyaller arasındaki etkileşim, π - π etkileşimleri ve elektrostatik etkileşimler vasıtasıyla gerçekleştiği belirlenmiştir (Zhang *et al.* 2012) ve böylece yeni nanoyapılar oluşturulabilmektedir. CNTs fonksiyonel hale getirilmeleri için farklı yöntemler mevcuttur. Bunlar arasında en genel kullanılan yöntem CNTs'in kimyasal oksidasyonudur.

1.2.3.a. Karbon nanotüplerin kimyasal oksidasyonu



Şekil 1.8. CNTs'in fonksiyonelleştirilmesinin temsili gösterimi (Hsieh *et al.* 2010)

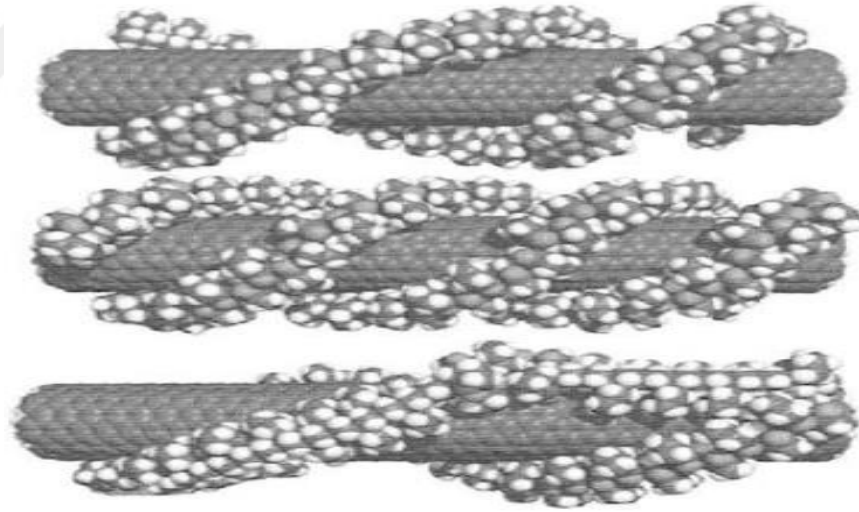
CNTs'in kimyasal oksidasyonları için CNTs genellikle HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , H_2O_2 ve bu asitlerin karışımı ile etkileştirilir (Şekil 1.8). Fonksiyonelleştirilmiş CNTs çeşitli oksijenli gruplar içerir ve bu gruplar CNTs'in yoğun olarak kusurlu ve uç kısımlarında bulunur. Bu oksijenli gruplar çoğunlukla $-\text{COOH}$ (karboksil), $-\text{C}=\text{O}$ (karbonil), $\text{C}-\text{O}$ (epoksit) ve $-\text{OH}$ (hidroksil) gruplarıdır. Fonksiyonelleştirilmiş CNTs

fonksiyonelleştirilmemiş CNTs'e göre çok daha reaktiftirler. Oksidasyonun derecesi oksidantın doğası ve reaksiyon koşullarına bağlıdır.

Oksitlenen CNTs'in içerdiği fonksiyonel grupları sayesinde CNTs diğer küçük ve büyük moleküllerle etkileşebilir. Ayrıca amitleşme ve esterleşme reaksiyonları sayesinde kısa ve uzun zincirli yapılar CNTs'e bağlanabilmektedir.

1.2.3.b. Karbon nanotüplerin non-kovalent fonksiyonelleştirmesi

Non-kovalent fonksiyonelleştirmede özellikle yüksek molekül ağırlıklı konjuge polimerler CNTs yüzeyine van der Waals etkileşimleriyle sarılırlar. Bu şekilde fonksiyonelleştirme işlemi Şekil 1.9'da temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.9. CNTs yüzeyinin polimerler ile fonksiyonelleştirilmesine ait temsili gösteri

Fonksiyonelleştirilen CNTs bilimsel çalışmalarda destekli ve desteksiz (free-standing) elektrotlar hazırlanırken sıklıkla kullanılan materyaller arasında yerini almıştır. CNTs'in sahip olduğu mekanik özellikler düşünüldüğünde müstakil kâğıt elektrotlar hazırlamak için uygun materyal olabileceği düşünülmektedir.

1.3. Müstakil Kağıt Elektrotların Hazırlanması ve Özellikleri

Yakın zamanda ortaya çıkan kâğıt materyaller, çok tabakalı materyallerin yeni bir türüdür. Karbon ve benzeri materyallerden çeşitli yöntemler kullanılarak hazırlanan kâğıt elektrotlar; esnek ve mekanik olarak gerilme ve basınca dayanıklı olmalarının yanı sıra çeşitli materyaller ile katkılanarak elektriksel özellikleri artırılabilir. Kâğıt materyaller elektrokimyasal çalışmalarda, lityum iyon bataryalarda, biyosensör, amperometrik, transistörler ve kapasitör çalışmaları gibi birçok alanda elektrot olarak kullanılmaktadırlar.

Kâğıt elektrotların en belirgin özellikleri kendi kendilerine bir desteğe ihtiyaç duymadan sabit durabilen (free-standing) materyaller olmalarıdır. Bu elektrotlar, esnek olduklarından *in vivo* çalışmalarda kullanılabilir, istenildiği gibi katlanabilir, istenilen boyutlarda, şekillerde kesilebilir ve iki taraflı elektronik yüzeylerde kullanılabilir olmalarından dolayı destekli elektrotlardan daha üstün özelliklere sahiptirler.

Bilimsel çalışmalarda popülerliği her geçen gün artan kâğıt elektrotlar çeşitli yöntemler kullanılarak hazırlanmaktadır. Bu yöntemlerden en sık kullanılan, vakum filtrasyon yöntemidir. Bu yöntemde vakum sistemine bir membran yerleştirilir ve çözelti haznesine karbon materyali eklenir ve vakum altında süzme işlemi gerçekleşir. Belirli basınçtaki vakum sistemi içerisinde karbon materyalinin düzenli bir şekilde tabaka tabaka organizasyonu gerçekleşir ve böylece düzenli tabakalar oluşturularak kâğıt elektrotlar hazırlanmaktadır (Gao *et al.* 2012).

Vakum filtrasyon yönteminin en çok tercih edilmesinin sebepleri arasında;

- Uygulamasının basit olması,
- Uygulamak için herhangi bir uzmanlık gerektirmemesi,
- Sadece membran ve vakum sistemine ihtiyaç duyulduğu için oldukça ekonomik olması,
- Kâğıt elektrotların oldukça hızlı hazırlanabilmesi,

- Hazırlanan kâğıt materyalin istenilen çözücülerle kolayca yıkanabilmesinden dolayı daha saf materyallerin hazırlanabilmesi sayılabilir.

Kâğıt materyaller hazırlamak için vakum filtrasyon yönteminin yanı sıra farklı yöntemler de kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden, kalıp dökme (mold-casting) metodunda karbon materyali içeren bir çözelti bir kalıba dökülür ve çözücüsü uzaklaşınca kadar bekletilir. Çözücüsü uzaklaştıktan sonra yüzeyden alınarak kâğıt materyal elde edilir (Zan *et al.* 2013). Püskürtme (Nurak *et al.* 2013) veya damlatıp kurutma (Chi *et al.* 2014) yöntemlerinde ise karbon materyali katı destek yüzeye püskürtülür veya damlatılır. Kurutma işleminden sonra yüzeyden alınır. Presleme yöntemiyle kâğıt elektrot hazırlamak için kâğıt yapılacak materyal pres cihazına konur ve presleme işlemi uygulanarak elektrot hazırlanır (Xiang *et al.* 2011). Baskılama (printing) yönteminde ise klasik yazıcının kartuşuna karbon materyali doldurulur ve kâğıt yüzeyine karbon materyali püskürtülür ve kuruduktan sonra kâğıt yüzeyinden hazırlanan materyal alınır (He *et al.* 2015). Bir diğer yöntemde ise destek malzeme olarak farklı bir karbon materyali kullanılarak, kâğıt materyal hazırlanır. Karbon materyali püskürtme, damlatma ya da bekletme gibi yöntemlerle bir karbon kâğıda modifiye edilerek modifiye kâğıt materyaller hazırlanır (Deng *et al.* 2015).

CNTs'in yüksek uzunluk/çap oranları, mükemmel iletkenlikleri, yüksek termal kararlılıkları ve özellikle mekanik olarak dayanıklılığı müstakil kâğıt oluşturmak için uygun özellikleridir (Zhao *et al.* 2015). Son zamanlarda birçok bilim insanı tarafından, CNTs temelli kâğıt elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve farklı amaçlarla kullanımı incelenmektedir. Özellikle CNTs'den oluşan kâğıt elektrotlara çeşitli materyaller katkılanarak, sahip olduğu özelliklerin daha da artırılması ve geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çeşitli materyaller katkılanarak hazırlanan CNTs esaslı kâğıt materyaller özellikle lityum iyon pillerinde anot materyali olarak (Yun *et al.* 2013), biyolojik sensörlerde (Sun *et al.* 2015), kapasitörlerde (Thai *et al.* 2012) ve filtrasyon membranları (Han *et al.* 2015) gibi alanlarda kullanılmaktadırlar. Hazırlanan CNTs esaslı elektrotların elektrokimyasal çalışmalarda kullanımı, özellikle sahip oldukları

yüksek elektriksel iletkenliklerinden dolayı yeni tasarlanan sensörlerde kullanımlarının artması beklenmektedir.

CNTs kağıt elektrotlar ileri seviyede mekaniksel ve elektriksel özelliklere sahip olduklarından nanokompozit yapılarda yer alarak birçok çalışmaya konu olmuştur. Özellikle süperkapasitör çalışmalarında şarj/deşarj kapasiteleri, elektriksel iletkenlikleri, ve dayanıklılık gibi özelliklerini geliştirmek amacıyla da CNTs katkılı nanokompozitleri hazırlanmaktadır.

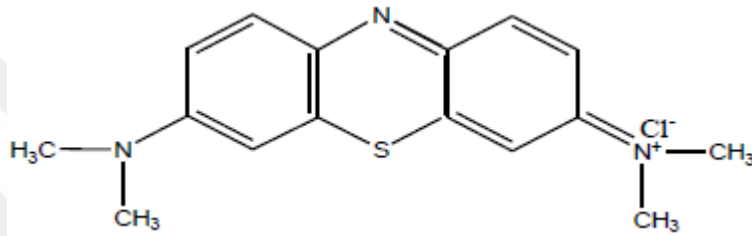
1.4. Nanokompozit Yapılar

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla sayıdaki malzemenin fiziksel ve kimyasal etkileşimler sonucu bir araya gelmesiyle elde edilen materyallerdir. Kompozit malzemeler genelde kendilerini oluşturan malzemelerin özelliklerini taşımamaktadır. Nanokompozit malzemeler ise 1-100 nm aralığında ultra ince inorganik taneciklerden oluşmuş yeni teknolojik malzemelerdir ve kompozitlerin yeni bir sınıfıdır. Diğer bir deyişle nanokompozit malzemeler; aynı veya farklı gruplardaki malzemenin en iyi özelliklerinin, yeni ve tek bir malzemedeki toplanarak, nano seviyede birleştirilmesiyle oluşturulan malzemelerdir. Nanokompozitlerin son yıllarda popüler olmasının sebebi olarak kuantum boyut etkisi, elektronik yapılarının boyuta bağımlı olması ve yüksek yüzey/hacim oranı gösterilebilir.

CNTs'in gösterdikleri mekanik, elektriksel, manyetik, optik ve termal özelliklerinden dolayı polimer yada başka matrislere ilave edilerek çeşitli alanlarda nanokompozit olarak kullanımları mümkündür. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda CNTs temelli kompozit ve hibrit materyallerin sentezi giderek artmıştır. Özellikle boyar maddelerle katkılanarak fonksiyonel hale getirilen materyaller bilim insanları tarafından yoğun bir şekilde araştırılmaktadır.

1.5. Metilen Mavisi

Metilen mavisi (MB) koyu mavi renkte, heterosiklik, dimetil anilinden elde edilen, kationik bir boyar maddedir. MB etanol ve kloroformda kolay çözünen ve suya adsorblanma özelliği olan bir fenotiyazin boyasıdır. 25°C’de sudaki çözünürlüğü 50 g/L olup erime noktası 192°C’dir. Absorpsiyon maksimum dalga boyu değeri 664 nm’dir. Oda sıcaklığında katı halde olup kokusuzdur.



Şekil 1.10. MB molekülünün kimyasal yapısı

MB’nin analitik kimyada redoks indikatörü olarak geniş bir kullanımı vardır. Kolayca yükseltgenen bir boyar maddedir. Yükseltgenmiş hali karakteristik mavi renkte, indirgenmiş rengi ise saydam renktedir. MB genelde kağıt boya, saç boyası, yün ve kumaş boyama gibi alanlarda kullanılmaktadır. Bilimsel çalışmalarda ise boyar madde ya da indikatör olarak kullanılır. Boyar maddelerin adsorplama kapasitesinin yüksek olduğundan yüzey modifikasyonlarında kullanılır.

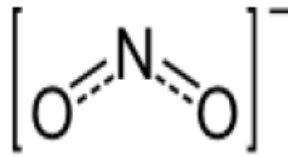
Şekil 1.10’da açık yapısı verilen MB molekülünün kimyasal yapısına bakıldığında tersiyer amin gruplarının ve halkadaki azot ve sülfür atomlarının varlığı dikkate değerdir. Bu grupların varlığı ile bu molekülün polianilin benzeri özellikler sergileyebilecekleri ileri sürülebilir. Polianilin, polipirol, politiyofen gibi makromoleküller, yüksek iletkenliğe sahip olmaları, yüksek redoks dönüşümlülüğü, potansiyel ile hızlı renk dönüşümüne uğrama kabiliyetleri ve atmosfer bileşenlerine dayanıklılıkları ile ilgi odağı olmuşlardır. Günümüz teknolojisinde boyar maddelerin elektropolimerizasyonu ile oluşturulan modifiye elektrotların kullanıldığı cihazların tasarımı giderek artmaktadır.

CNT temelli ve boyar madde katkılı nanokompozitler gelişmiş mekanik, termal ve elektriksel özellikler gösterirler. Süperkapasitör cihazları, ilaç iletim sistemleri, güneş pilleri, transistör cihazları ve biyosensörler gibi nanokompozitlerin uygulama alanlarında CNTs'in üstün özelliklerinden faydalanmak amacıyla CNTs/boyar madde nanokompozit yapıları ve bu yapıların üretimi çoğu araştırmacının odak noktası olmuştur. CNTs'in üstün özellikleriyle boyar maddelerin kendilerine has özellikleri CNTs/boyar madde nanokompozit yapılarda yansıtılmaktadır.

Literatürde yer alan birçok çalışmada farklı yöntem ve materyal kullanılarak kompozit elektrotlar hazırlanmış ve bu elektrotların elektrokatalitik çalışmalarda uygulamaları araştırılmıştır. Bu çalışmaların başında bir çok gıda ürününe koruyucu, renklendirici ve tatlandırıcı olarak ilave edilen kimyasal maddelerin kantitatif olarak belirlenmesinde amperometrik sensör uygulamaları yer almaktadır.

1.6. Nitrit ve Önemi

Nitrit (NO_2^-) bir azot atomuna bağlı iki oksijen atomundan oluşan (Şekil 1.11), antimikrobiyel özelliğe sahip olan ve suda iyi çözünen bir anyondur. NO_2^- , nitratın (NO_3^-) kimyasal veya biyolojik yollarla indirgenmesinden oluşur.



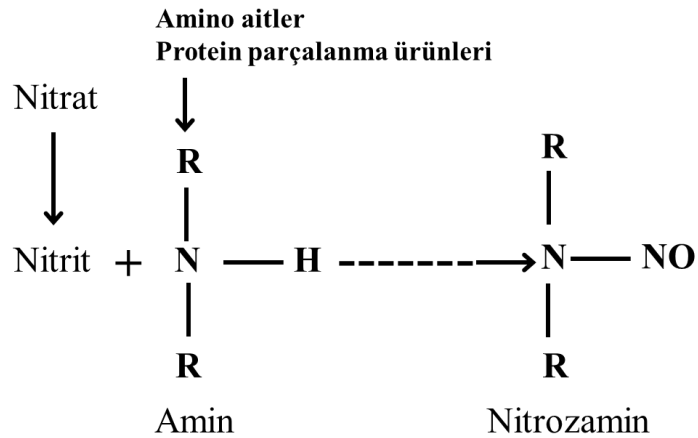
Şekil 1.11. Nitritin kimyasal yapısı

Yapılan çalışmalarda, gıdalara eklenen NO_3^- 'ün bazı mikroorganizmalar tarafından NO_2^- 'ye dönüştürüldüğü tespit edilmiştir. (Cammack *et al.* 1999). Çizelge 1.3'de NO_2^- ve NO_3^- 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.3. NO_2^- ve NO_3^- ün fiziksel ve kimyasal özellikleri

	Asitlik	Çözünürlük	Biyolojik reaktivlik
NO_2^-	Zayıf asit; HNO_2 $\text{pKa}=3,4$	Suda iyi çözünür	Reaktif (Hemoglobindeki Fe^{+2} 'yi Fe^{+3} 'e oksitler veya amin bileşiklerini nitrozolar)
NO_3^-	Kuvvetli asit; HNO_3 $\text{pKa}=-1,3$	Suda iyi çözünür	Reaktif değil

Çeşitli gıda maddelerinde rengin korunmasında, lezzeti arttırmak için, antimikrobiyel ve antioksidatif amaçlı kullanılan NO_2^- ve NO_3^- , gıda maddelerinde bulunan aminler ve diğer azotlu bileşiklerle reaksiyona girerek kanserojen nitrozaminleri meydana getirmektedir (Leszczynska *et al.* 2009). Bu sebeple insan sağlığı açısından risk teşkil etmektedirler. Şekil 1.12’de nitrozaminin oluşum reaksiyonu verilmiştir.

**Şekil 1.12.** Nitrozaminin oluşum reaksiyonu (Hofmann 1979)

NO_2^- ve NO_3^- biyolojik sıvılar, gıda ve çevre örneklerinde geniş bir şekilde bulunmaktadır. Vücuttaki nitrit oksit (NO^-) oluşumu, en önemli yükseltgenme ürünleri olan NO_2^- ve NO_3^- ün konsantrasyonları ölçülerek incelenir. NO^- düşük konsantrasyonlarda merkezi sinir sisteminin çeşitli bölgelerindeki hafıza oluşumu,

denge, koku alma ve uyarı geçişi gibi birçok fonksiyonu destekleyen sinir ileticisi olarak, kan basıncının ayarlanması, kalp atışının düzenlenmesi, solunum, mide ve bağırsak fonksiyonlarının düzenlenmesi gibi vücut içerisinde birçok fizyolojik ve biyolojik işlevlerde rol almaktadır. Ancak aşırı ve kontrolsüz NO^- sentezi hücreler için zararlı olabilmektedir.

NO_2^- ve NO_3^- , doğal sulardaki önemli kirleticilerden olup sulardaki NO_2^- 'nin varlığı kirlenmeyi gösterir ve NO_2^- yüksek miktarlarda organik madde ile bulunursa olumsuz etkisinin artması söz konusudur.

NO_2^- ve NO_3^- tuzları en çok salam, sosis ve sucuk gibi et ürünlerinde raf ömürlerini uzatıcı, renk ve tat vermeleri sebepleriyle kullanılmaktadır. Bu katkı maddelerini et ürünlerinden çıkarılması sanayi açısından imkansız gibi görülmektedir. Fakat tayin edilmeleri oldukça büyük önem arz etmektedir. Yüksek miktarlarda NO_2^- ve NO_3^- vücuda alındığında birçok sağlık problemine yol açmaktadır. Yeni doğan bebeklerin sindirim organları NO_3^- 'ı ve NO_2^- 'ye dönüştürür ve NO_2^- hemoglobin ile reaksiyona girerek oksijenin dokulara taşınmasını engellediği için bebeklerde mavi bebek sendromu olarak bilinen methemoglobinemi meydana gelir. Zararlı etkilerinden dolayı gıda maddelerinde, içme sularında ve yiyeceklerde NO_2^- konsantrasyonunun belirlenmesi oldukça önemlidir.

NO_2^- 'nin belirlenmesi için klasik metot, Griess (1879) tarafından ilk olarak geliştirilmiş olan ve hala kullanılan Griess tahlilidir. Bu yöntem oldukça hassas ve spesifik olmasına rağmen potansiyel yan etkilerinden dolayı, NO_2^- miktarı oldukça fazla olduğunda metot uygulanamaz. NO_2^- 'nin belirlenmesinde kemilüminesans (Lin *et al.* 2011), spektrofotometri (Pourreza *et al.* 2012), iyon kromatografi (Kodamatani *et al.* 2009) ve elektroforez (Wang *et al.* 2012) gibi birçok metot geliştirilmiştir. Bu alternatif metotların tümüne kıyasla oldukça hızlı, ekonomik, basit ve çevre dostu olması gibi birçok avantajlı özelliklere sahip olan elektrokimyasal metotlar (Dağcı *et al.* 2016) oldukça fazla ilgi çekmiştir.

Bu tez çalışmasındaki amacımız NO_2^- 'nin amperometrik dedeksiyonu için esnek, iletken, yüksek elektroaktiviteye sahip müstakil kompozit elektrotların hazırlanmasıdır. Bu doğrultuda kimyasal olarak fonksiyonel hale getirilen CNTs ile MB boyar maddesini etkileştirerek hazırlanan kompozit karışımdan, vakum filtrasyon yöntemiyle CNTs-Ox/MB kompozit kâğıt elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrotlar UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), EDS (Enerji Dağılımlı Spektroskopisi), STM (Taramalı tünelleme mikroskopi), XRD (X-Işınlının Kırınımı Difraksiyonu), Raman spektroskopisi, dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve dört nokta iletkenlik ölçüm teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Daha sonra CNTs-Ox/MB kompozit kâğıt elektrotlar kullanılarak NO_2^- 'nin elektrokatalik özellikleri araştırılmış ve gerek standart labaratuvar çözeltilerinde, gerekse gerçek numunelerde NO_2^- 'nin amperometrik belirlenmesinde kullanım potansiyeli tespit edilmiştir.

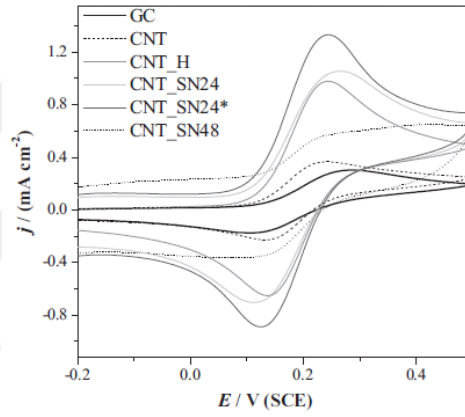
2. KAYNAK ÖZETLERİ

Son yıllarda oldukça fazla ilgi gören kompozit ve hibrit kağıt elektrotların hazırlanması, ileri spektroskopik teknikler kullanılarak karakterizasyonu ve elektrokimyasal sensör ve alan etkili transistör gibi alanlarda kullanılması üzerine pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Teknolojinin gelişimi ile birlikte hafif, ucuz, dayanıklı, esnek ve hem mekanik hem de elektriksel özellikleri iyi olan materyaller geliştirmek için farklı yöntemler araştırılmaktadır. CNTs katkılı kağıt elektrotların oldukça iletken ve esnek olmaları farklı alanlarda kullanılmaları için büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bu kapsamda literatürde yer alan bazı çalışmalar hakkında kısaca bilgi verilecektir.

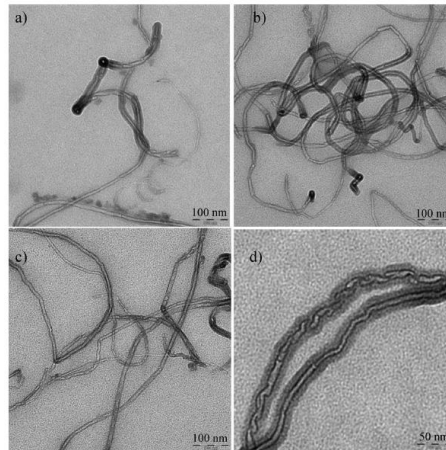
CNTs, oldukça inert yapıdadırlar. Çeşitli uygulamalarda kullanılabilmeleri için ve moleküllerle hidrofilik etkileşim sağlanabilmesi amacıyla fonksiyonelleştirilmeleri gerekmektedir. CNTs'in fonksiyonelleştirilmesi amacıyla yapılan bazı çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

Facialo ve grubu tarafından, MWCNTs fonksiyonel hale getirilmesi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmada 150,0 mg MWCNTs 12,0 mL 3,0 M HNO₃ içerisinde 24 saat ya da 12,0 mL konsantre HNO₃/H₂SO₄ (3:1) karışımı içerisinde 24 ve 48 saat karıştırılmıştır. Elde edilen katı ürünler membran üzerinden filtrelenmiş, destile su ile nötral pH değerine ulaşınca kadar yıkanmış ve filtrat 80°C'de 24 saat kurutulmuştur. Bu şekilde fonksiyonel hale getirilmiş MWCNTs camısı karbon elektrot (GCE) yüzeyine damlatılarak kurutulmuş ve modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Fonksiyonel hale getirilmiş MWCNTs'nin elektrokimyasal özellikleri, 0,1 M KCl içeren 1×10⁻³ M K₄Fe(CN)₆ çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak karşılaştırılmıştır (Şekil 2.1) (Pifferi *et al.* 2014). Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde HNO₃/H₂SO₄ karışımında amorf karbon materyaller uzaklaştırıldıktan sonra 24 saat muamele edilerek hazırlanan MWCNTs'nin yüksek elektrokimyasal aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Bunun sebebinin ise amorf karbon uzaklaştıktan sonra yüzeyin daha kolay okside olmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir (Pifferi *et al.* 2014). Fonksiyonel hale getirilmiş MWCNTs'in morfolojik karakterizasyonları TEM

yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2). TEM görüntüleri incelendiğinde $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ karışımında 48 saat muamele sonrası nanotüp yapılarının bozulduğu daha fazla amorf yapıya doğru gittiği gösterilmiştir. Fonksiyonel hale getirilen MWCNTs ile modifiye edilen elektrotlar ve boş GCE kullanılarak o-toluidinin elektrokatalitik oksidasyonu incelenmiştir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde MWCNTs/GCE kullanıldığında o-toluidinin oksidasyonu için oluşan pik akımının yaklaşık 10 kat arttığı belirlenmiştir. Böylece hazırlanan modifiye elektrotun o-toluidinin amperometrik dedeksiyonu için uygun olduğu belirlenmiştir (Pifferi *et al.* 2014).

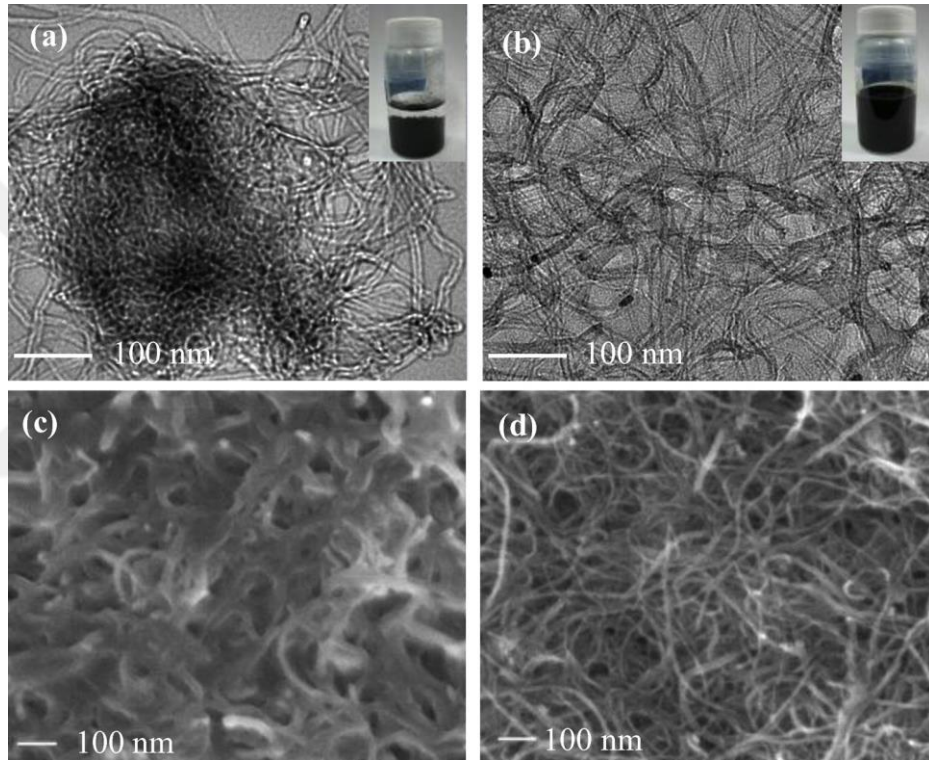


Şekil 2.1. Farklı şekillerde fonksiyonel hale getirilen MWCNTs için 0,1 M KCl ve 1×10^{-3} M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ içeren çözeltide elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar (Pifferi *et al.* 2014)



Şekil 2.2. Fonksiyonel hale gelmemiş (a), HNO_3 ile (b), $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ karışımı ile 24 saat (c) ve 48 saat (d) muamele ile fonksiyonel hale getirilmiş MWCNTs'e ait TEM görüntüleri (Pifferi *et al.* 2014)

Yu ve grubu tarafından, su ve pektin içerisinde MWCNTs'nin homojen dispersiyonları hazırlanmıştır. Pektin ile homojen dispersiyon hazırlamak için %0,5'lik pektin çözeltisi 60°C'ye kadar ısıtılmış ve 1 saat karıştırıldıktan sonra 0,5 g MWCNTs ilave edilerek dispers edilmiştir. Aynı şekilde su içerisinde de MWCNTs dispersiyonu hazırlanmıştır (Shieh *et al.* 2014). Şekil 2.3'de hem su hem de pektin içerisinde hazırlanmış MWCNTs dispersiyonlarına ait TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2.3. Su (a) ve pektin (b) içerisinde dispers edilen MWCNTs'ye ait TEM görüntüleri. İç şekilde hazırlanan dispersiyonlara ait dijital kamera fotoğrafları. (c) Su ve (b) pektin içerisinde dispers edilen ve kağıt üzerine modifiye edilen MWNTs'e ait SEM görüntüleri (Shieh *et al.* 2014)

MWCNTs'nin hidrofobik özelliklerinden dolayı, su içerisinde hazırlanan dispersiyonda MWCNTs arasındaki Brownian hareketleri ve van der Waals etkileşimlerinden dolayı aglomerasyonların olduğu Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Şekil 2.3.a'daki iç şekilde ise sonikasyon işleminden 2 saat sonra çökmenin meydana geldiği gösterilmiştir. Diğer taraftan pektin çözeltisi kullanılarak hazırlanan dispersiyonda ise, pektin MWCNTs yüzeyine adsorbe olduğu için, MWCNTs arasındaki van der Waals etkileşimlerinin

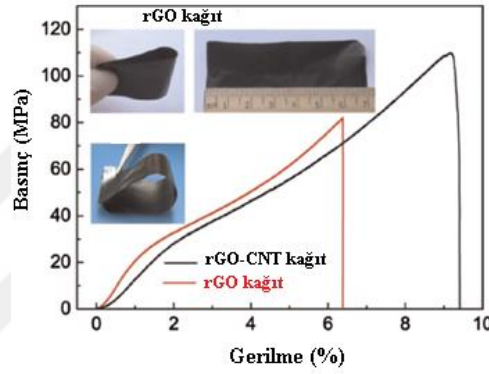
azaldığı ve daha dispers bir yapının oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 2.3.b). Ayrıca bu dispersiyonun oda sıcaklığında 2 ay sonunda bile stabil olduğu Şekil 2.3.b’de iç şekil olarak gösterilmiştir. Su içinde hazırlanan dispersiyonda aglomerasyonlardan dolayı MCNTs’in boyutlarının 28-67 nm arasında değiştiği, buna karşılık pektin ile hazırlanan dispersiyonda ise daha iyi bir dağılım oluştuğu için nanotüp boyutlarının 14-28 nm arasında olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan dispersiyonlar yüzeye modifiye edildikten sonra alınmış SEM görüntüleri (Şekil 2.3.c,d) incelendiğinde ise su ile hazırlanan dispersiyonda MWCNTs için iyi bir dispersiyon söz konusu olmadığından boyutlarının pektin içerisinde hazırlanan MWCNTs’e göre daha büyük olduğu belirlenmiştir ve bu sonuçlar TEM ile elde edilen verileri desteklemiştir (Shieh *et al.* 2014).

CNTs’in eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri ile nanokompozit sentezi, mikroelettriksel cihazların üretimi, lityum iyon pilleri, güneş pilleri, transistörler, kataliz gibi uygulamaların yanı sıra, biyosensörler ve biyoelektronikler gibi uygulamalarında mevcut teknolojinin yerini almaya aday materyal olarak gösterilmektedir. CNTs’in çeşitli materyallerle katkılanarak kağıt elektrotların hazırlanması ve elektrot olarak kullanılması üzerine literatürde yer alan bazı çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

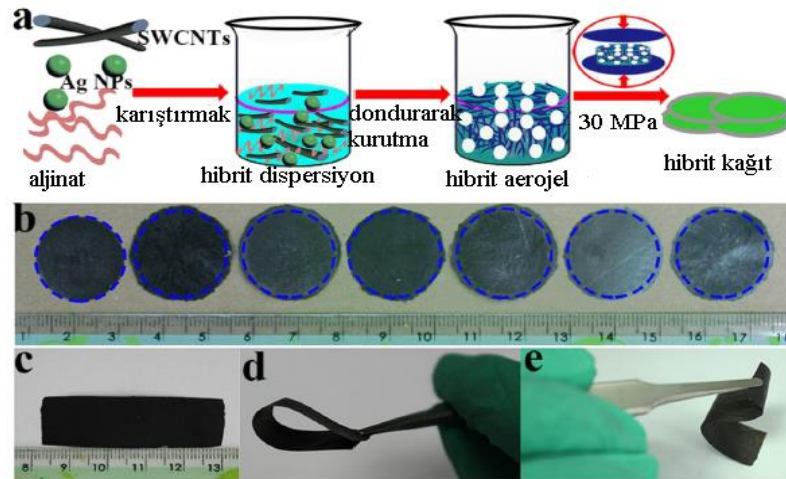
Zhou ve grubu tarafından Pt nanopartiküller/grafen-CNTs hibrit kağıt elektrot hazırlanarak hidrojen peroksitin elektrokimyasal tayinde kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda grafen-CNTs hibrit kağıdı püskürtme yoluyla hazırlanmış ve HI kullanılarak kimyasal indirgeme ile rGO-CNTs kağıt elektrotla dönüştürülmüştür. Pt nanopartikülleri; rGO-CNTs kağıt elektrotta depozit (20 mA’de 300 s) edilerek Pt/grafen-CNTs kağıt elektrot hazırlanmıştır. Çalışmada karşılaştırma yapmak için Pt/rGO kağıt elektrot benzer şekilde hazırlanmıştır. Elde edilen Pt/grafen-CNTs kağıt elektrotun başta esneklik olmak üzere, yüksek elektrokimyasal aktif yüzey alanı, mükemmel elektrokatalitik aktivitesi ve yüksek stabilitesi gibi kağıt elektrotların arzu edilen özelliklerini göstermekte olduğu belirtilmiştir. Pt/grafen-CNTs kağıt elektrot enzimatik olmayan H_2O_2 tespiti için kullanıldığında, yüksek hassasiyet, seçicilik ve

tekrarlanabilirlik gibi olağanüstü algılama performansı sergilediği sonucuna varılmıştır (Sun *et al.* 2015).

Şekil 2.4 incelendiğinde rGO-CNTs kağıt elektrotun $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$ hafif ve mükemmel mekanik esneklik sergilediği belirtilmiştir. rGO-CNTs kağıt elektrotun çekme mukavemetinin 109,6 MPa olduğu ve saf rGO kağıda göre çekme mukavemetinin %9,21 daha üstün olduğu rapor edilmiştir.



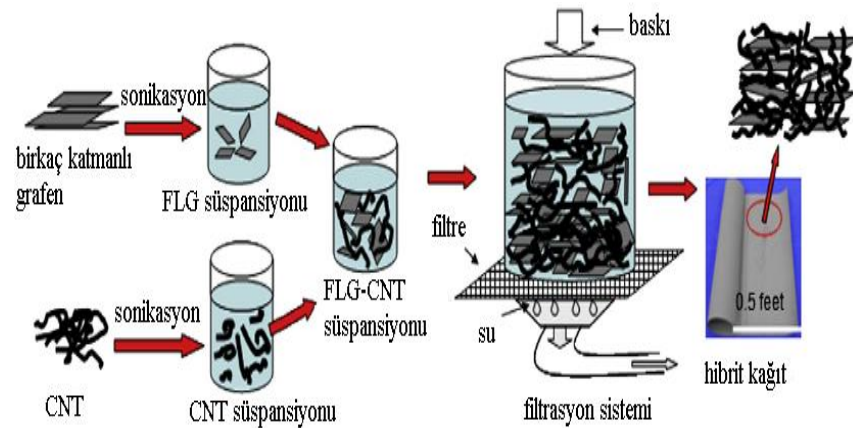
Şekil 2.4. rGO-CNTs kağıt ve rGO kağıdın gerilme-uzama eğrileri ve rGO-CNTs kağıt ve rGO kağıdın dijital fotoğrafları (Sun *et al.* 2015)



Şekil 2.5. (a) SWCNTs/AgNPs/alginat hibrit kağıt imalatının şematik gösterimi; (b) çeşitli SWCNTs tabanlı hibrit kağıtların dijital fotoğrafları soldan sağa; SWCNTs/alginat, SWCNTs/GO/alginat, SWCNTs/AgNPs/alginat, SWCNTs/CuNPs/alginat, SWCNTs/CuNWs/alginat, SWCNTs/ZnONPs/alginat, SWCNTs/SiC/alginat; (c-e) çeşitli mekanik deformasyon altında SWCNTs/AgNPs/alginat hibrit kağıdın dijital fotoğrafları (Zhao *et al.* 2015)

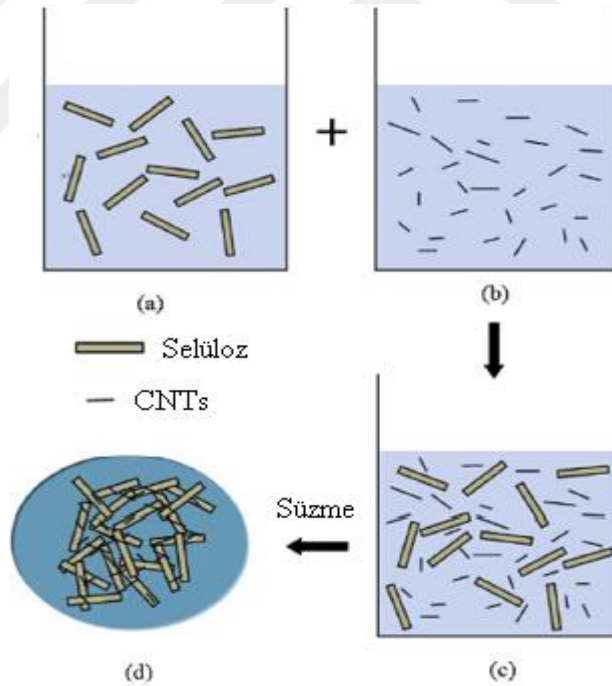
Sun ve grubu tarafından SWCNTs, gümüş nanopartiküller (AgNPs) ve aljinat belirli miktarlarda katkılanarak hibrit kağıt elektrot hazırlanmıştır. SWCNTs/AgNPs/aljinat hibrit kağıt elektrot hazırlanırken presleme tekniği kullanılmıştır. Elektrotu hazırlamak için SWCNTs Hummers metoduyla fonksiyonelleştirilmiştir. 2,5 mL fonksiyonelleştirilen SWCNTs sulu çözeltisi ($6,0 \text{ mg mL}^{-1}$), 10,0 mg AgNPs ve 0,5 mL aljinat sulu çözeltisi ($20,0 \text{ mg mL}^{-1}$) 20 dakika boyunca 10.000 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra bir kalıp içine aktararak 10 saat boyunca -40°C 'de dondurulmuş ve hibrit aerogeli elde etmek üzere 48 saat vakum altında dondurularak kurutulmuştur. Aerojellere 30 dakika boyunca 30 MPa baskı uygulanarak kağıt elektrot elde edildiği gösterilmiştir (Şekil 2.5.a) (Zhao *et al.* 2015).

Gou ve grubu tarafından birkaç katmanlı grafen (FLG)/MWCNT hibrit kağıdının elektriksel iletkenliği araştırılmıştır. Bunun için kağıda farklı oranlarda FLG ve MWCNT katkılanmıştır. FLG, 30 dakika boyunca su içinde dispers edilmiş ve üzerine yüzey aktif madde olan poli (sodyum 4-sitiren) çözeltisi eklenerek 30 dakika karıştırılmıştır. MWCNT ise su içinde dispers edilip üzerine yüzey aktif madde olan Triton-X100 eklenerek aynı koşul altında 1 dakikada süspansiyon haline getirilmiştir. Hazırlanan dispersiyonlar karıştırılarak elde edilen FLG/MWCNT süspansiyonu, 30 dakika sonike edilip daha sonra $0,4 \mu\text{m}$ hidrofilik polikarbonat membrandan süzülerek hibrit kağıt hazırlanmıştır. Filtreleme işleminden sonra kağıt 2 saat boyunca 120°C de kurutulmuştur (Şekil 2.6) (Tang *et al.* 2010).



Şekil 2.6. FLG/MWCNTs hibrit kağıdının hazırlanma prosedürü (Tang *et al.* 2010)

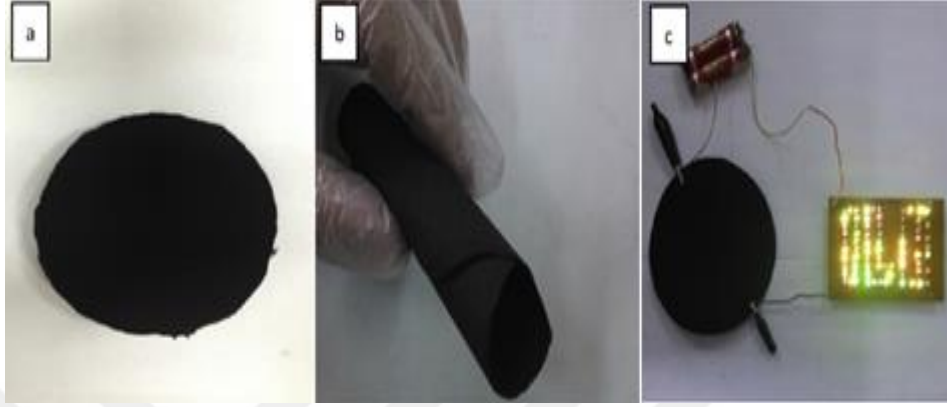
Sun ve grubu tarafından CNTs/selüloz kompozit esnek kağıt elektrot hazırlanmıştır. Matris olarak kullanılan selüloz fiberin aynı zamanda CNTs'in iletkenliğini arttırdığı belirtilmiştir. CNTs-selüloz kompozit kağıt yapımı için CNTs CVD ile sentezlenmiştir. Sentezlenen CNTs'in saflığı termogravimetrik analiz (TGA) ile test edilmiş ve karakterizasyonu için SEM, TEM, XRD ve Raman spektrumu gibi teknikler kullanılmıştır. Sentezlenen CNTs tozu su içerisinde 2 saat dispers edilmiştir. Elde edilen dispersiyona bir yüzey aktif madde olan SDS (sodyum dodesil sülfat, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) ilave edilmiş ve 2 saat daha dispers edilmiştir. Yumuşak kereste parçaları 3 saat boyunca yüksek hızlı karıştırılarak selüloz hazırlanmıştır. Daha sonra CNTs dispersiyonu ile selüloz 3 saat boyunca yüksek hızda karıştırılmıştır. Elde edilen dispersiyon vakum filtrasyonu ile süzildükten sonra CNTs-selüloz kağıt elde edilmiştir (Şekil 2.7) (Pang *et al.* 2015).



Şekil 2.7. CNTs-selüloz kağıt oluşumuna ait şematik gösterim (Pang *et al.* 2015)

Şekil 2.8 incelendiğinde hazırlanan CNT/selüloz kompozit kağıdın oldukça homojen ve stabil olduğu gösterilmiştir. Şekil 2.8.b'de kompozit kağıdın esnekliğinin neredeyse ham kağıdın esnekliği ile aynı olduğu sonucuna varılmıştır. Kompozit kağıdın yüksek

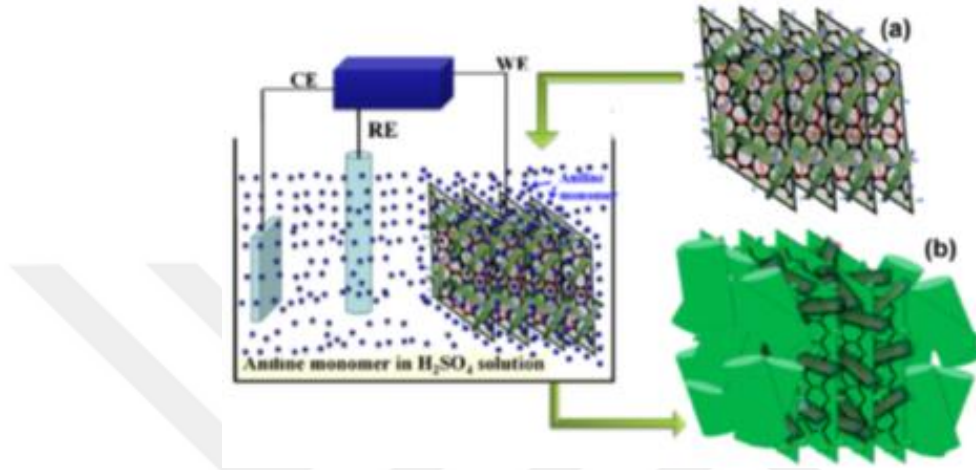
elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu göstermek için kompozit kağıt iletken tel olarak kullanılmış ve LED ışığının yandığı Şekil 2.8.c’de gösterilmiştir (Pang *et al.* 2015).



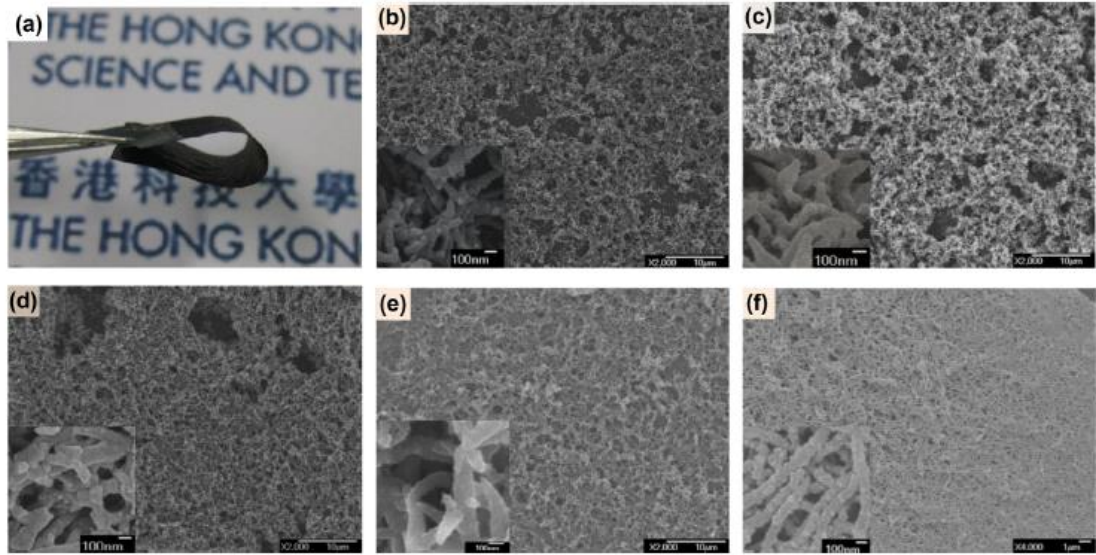
Şekil 2.8. CNTs/selüloz kompozit kağıda ait dijital kamera fotoğrafı (a), CNTs/selüloz kompozit kağıdının esneklik durumu (b), CNTs/selüloz kompozit kağıt iletken tel olarak kullanımı (c) (Pang *et al.* 2015)

Kim ve grubu tarafından müstakil indirgenmiş grafen oksit (rGO)/CNTs kağıt üzerinde elektrotepozisyon yöntemi kullanılarak polianilin (PANI) tabakaları oluşturulmuştur. Hummers yöntemi kullanılarak sentezlenen GO’nun $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ konsantrasyona sahip 16,0 mL dispersiyonu ile CVD tekniği kullanılarak hazırlanan 2,0 mg CNTs içeren 84,0 mL sulu dispersiyon karıştırılmıştır. GO/CNTs hibrit karışım 10 dakika sonike edilerek GO’nun ampifilik yapısından ve GO ve CNTs arasındaki π - π etkileşmelerinden dolayı yüksek stabiliteye sahip dispersiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan hibrit karışım membran üzerinden filtre edilerek GO/CNTs kağıt hazırlanmıştır. GO’yu indirgemek için 220°C ’de 30 dakika tavlama işlemi uygulanmıştır. Böylece iletkenliği yüksek rGO/CNTs kağıtlar hazırlanmıştır. Kağıt elektrot yüzeyine PANI’yi modifiye etmek için elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır. Hazırlanan kağıt elektrot 0,03 M anilin monomeri içeren 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde çalışma elektrotu olarak kullanılarak 750 mV (Hg/HgSO_4 ’e karşı) sabit potansiyel uygulanarak elektropolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneysel prosedüre ait temsili gösterim Şekil 2.9’de verilmiştir. rGO/CNTs/PANI elektrotun müstakil ve oldukça esnek olduğu Şekil 2.10.a’da gösterilmiştir. rGO/CNTs/PANI elektrotun yüzey karakterizasyonu SEM tekniği kullanılarak incelenmiştir. Şekil 2.10’da farklı depozisyon zamanları ile hazırlanan

filmlere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, PANI nanopartiküllerinin boyutlarının elektrodpozisyon zamanına bağlı olarak kısa nanoçubuk yapısından, uzun nanofiber yapısına değiştiği gösterilmiştir (Huang *et al.* 2013).



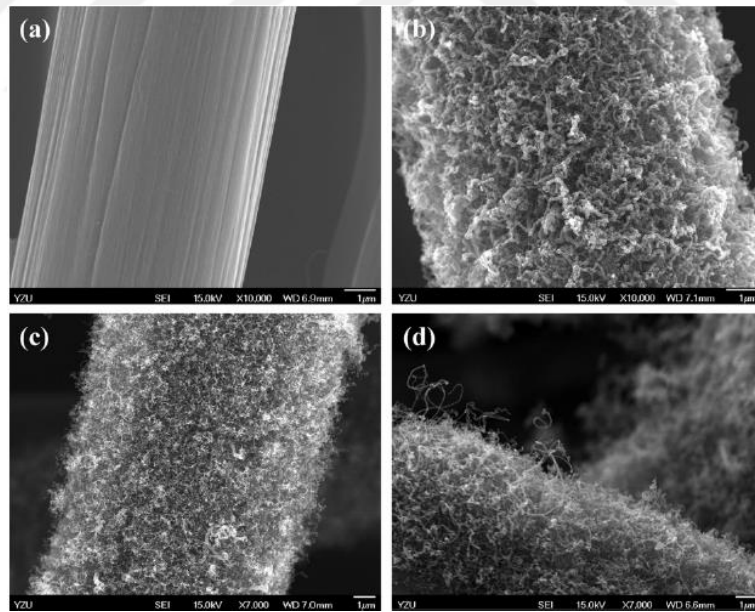
Şekil 2.9. Elektropolimerizasyon prosesinin temsili gösterimi (Huang *et al.* 2013)



Şekil 2.10. Esnek rGO/CNTs/PANI kağıda ait dijital kamera fotoğrafı (a). rGO/CNTs/PANI kompozit kağıdın 600 s (b), 900 s (c), 1200 s (d), 1500 s (e) ve 1800 s (f) elektrodpozisyon sonrası yüzey SEM görüntüleri (Huang *et al.* 2013)

Hsieh ve grubu tarafından CNTs/karbon kağıdı (CP) kompozit elektrot hazırlanarak elektrotun yüzeyi oksitlendirilmiştir. Kompozitte O/C atomik oranının oksijen içeriğini

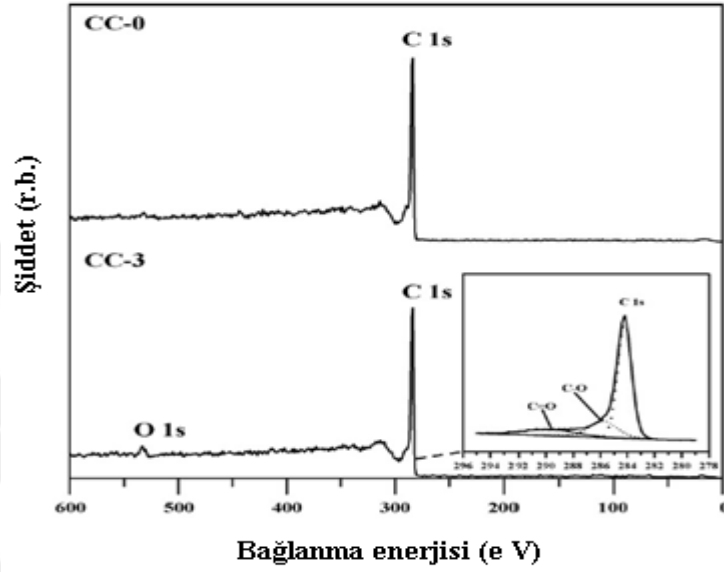
-C=O ve -C-O grupların oluşumuyla arttırıldığı ifade edilmektedir. CNTs/CP kompoziti hazırlamak için 2 cm x 1 cm boyutlara sahip CP'nin kimyasal oksidasyonu 0,1 N HNO₃ içerisinde 90°C'de gerçekleştirilmiştir. Kimyasal oksidasyonla CP yüzeyine karbonil, karboksil ve hidroksil grupları bağlanmıştır. Okside edilen CP daha sonra oda sıcaklığında 0,5 M Ni(NO₃)₂ ile doyurulmuştur. Bundan sonra, CP yüzeyinde metalik Ni ve diğer nikel oksit birikimi için bir termal indirgeme işlemi H₂ atmosferi altında 350°C'de gerçekleştirilmiştir. CVD tekniğiyle Ar: H₂: C₂H₂ = 94:1:5 (v/v/v) gazlarını ihtiva eden atmosfer altında CP-Ni yüzeyine CNTs kaplanmıştır. Buhar büyüme süreci 900°C'de 1 saat dikey fırın içinden gerçekleştirilerek CNTs/CP kompozitler elde edilmiştir. Elde edilen, kompozit kağıda 200°C'de termal işlem uygulanarak elektrot yüzeyine oksijenli fonksiyonel gruplarının bağlanması sağlanmıştır. Termal işleme maruz bırakılmayan elektrot CC-0, 1 saat maruz bırakılan CC-1, 2 saat maruz bırakılan CC-2 ve 3 saat maruz bırakılan CC-3 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 2.11. CP (a), CNTs/CP kompozitlerin farklı oksidasyon seviyeleri için (b) CC-0, (c) CC-1 ve (d) CC-3 elde edilen FE-SEM görüntüleri (Hsieh *et al.* 2010)

Kompozit yapılara ait FE-SEM görüntüleri Şekil 2.11'da verilmiştir. Görüntülerde pürüzsüz bir yüzeye sahip CP'nin her bir karbon lifinin (Şekil 2.11.a) CVD tekniği ile muamele edildikten sonra değiştiği görülmektedir (Şekil 2.11.b). Şekil 2.11.c ve Şekil

2.11.d’de sırasıyla 1 ve 3 saat farklı oksidasyon süreleri sonucu hazırlanan CNTs/CP kompozitler için FE-SEM görüntüleri verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde oksidasyon düzeyinin nanotüp şeklini etkilediği gösterilmiştir. Çalışmada başarılı bir şekilde CNTs’in elektrokimyasal oksidasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.12. Farklı oksidasyon düzeyleri ile hazırlanan CNTs/CP kompozitlerin XPS spektrumları: (a) CC-0 ve (b) CC-3 örnekleri. İçteki grafikte C 1s pikine ait XPS spektrumu gösterilmiştir (Hsieh *et al.* 2010)

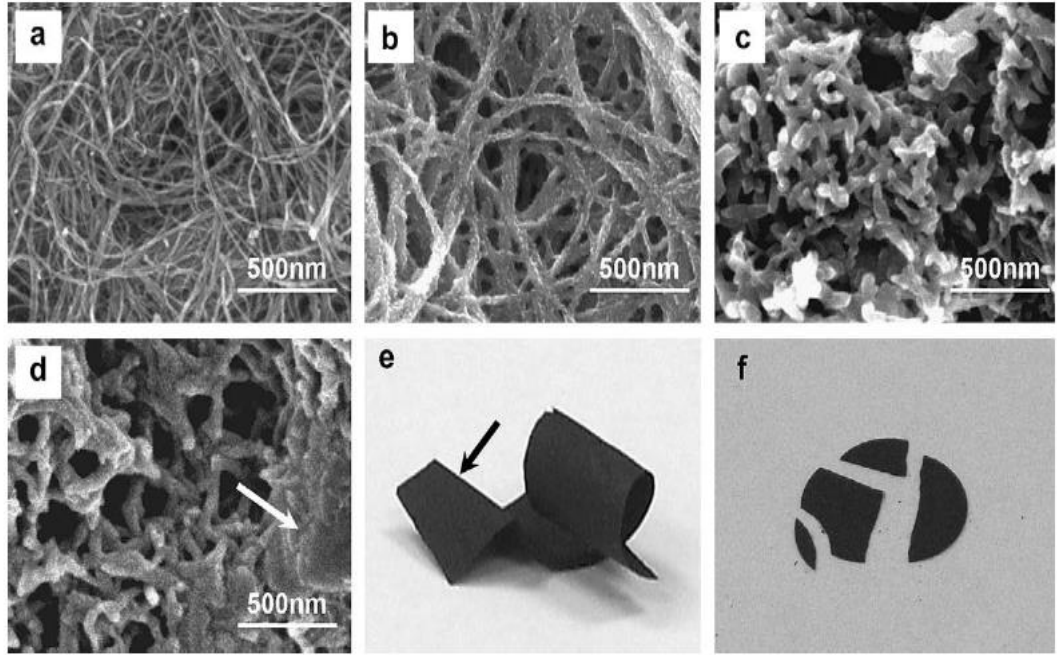
CNTs/CP kompozitindeki oksijen bileşimini analiz etmek için XPS spektrumu kullanılmıştır (Şekil 2.12). C 1s piki 284,6 eV ve O 1s piki 533,5 eV görülmektedir. C 1s piki açıldığında çeşitli karbon temelli fonksiyonel gruplar içerdiği rapor edilmiştir. Bu fonksiyonel grupların bağlanma enerji pikleri -C-O için 286,7 eV, -C=O için 288,4 eV olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 2.1. Farklı oksidasyon seviyelerinde hazırlanan CNTs/CP kompozit elektrotların O/C oranları, oksijenli fonksiyonel grupları ve % dağılımları gösterilmiştir (Hsieh *et al.* 2010)

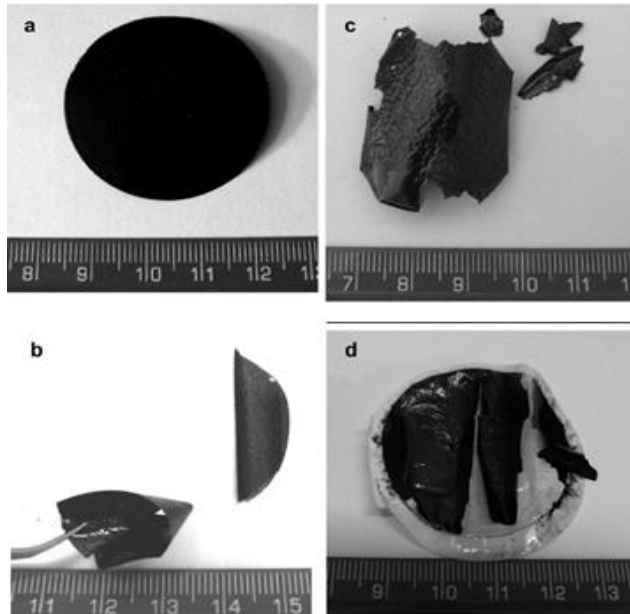
Karbon numunesi	O/C oranı	C-O (%)	C=O (%)
CC	0,06	-	-
CC-1	1,70	61,5	38,5
CC-2	2,09	60,4	39,6
CC-3	2,68	62,7	37,3

Çizelge 2.1’de farklı oksidasyon seviyeleri olan CNTs/CP kompozit elektrotların O/C oranları, oksijenli fonksiyonel grupları ve % dağılımları verilmiştir. Çizelge incelendiğinde oksidasyon süresinin artışına bağlı olarak oksijen içeriğinin arttığı görülmektedir ve CNTs yüzeyinde kimyasal olarak -C=O ve -C-O olmak üzere iki tip yüzey oksit gruplarının varlığı gösterilmiştir (Hsieh *et al.* 2010).

Liu ve grubu tarafından esnek CNTs/PANI kağıt benzeri filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin elektrokimyasal özelliklerinden dolayı, enerji depolama aygıt elemanı olarak kullanımı araştırılmıştır. Elektrotu hazırlamak için öncelikle etanol içerisinde dispers edilen MWCNTs, gözenekli membrandan filtre edilmiş ve ince CNTs filmi hazırlanmıştır. Hazırlanan film atmosfer koşullarında kuruduktan sonra membran yüzeyinden kolayca alınmıştır. Daha sonra anilin (An) monomerleri CNTs üzerine polimerize edilmiştir. Bunun için CNTs 0,2 M An çözeltisine ilave edilmiştir. Eşit hacimde 0,2 M amonyum persülfat (APS) çözücüsü CNTs ve An içeren karışım üzerine damla damla ilave edilmiştir. Karışım, 12 saat 80°C’de bekletilmiş ve bu şekilde PANI kaplı CNTs (CNTs/PANI) kompoziti elde edilmiştir. Karakterizasyon için kullanılan SEM görüntüleri Şekil 2.13’de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde CNTs, CNTs/PANI ve PANI partikülleri için por çapları sırasıyla 15-30 nm, 60-90 nm ve 50-100 nm olduğu belirtilmiştir. CNTs/PANI kompozitinde por çaplarının büyümesinden PANI’nin CNTs yüzeyini katkılандığını belirtilmiştir (Meng *et al.* 2009).



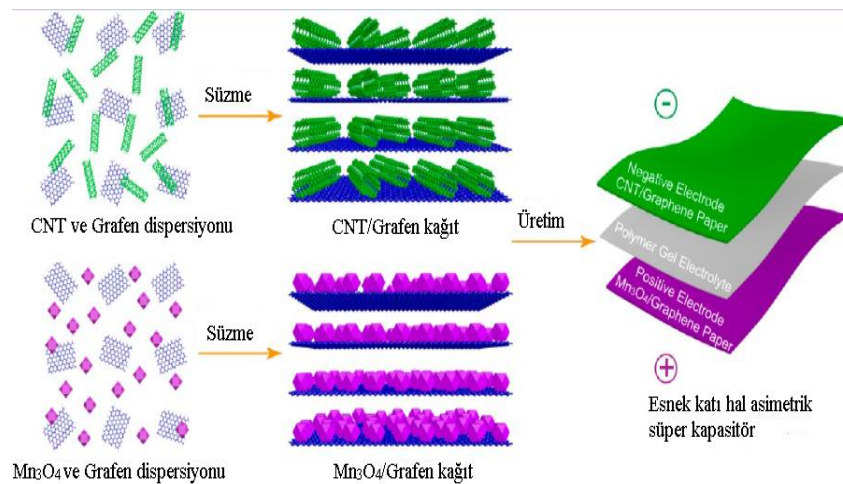
Şekil 2.13. (a) CNTs, (b) CNTs/PANI, (c) CNTP/PANI ve (d) bozulmamış PANI yapılarına ait SEM görüntüleri. (e) ve (f) sırayla esnek CNTs/PANI kompozit ve kırılğan CNTP/PANI kağıtlarının dijital kamera fotoğrafları (Meng *et al.* 2009)



Şekil 2.14. CNTs'e farklı oranlarda Mo/Co katkılanarak hazırlanan elektrotların dijital kamera görüntüleri (a) boş CNTs ve (b) 1,5, (c) 2,0 (d) 3,0 (Li *et al.* 2012)

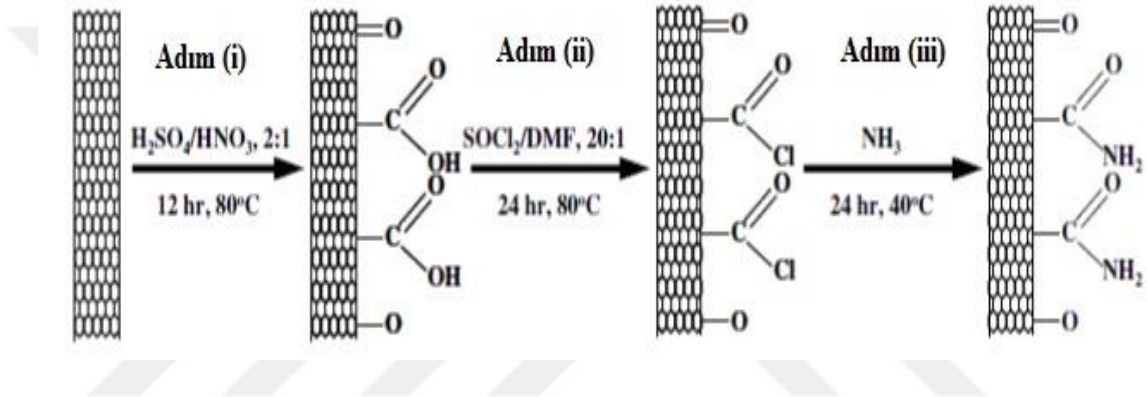
Li ve grubu tarafından katalizör bileşiminin verim üzerinde etkisini araştırmak amacıyla, MWCNTs üzerinde farklı etkileri olan Mo ve Co katalizörleri farklı ağırlık oranlarında katkılanarak müstakil kağıt elektrotlar hazırlanmıştır. Mo/Co oranı 0 ile 3 arasında değiştirilerek hazırlanan elektrotların dijital kamera görüntüleri Şekil 2.14'de gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde CNTs'e Mo/Co oranı 1,5 olacak şekilde katkılanarak hazırlanan müstakil kağıt elektrotun çapının 3,7 cm'ye sahip olduğu ve oldukça esnek olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.14.a, b). Buna karşılık, CNTs'e Mo/Co oranı 2 ve 3 olacak şekilde katkılanarak hazırlanan kağıt elektrotların oldukça kırılkan olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.14.c, d) (Li *et al.* 2012).

Gerçekleştirilen birçok çalışmada, süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılmak üzere kompozit elektrotların hazırlanması ve modifikasyonları araştırılmıştır. Bu tarz çalışmalardan biri de Duan ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Hummers yöntemi ile sentezlenmiş ve termal olarak indirgenmiş rGO ile fonksiyonel hale getirilmiş CNTs ve MnO_2 naopartikülleri karıştırılarak iki farklı kompozit çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiler vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak süzölmüş ve kompozit kağıt elektrotlar hazırlanmıştır (Şekil 2.15). CNTs katkılı kağıt elektrot süper kapasitörde (-) elektrot, MnO_2 katkılı elektrot ise (+) elektrot olarak kullanılmış ve kapasitör özellikleri incelenmiştir. Her iki elektrotun da oldukça esnek ve yüksek iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir (Gao *et al.* 2012).



Şekil 2.15. Esnek asimetrik süper kapasitör hazırlamak için desteksiz CNTs/Grafen kağıt ve Mn_3O_4 /Grafen kağıt elektrotların hazırlanmasına ait temsili gösterim (Gao *et al.* 2012)

Hsieh ve grubu tarafından CP üzerine tutturulmuş, kimyasal oksidasyon, açıl klorizasyon ve amidasyon yöntemleri kullanılarak fonksiyonel hale getirilen CNTs ile hazırlanan elektrotun kapasitans özellikleri incelenmiştir. CP yüzeyi HNO_3 kullanılarak 90°C 'de okside edildikten sonra, Ni^{+2} iyonları oksit siteleri üzerine adsorbe edilmiştir ve 350°C 'de H_2 atmosferinde termal indirgeme prosedürü kullanılarak yüzeyin metalik Ni ile kaplanması sağlanmıştır. Ni ile modifiye edilen CP yüzeyinde CVD tekniği kullanılarak CNTs sentezlenmiştir (Hsieh *et al.* 2010).



Şekil 2.16. Amidasyon işlemi için temsili gösterim (Hsieh *et al.* 2010)

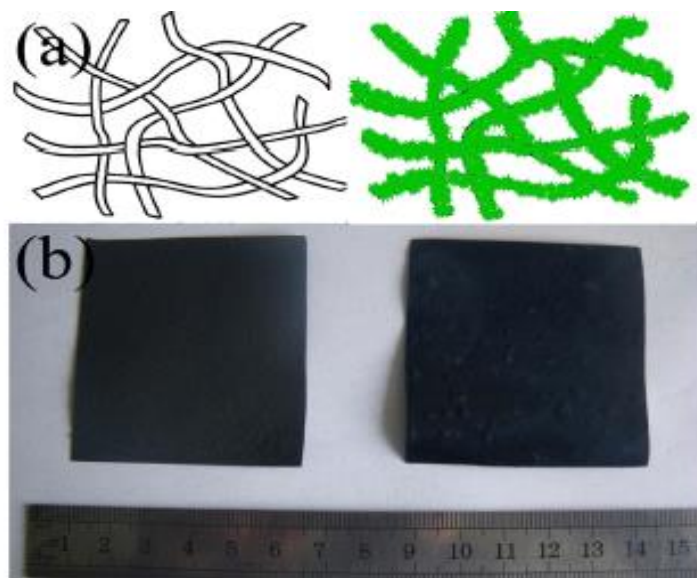
Çizelge 2.2. CNTs/CP hibritinin kimyasal kompozisyonunu ve fonksiyonel grup dağılımını gösteren tablo (Hsieh *et al.* 2010)

Karbon Tipi	Atomik oran		Fonksiyonel grup dağılımı (%)				
	N/C (%)	O/C (%)	C-N	C-C	C-O	C=O	O-C=O
CP	-	5,8	-	70,8	10,4	8,5	10,3
CP-CNT	-	8,1	-	73,8	8,6	10,1	7,5
CP-CNT-O	-	20,9	-	43,8	24,7	22,1	9,4
CP-CNT-N	1,7	10,0	11,7	40,6	19,2	13,2	9,3

Yüzeyde oluşturulan CNTs amidasyon prosesi uygulanarak fonksiyonel hale getirilmiştir. İlk basamakta CNTs/CP örneği %98 H_2SO_4 +%70 HNO_3 (2:1 v/v) karışımında 80°C 'de 2 saat muamele edilmiş ve yüzeyde karboksil, karbonil ve

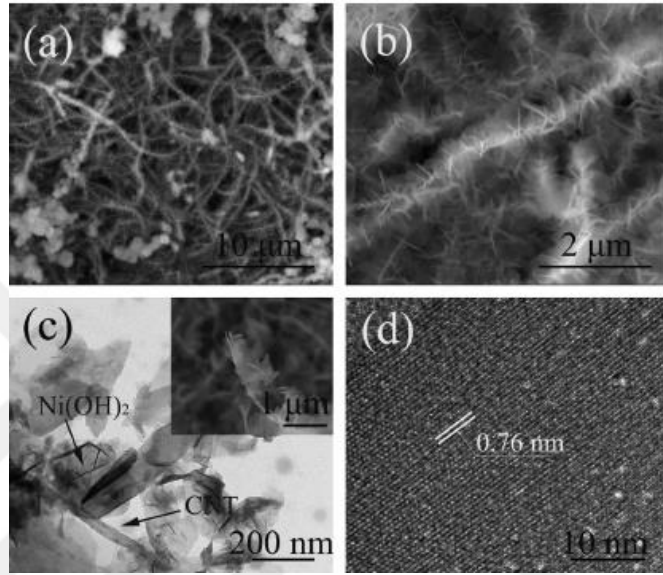
hidroksil gruplarının oluşması sağlanmıştır. 2. Basamakta okside edilmiş CNTs 20:1 oranındaki tiyonil klorit ve N,N-dimetil formamid (DMF) karışımında 80°C’de 24 saat muamele edilmiş ve karboksil gruplarının yerinde açıl klorürlerin oluşması sağlanmıştır. 3. Basamakta ise açıl klorürlen CNTs 1,0 M NH₃ çözeltisinde 80°C’de 24 saat reaksiyon sonrası, CNTs’in içi kısımlarında amin gruplarının oluştuğu belirlenmiştir (Hsieh *et al.* 2010). Gerçekleştirilen deneysel prosedür Şekil 2.16. gösterilmiştir. Deneysel prosedür sonrası XPS spektrumları kullanılarak belirlenen atomik oranlar ve fonksiyonel grupların dağılımları Çizelge 2.2’de sunulmuştur.

Chen ve grubu tarafından CNTs kağıt temelli CNT/ α -Ni(OH)₂ kompozit kağıtlar hazırlamak için kimyasal banyo depozisyon (CBD) metodu kullanılmıştır. Hazırlanan kağıt elektrotun elektrokimyasal kapasitans özelliği incelenmiştir. Saf CNTs kağıt elektrot hazırlamak için MWCNTs vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Nikel sülfat (NiSO₄), potasyum persülfat (K₂S₂O₈) ve amonyak solüsyonu CBD hazırlamak için deiyonize su içinde çözölmüştür. Saf CNT kağıt CBD için hazırlanan solüsyona daldırılmış ve 24 saat bekletilmiştir. Sonra CNTs kağıt deiyonize su ve etanol ile temizlenmiştir. Hazırlanan kompozit kağıt 100°C’de kurutulmuştur.



Şekil 2.17. (a) Saf CNTs kağıda ve kompozit kağıda ait yapısal krokiler ve (b) saf CNTs kağıt (solda) ve kompozit kağıda (sağda) ait dijital kamera fotoğrafları (Wang *et al.* 2014)

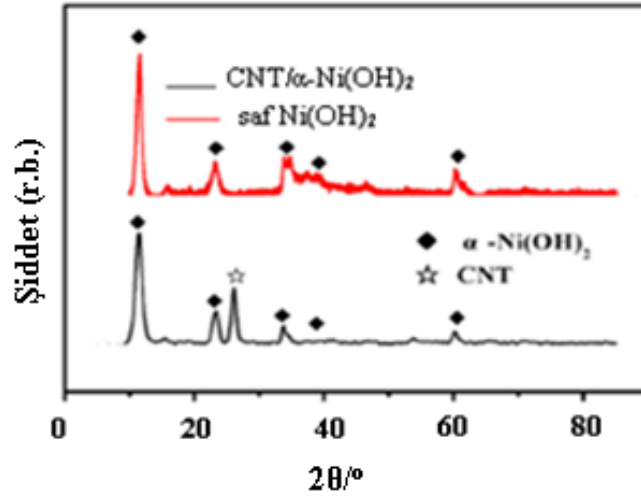
Şekil 2.17’de saf CNTs kağıda ve kompozit kağıda ait dijital kamera görüntüleri sunulmuştur. Görüntüler incelendiğinde saf CNTs kağıdın ve kompozit kağıdın birbirinden farklı olduğu açıkça gösterilmiştir ve bu da CNTs yapısına $\text{Ni}(\text{OH})_2$ depozit edildiğini göstermektedir.



Şekil 2.18. (a, b) CNTs/ α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanokompozit kağıdın SEM görüntüleri, (c, d) CNTs/ α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanokompozit kağıdın TEM görüntüleri; (c) içteki şekilde bireysel CNT üzerine düşey biriktirilen α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nano yapıların HR-SEM görüntüsü (Wang *et al.* 2014)

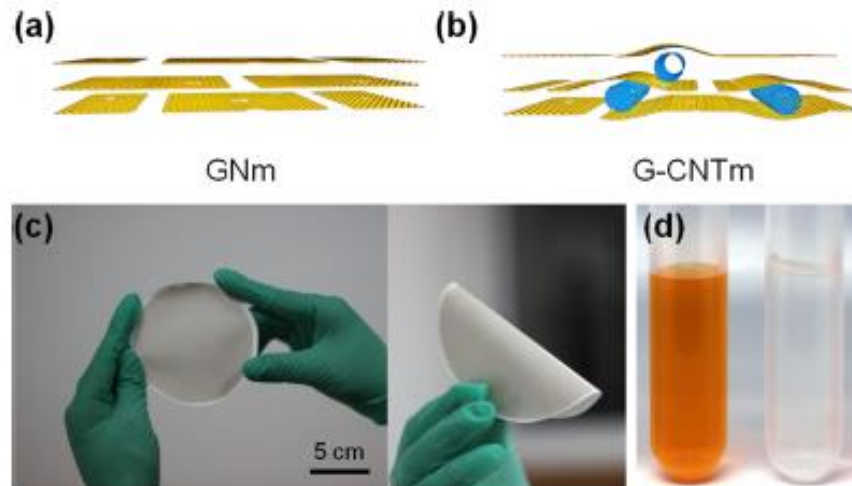
Karakterizasyon için elde edilen SEM ve TEM görüntüleri Şekil 2.18’de gösterilmiştir. Şekil 2.18.a ve Şekil 2.18.b’de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanotabakalar ile birlikte CNTs’in ağ örgüsü görülmektedir. Şekil 2.18.c’de görüldüğü gibi $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanotabakalar CNTs üzerinde dikey olarak büyütülmüş ve nanotabakaların CNTs’den farklı olduğu gösterilmiştir. Şekil 2.18.c içindeki HR-SEM görüntüsü de yüzeyde CNTs ve $\text{Ni}(\text{OH})_2$ yapılarının farklı olduğunu göstermektedir. Şekil 2.18.d’de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanotabakaların kristal yapısı gösterilmiştir. α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kafes düzlem aralığının 0,76 nm olduğu hesaplanmıştır. Kafes düzlem aralığının genişliğinin kapasitif etkileşimde önemli olduğu belirtilmiştir.

α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ toz yapısı ve CNTs/ α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kompozit kağıda ait XRD spektrumları Şekil 2.19’de gösterilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pikleri ile CNTs/ α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ yapıları arasında çok büyük fark olmadığı görülmektedir (Wang *et al.* 2014)



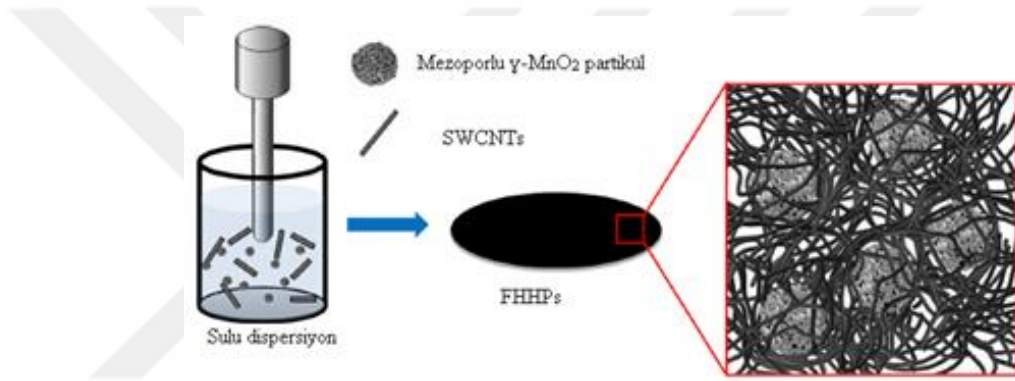
Şekil 2.19. α -Ni(OH)₂ toz ve CNTs/ α -Ni(OH)₂ kompozit kağıt örneklerine ait XRD spektrumları (Wang *et al.* 2014)

Gao ve grubu tarafından nanofiltrasyon membran üretimi için grafen tabakaları (Şekil 2.20.a) arasına MWCNTs katılarak Grafen-CNTm kağıt membran yapılmıştır (Şekil 2.20.b). Hazırlanan membranın metil oranj (MO), bazı tuz iyonları (Na₂SO₄, NaCl), sığır serum albümini (BSA), sodyum alginat (SA) ve humik asit (HA) için membran özelliği test edilmiştir (Han *et al.* 2015).

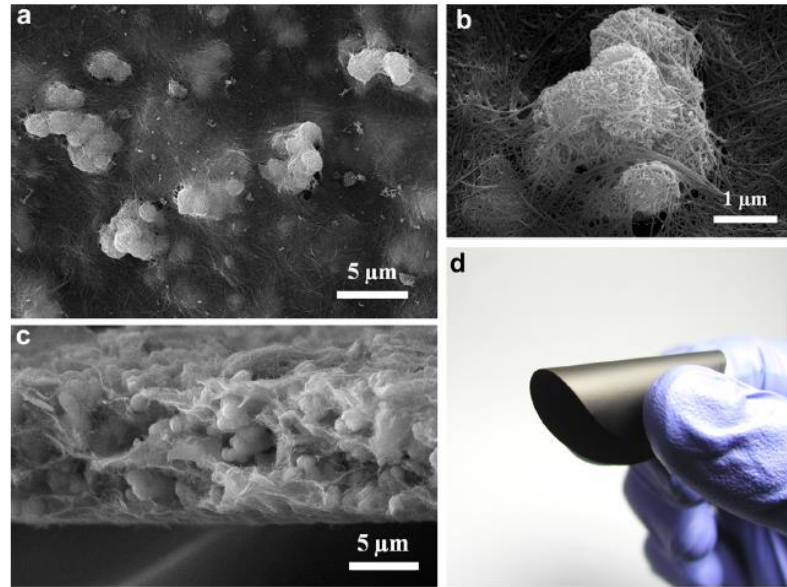


Şekil 2.20. (a) Grafen nanomembran ve (b), Grafen-CNTm yapı ve şematik gösterimi. (c) 100 mm çapa sahip Grafen-CNTm dijital fotoğrafları. (d) 0,05 g L⁻¹, MO çözeltisinin membrandan filtre edilmeden önce (sol) ve toplanan filtrata (sağ) ait dijital kamera fotoğrafları (Han *et al.* 2015)

Jin ve grup arkadaşları tarafından serbest duran SWCNTs'e dayalı γ -MnO₂ mezogözenekli heterojen hibrit kağıt (FHHPs) elektrot hazırlanarak lityum-iyon pili için anot materyali geliştirilmiştir. Satın alınan SWCNTs, H₂SO₄/HNO₃ (3:1) karışımında 60°C'de 6 saat muamele edilmiştir. SWCNTs su içinde ultrasonik banyoda dispers edilmiş ve γ -MnO₂ partikülleri SWCNT dispersiyona eklenip 30 dakika karıştırılmıştır. SWCNT/ γ -MnO₂ dispersiyonu vakumla süzülüp birkaç kez etanolle yıkandıktan sonra oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. FHHPs hazırlanmasına ait temsili gösterimi Şekil 2.21'de gösterilmiştir.



Şekil 2.21. FHHPs hazırlanmasına ait temsili gösterim (Yun *et al.* 2013)

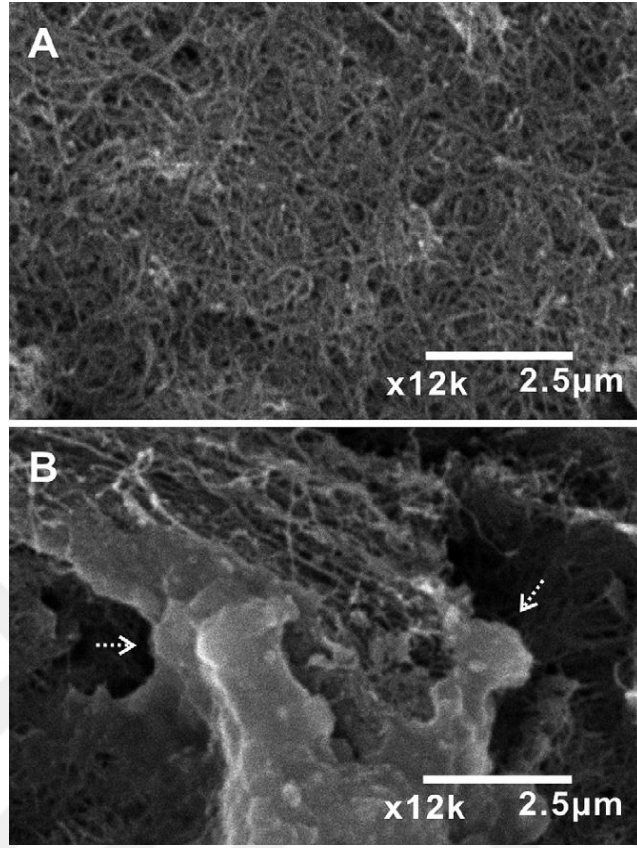


Şekil 2.22. FHHPs'ın; (a) ve (b) üst yüzey, (c) yan kesit FE-SEM görüntüleri ve (d) dijital kamera fotoğrafları (Yun *et al.* 2013)

Şekil 2.22’de FHHPs’in FE-SEM görüntüleri verilmiştir. FE-SEM görüntülerinden FHHPs’in 10 µm’den daha düşük kalınlığa sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kağıt elektrotun kendiliğinden, müstakil, esnek ve serbest duran elektrot olduğu görülmektedir (Yun *et al.* 2013).

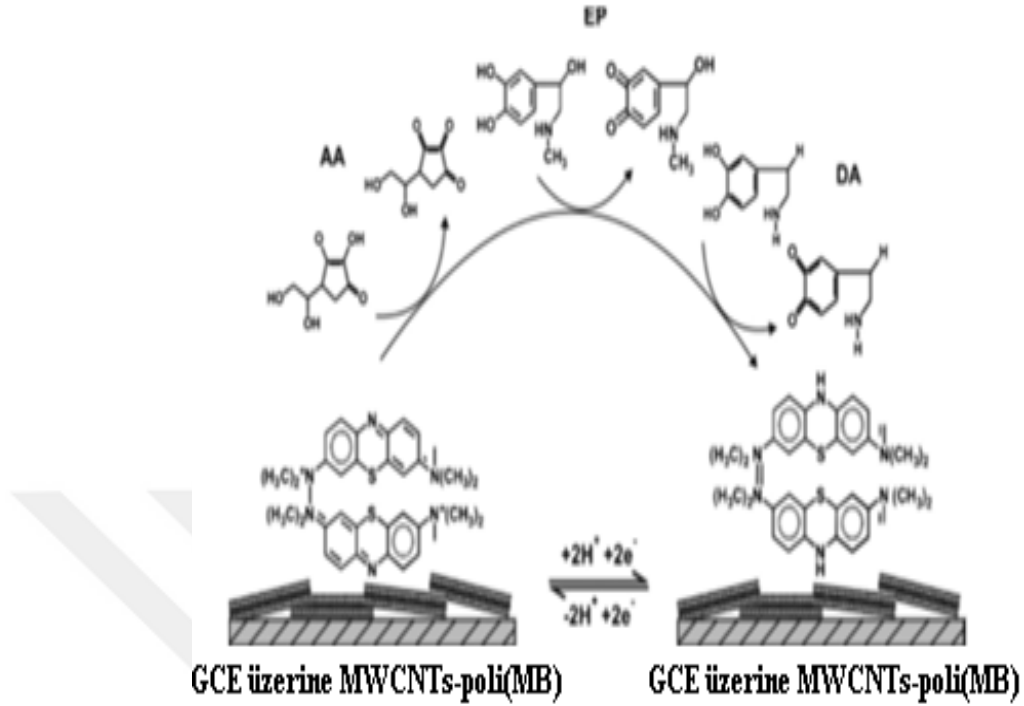
Literatürde CNTs’in kullanıldığı elektrokimyasal sensör çalışmalarında destekli ve desteksiz elektrotlar hazırlanarak uygulamalar yapılmaktadır. Bu çalışmalara bazı örnekler aşağıda sunulmuştur.

Chen ve grubu tarafından, MWCNTs ile poli(MB) içeren iletken kompleks film, GCE, altın ve indiyum kalay oksit kaplı cam (ITO) elektrotlar üzerinde potansiyostatik metotlar kullanılarak sentezlenmiştir. MWCNTs’nin homojen dispersiyonu π -gerilim etkileşimleri kullanılarak hazırlanmıştır. π -gerilim etkileşimini gerçekleştirmek için dopant materyal olarak potasyum, polar olmayan molekül olarak fenantren ve polar çözücü olarak 1,2-DME (1,2-dimetoksietan) kullanılmıştır. 50,0 mg MWCNTs 0,2 M fenantren içeren 20,0 mL 1,2-DME çözeltisine ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 400 rpm’de 48 saat karıştırılmıştır. Elde edilen ürün etanol ve destile su ile yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Modifiye edilen MWCNTs 10,0 mL etanol içerisinde 30 dakika sonike edildikten sonra elektrot yüzeyine mikro-püskürtme yöntemi kullanılarak modifiye edilmiştir. MWCNTs modifiye edilen elektrot üzerine poli(MB) filmi, $1,0 \times 10^{-3}$ M MB içeren PBS’de 1200 mV ve -400 mV potansiyelleri arasında elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Sade MWCNTs ve MWCNTs-poli(MB) modifiye edilen elektrotların yüzey özellikleri, SEM yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. (A) MWCNTs ve (B) MWCNTs-poli(MB) filmlerine ait SEM görüntüleri (Yogeswaran *et al.* 2008)

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde MWCNTs'in ITO yüzeyinde düzenli ve uniform şekilde dağıldığı belirlenmiştir. Poli(MB)'nin MWCNTs'in yüzeyini kaplandığı ve farklı bir kompozit yapının oluştuğu belirlenmiştir. Hazırlanan MWCNTs-poli(MB) modifiye elektrot kullanılarak askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve epinefrinin (EP) elektrokatalitik oksidasyonları gerçekleştirilmiştir. MWCNTs-poli(MB) modifiye elektrotun, her üç madde için yüksek oksidasyon akımı oluşturduğu ve oksidasyon potansiyellerinin birbirinden rahatlıkla ayırt edilebildiği belirlenmiştir. Meydana gelmesi muhtemel redoks reaksiyonları Şekil 2.24'de gösterilmiştir (Yogeswaran *et al.* 2008).

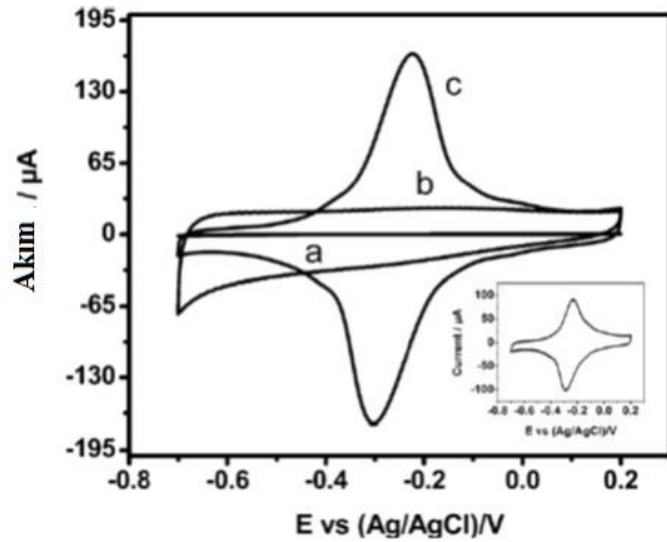


Şekil 2.24. MWCNTs-poli(MB) kompozit modifiye elektrot üzerinde AA, EP ve DA'ya ait redoks reaksiyonları (Yogeswaran *et al.* 2008)

Palangsuntikul ve grubu tarafından, enzim immobilize edilmeksizin GCE üzerinde MB-MWCNTs nanohibriti basit bir prosedür kullanılarak hazırlanmıştır ve bu modifiye elektrot hemoglobin ve miyoglobinin dedeksiyonunda kullanılmıştır. 2,0 mg MWNTs 25,0 μL destile su içerisinde sonike edilerek hazırlanan homojen karışımdan 5,0 μL GCE üzerine damlatılarak MWCNTs/GCE hazırlanmıştır. MB-MWCNTs nanohibrit hazırlamak için ise 2,0 mg MWCNTs ve 5,0 mg MB 10,0 mL destile su içerisinde çözünmüştür. Bu karışım oda sıcaklığında 2 saat sonike edilmiş ve MB'nin MWCNTs yüzeyine tutunması sağlanmıştır. Daha sonra karışım filtre edilmiş ve yüzeye tutunmayan MB'lerin uzaklaştırılması için destile su ile yıkanmıştır. MB-MWCNTs nanohibrit 25,0 μL destile su içerisinde dispers edildikten sonra GCE üzerine 5,0 μL damlatılmış ve oda sıcaklığında 8 saat kurutulmuştur.

Şekil 2.25'de hazırlanan modifiye elektrotun ve boş GCE'nin elektrokimyasal davranışları 0,1 M pH=7,0 fosfat tampon çözeltisinde incelenmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde boş GCE ve MWCNTs/GCE üzerinde herhangi bir akım oluşumu

gözlenmezken, MB-MWCNTs/GCE için elde edilen voltamogramlarda yaklaşık -305 ve -295 mV potansiyel değerlerinde oluşan dönüşümlü pik çiftinin MB'nin elektrokimyasal davranışına karşılık geldiği rapor edilmiştir (Pakapongpan *et al.* 2011).



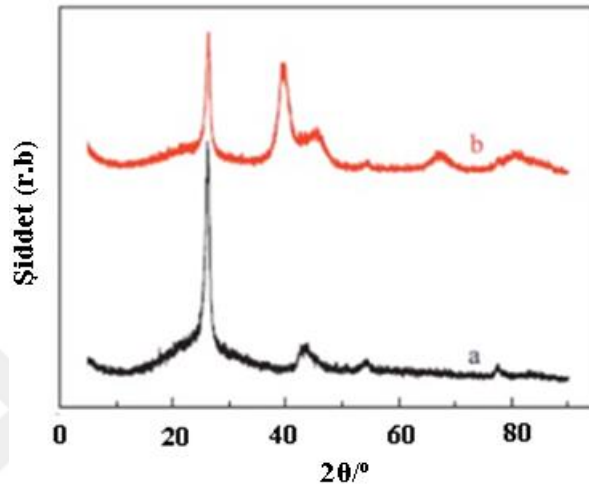
Şekil 2.25. 0,1 M fosfat tamponunda (pH=7,0) (a) boş GCE, (b) MWCNTs/GCE ve (c) MB-MWCNTs/GCE elektrotlar için alınmış dönüşümlü voltamogramlar (Pakapongpan *et al.* 2011)

* Tarama hızı: 100 mV/s

Chen ve grubu tarafından gerçekleştirilen çalışmada, MWCNTs ile desteklenen Pd nanopartikül katalizi (Pd/MWCNTs) basit bir kompleks-indirgeme metodu kullanılarak hazırlanmış ve hidrazinin elektrokimyasal belirlenmesinde kullanılmıştır. MWCNTs'yi fonksiyonel hale getirmek için, 300,0 mg MWCNTs 20,0 mL konsantre HCl içerisinde 50°C'de 5 saat muamele edilmiştir. Karışım filtre edildikten sonra destile su ile yıkanmış, kurutulmuş ve MWCNTs-HCl diye adlandırılan ürün elde edilmiştir. Daha sonra 120,0 mg MWCNTs-HCl ürünü 10,0 mL konsantre HNO₃ içerisinde 50°C'de 3 saat muamele edilmiş, yine filtrasyon ve yıkama işlemi sonunda MWCNTs-HNO₃ diye adlandırılan ürün elde edilmiştir.

Pd/MWCNTs katalizi hazırlamak için, 30,0 mL 0,045 M PdCl₂ ve 3,0 mL 0,045 M EDTMP (etilendiamin tetrametilen fosfonik asit) 10,0 mL destile su içerisine ilave edilmiştir. 20 dakika karıştırıldıktan sonra turuncu/sarı rengin parlak sarıya döndüğü

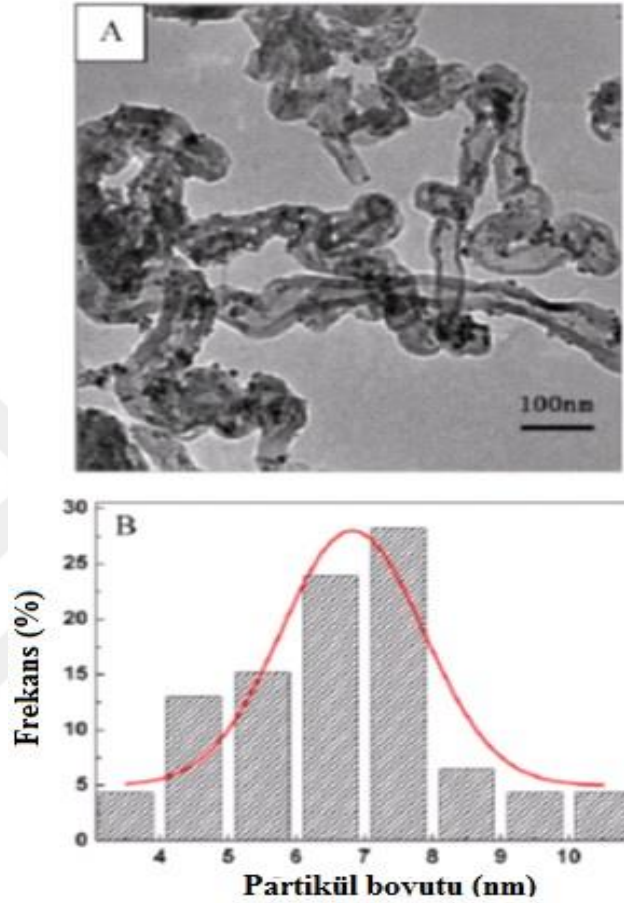
gözenmiş ve bu sırada 60,0 mg MWCNTs-HNO₃ ilave edildikten sonra 30 dakika sonike edilmiştir. Bu karışıma 10,0 mL 25 mM NaBH₄ yavaşça ilave edilmiş ve 2 saat karıştırıldıktan sonra filtre edilmiş, 50°C’de 12 saat kurutulmuştur.



Şekil 2.26. (a) MWCNT-HNO₃ ve (b) Pd/MWCNT’ye ait XRD spektrumları (Zhao *et al.* 2011)

MWCNT-HNO₃ ve Pd/MWCNT’ye ait XRD spektrumları Şekil 2.26’da gösterilmiştir. XRD spektrumu incelendiğinde MWCNTs-HNO₃ için 26,3; 43,6; 54,1; 70,3 2θ değerlerinde sırayla C (002), C (100), C (004) ve C (110) kırınımına karşılık gelen piklerin olduğu, Pd/MWCNTs yapısında ise bu piklere ilave olarak 40,0; 4,3; 67,8 ve 80,5 2θ değerlerinde Pd (111), Pd (200), Pd (220) ve Pd (311) kristal düzlem kırınımına karşılık gelen piklerin olduğu belirlenmiştir. Bazı piklerin karbon materyalin pikleri ile girişim yaptığı rapor edilmiştir. Pt nanopartiküllerin ortalama boyutu Pd (220) pikinin yarı pik genişliği ve Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmış ve yaklaşık 4,1 nm olduğu belirlenmiştir. Şekil 2.27’de gösterilen TEM görüntüsünde ise Pd nanopartiküllerinin MWCNTs üzerinde uniform şekilde dağıldığı ve bazı bölgelerde az da olsa agregasyonların olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Pd nanopartiküllerinin büyük oranda asitle muamele sonucu oluşan fonksiyonel grup bölgelerine tutunduğu rapor edilmiştir. Pd nanopartiküllerinin boyut dağılım histogramı incelendiğinde ortalama partikül boyutunun 6,8 nm olduğu hesaplanmıştır. Bu veriden elde edilen partikül boyutunun XRD spektrumu ile hesaplanan partikül boyutundan

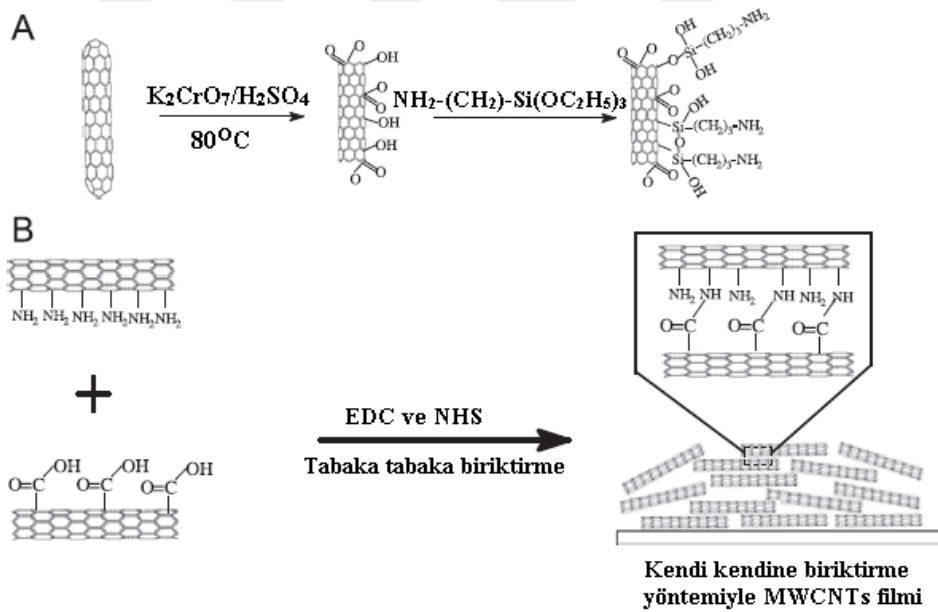
büyük olduğu belirlenmiş, bunun sebebinin ise çapraz bağlanmalar olduğu rapor edilmiştir (Zhao *et al.* 2011).



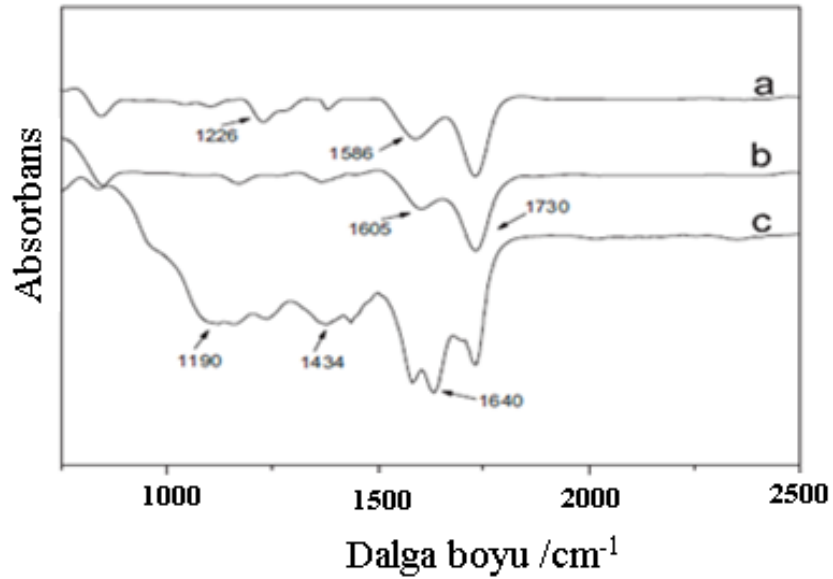
Şekil 2.27. Pd/MWCNTs katalizörüne ait (a) TEM görüntüsü, (b) Pt nanopartiküllerinin boyut dağılım hıistogramı (Zhao *et al.* 2011)

Sun ve grubu tarafından, kararlı, saf ve çok tabakalı MWCNTs filmleri hazırlanarak düşük potansiyellerde NADH'ın dedeksiyonunda kullanılmıştır. Çalışmada MWCNTs'in kimyasal oksidasyonu için; 20,0 mg MWCNTs alınıp üzerine 20,0 mL konsantre H_2SO_4/HNO_3 (3:1, %98 ve %70) eklenerek 4 saat $40^\circ C$ 'de ultrasonikatörde karıştırılmıştır. Daha sonra süzölen karışım pH'sı nötral oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Oluşan fonksiyonel MWCNTs kuruması için 1 gece $80^\circ C$ 'de vakumlu fırında bekletilmiştir. Daha sonra 10,0 mg MWCNTs 20,0 mL etanol ile ultrasonikatörde dispers edilmiştir. hazırlanan MWCNTs homojen çözeltisine aynı hacim oranında APS (3-aminopropyltrimethoxysilane, %99) eklenerek 12 saat $40^\circ C$ 'de

silanlaştırmak için karıştırılmıştır. Bu şekilde MWNTs'e amino grupların bağlanması (AMWCNTs) sağlanmıştır. Bağlanmayan APS'yi gidermek için sentrifüj yapılmıştır. MWCNTs'i aktive etmek için 20,0 mg/mL EDC (1- (3-dimetilaminopropil) -3-etilkarbodiimid hidroklorür) ve 20,0 mg/mL NHS (N-hidroksisüksinimid) içeren çözeltide 30 dakika bekletilerek tabaka tabaka biriktirme (LBL) tekniği kullanılmıştır. Alttaş olarak kullanılan GCE üzerine amin gruplarını tutturmak için 30 dakika boyunca PAA (poly anilamin) çözeltisine daldırılarak elektrokimyasal temizleme yapılmıştır. Modifiye edilen GCE aktifleşmiş MWCNTs (1,0 mg/mL) ve AMWCNTs (1,0 mg/mL) çözeltilerinin her birinde 1 saat bekletilmiş böylece AMWCNTs üzerindeki aminler MWCNTs'in aktif karbodiimin esterleri ile amid bağları oluşturulmuştur. Modifiye edilen elektrot GCE/PAA/(MWCNTs/AMWCNTs)n şeklinde gösterilmiştir (Şekil 2.28) (Sun *et al.* 2013).



Şekil 2.28. (A) Amino silan ve MWNTs arasındaki mekanizma (B) GCE/PAA/(MWCNTs/AMWCNTs)n sistemli bir şekilde oluşumuna ait temsili gösterim (Sun *et al.* 2013)

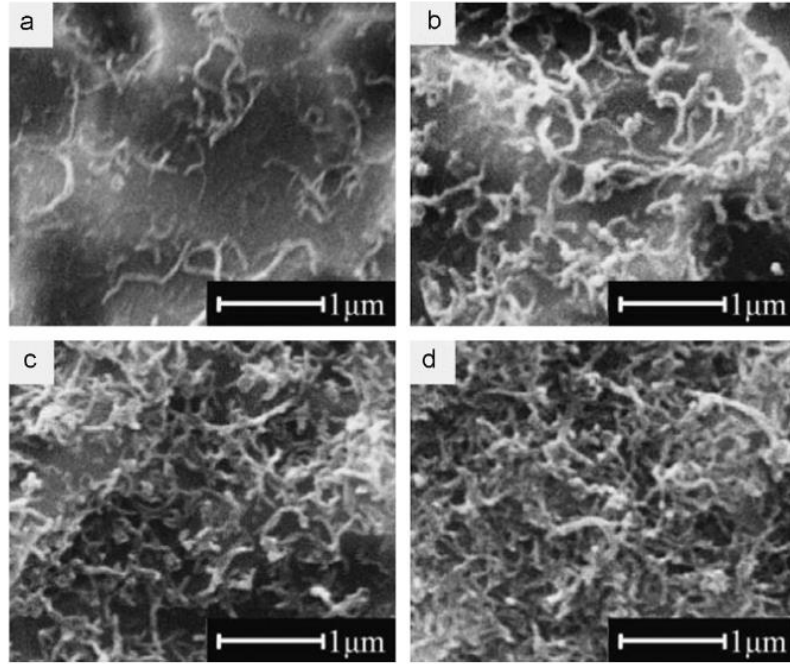


Şekil 2.29. AMWCNTs (a), MWCNTs (b) ve MWCNTs-AMWCNTs karışımının (c) FTIR spektrumları (Sun *et al.* 2013)

Şekil 2.29’da verilen FTIR spektrumunda MWCNTs tabakaları arasındaki kovalent bağların düzeni gösterilmeye çalışılmıştır. FTIR spektrumu incelendiğinde AMWCNTs için 1586 cm^{-1} ’de N-H, 1226 cm^{-1} ’de C-N titreşimlerine ait piklerin oluşması amin gruplarının MWCNTs’e başarılı bir şekilde bağlandığını göstermiştir. MWCNTs için 1730 ve 1605 cm^{-1} de tipik karboksilik asit ve kinon gruplarına ait titreşimler ve MWCNTs-AMWCNTs için ise 1640 cm^{-1} C=O, 1434 cm^{-1} C-N, 1190 cm^{-1} N-H piklerine karşılık gelen titreşimlerin MWCNTs ve AMWCNTs arasında bağların oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 2.30’daki SEM görüntüleri incelendiğinde MWCNTs’in $0,5\text{-}1,0\text{ }\mu\text{m}$ uzunluğunda ve $20\text{-}80\text{ nm}$ çapa sahip olduğu ve yüzey üzerine iyi bir şekilde dağıldığı belirtilmiştir. Bu şekilde oluşan yüzeyin elektrokimyasal sensör olarak kolayca kullanılabilir olduğu rapor edilmiştir. Çünkü her bir nanotüpün substrata kolayca tutunabildiği belirtilmiştir. Şekil 2.30.c ve Şekil 2.30.d’ye göre MWCNTs miktarı arttığı için 3 boyutlu yapısından dolayı nanotüp yüzeye hapsedilmiş ve MWCNTs porlu ağları aynı zamanda elektron ve iyonun hızlı transferi için iletken kanallar oluşturduğu ifade edilmiştir. Bu ağlar substrat

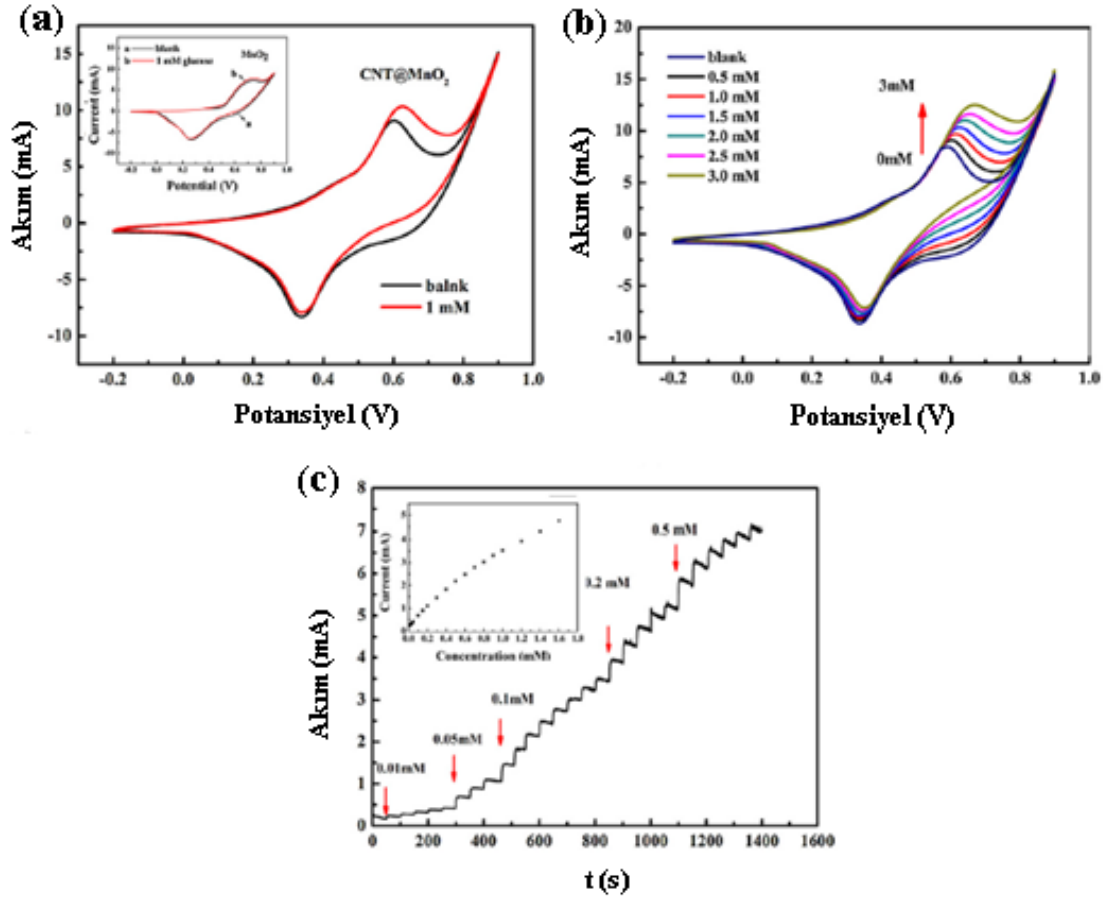
ve elektrotlar arasında elektron transferini kolaylaştırmaya yardım edeceği belirtilmiştir (Sun *et al.* 2013).



Şekil 2.30. Silikon üzerine farklı oranlarda (MWCNTs/AMWCNTs)_n damlatılıp kurutulduktan sonra yüzey SEM görüntüleri (MWCNTs/AMWCNTs)₁ (a), (MWCNTs/AMWCNTs)₂ (b), (MWCNTs/AMWCNTs)₃ (c) ve (MWCNTs/AMWCNTs)₄ (d) (Sun *et al.* 2013)

Xu ve grubu tarafından 3 boyutlu CNTs/MnO₂ kompozit elektrot hazırlanarak yüksek performanslı glukozun enzimatik olmayan dedeksiyonunda kullanılmıştır. Elektrotu hazırlamak için ilk olarak MWCNTs fonksiyonelleştirilmiştir. Bunun için CNTs konsantre HCl ile 1,5 saat ultrasonik işleme tabi tutulmuştur ve 2 saat boyunca 500°C'de fırın içinde bekletilmiştir. Daha sonra hacim oranları 1:3 olan 60,0 mL konsantre HNO₃/H₂SO₄ karışımı içerisine 1,6 g CNTs ilave edilerek dispers edilmiş ve okside etmek için 30 dakika boyunca 125°C'de reflux edilmiştir. Böylece CNTs fonksiyonel hale getirilmiştir. Çalışmada nikel köpük substrat olarak kullanılmıştır. Nikel köpük CNTs dispersiyonuna daldırıldıktan sonra, 2 saat 100°C'de bir vakumlu fırın içinde bekletilmiştir. 0,1 M Mn(CH₃COO)₂ içeren çözeltide elektrotepozisyon yöntemi kullanılarak yüzeye MnO₂ depozit edilmiştir. Son olarak, depozit olmayan

iyonların giderilmesi için saf suyla birkaç kez yıkanmış ve elektrot 2 saat 200°C'de tavlanmıştır.



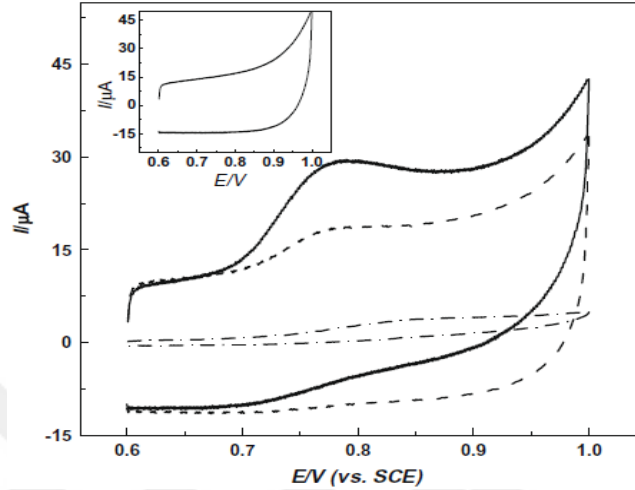
Şekil 2.31. (a) CNTs/MnO₂ ve MnO₂ elektrotların 1,0 mM glukoz varlığında ve yokluğunda elde edilen CV eğrileri, (b) CNTs/MnO₂ elektrotun 0,5-3,0 mM glukoz varlığında ve yokluğunda elde edilen CV, (c) 0,6 V potansiyel uygulanan CNTs/MnO₂ elektrotun glukozun ardışık ilavesinde amperometrik tepkisi, (c) iç şekilde elde edilen kalibrasyon eğrisi (Guo *et al.* 2015)

CNTs/MnO₂ hibrit elektrotun glukozun oksidasyonu üzerine elektrokatalitik davranışları incelenmiştir. Glukoz içeren 0,5 M NaOH çözeltisinde -200 ile -900 mV potansiyel aralığında elde edilen voltamogramlar Şekil 2.31.a gösterilmiştir. Voltamogram incelendiğinde CNTs/MnO₂ hibrit elektrot glukoz içermeyen alkali elektrolit içinde de pik oluşturduğu gösterilmiştir. Ancak glukoz ilavesinden sonra piklerin daha net olduğu ve anodik 600 mV'da ve katodik 340 mV'da piklerin oluştuğu gösterilmiştir. Bu piklerin Mn (IV)/Mn (VI)'in redoks piklerine karşılık geldiği rapor

edilmiştir. Şekil 2.31.a'da iç şekilde MnO_2 elektrotunun glukoz ilavesinden önce ve sonraki voltamogramlar gösterilmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde MnO_2 elektrot üzerinde glukoz oksidasyon pikinin oluşmadığı ve glukozun elektrokatalitik aktivitesini CNTs/ MnO_2 hibrit elektrot üzerinde daha iyi algıladığı belirtilmiştir. Şekil 2.31.b'de 0'dan 3,0 mM'a artan glukoz konsantrasyonlarında elde edilen CV eğrileri gösterilmiştir. CNTs/ MnO_2 elektrotu verdiği akım cevabının artan glukoz konsantrasyonuyla belirgin bir şekilde arttığı gösterilmiştir. Şekil 2.29.c'de 600 mV potansiyelde 0,5 M NaOH solüsyonuna glukoz ilavesiyle CNTs/ MnO_2 elektrotun amperometrik cevabı ölçülmüştür. Glukoz ilave edildikten 3 s sonra akım cevabının stabil olduğu ve elektrotun akım cevabını hızlı ve duyarlı olduğunu belirlenmiştir. Şekil 2.31.c iç şekilde ise kalibrasyon eğrisi verilmiştir. Bu doğrusal kalibrasyon eğrisinden, anodik akım yoğunluğu 1,0 mM glukoz konsantrasyona kadar lineer cevap verdiği belirlenmiştir. Ayrıca, kalibrasyon grafiğinde CNTs/ MnO_2 hibrit elektrotun duyarlılığının $3406,4 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir. Sinyal/gürültü oranının 3 olduğu durumda ise dedeksiyon limitinin 0,5 μM olduğu tespit edilmiştir (Gou *et al.* 2015).

Zhu ve grubu tarafından, NO_2^- 'in elektrokimyasal tayini için poly(amidoamine) modifiye edilmiş CNTs kullanılmıştır. Amin grubuyla sonlandırılmış poly(amidoamine) (G4-NH_4) MWCNTs-modifiye GCE üzerine kovalent olarak bağlanmış ve $\text{G4-NH}_4/\text{MWCNTs-modifiye GCE}$ hazırlanarak NO_2^- 'nin elektrokimyasal tayininde kullanılmıştır. Çalışmada $\text{G4-NH}_4/\text{MWCNTs-modifiye}$ elektrot hazırlanırken; 1,0 mg MWCNTs 1,0 mL DMF'de 2 saat sonikasyonla dispers edilmiş, süspansiyondan 10,0 μL GCE üzerine kaplanmış ve çözücü infrared lamba altında uzaklaştırılmıştır. 5,0 μL 0,1 M EDC ve 10,0 μL 0,5 mM G4-NH_4 MWCNT-modifiye GCE üzerine damlatılarak elektrotlar kaplanmışır. 6 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra elektrotlar 0,1 M PBS ile yıkanmış ve fiziksel olarak adsorbe olan G4-NH_4 uzaklaştırmak için destile su ile yıkanmıştır. $\text{G4-NH}_4/\text{MWCNTs-modifiye GCE}$ elektrokimyasal özellikleri incelemek için 0,1 M PBS (pH=4,0) içerisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (Şekil 2.32). Buna göre hazırlanan

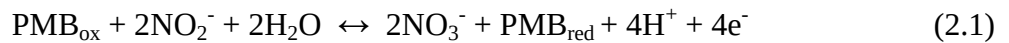
G4-NH₄/MWCNTs-modifiye GCE'nin NO₂⁻'nin oksidasyonuna karşı elektrokimyasal aktivitesinin oldukça yüksek olduğu rapor edilmiştir (Zhu *et al.* 2009).



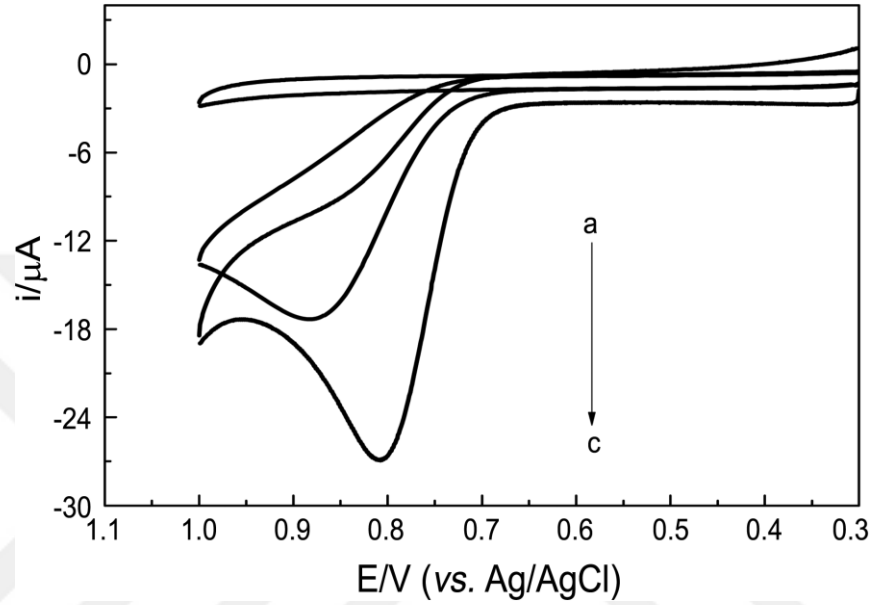
Şekil 2.32. GCE (---), MWCNTs-modifiye (---), ve G4-NH₄/MWCNTs modifiye GCE (—) için 0,1 M PBS (pH=4,0) içerisinde 0,10 mM NO₂⁻ varlığında elde edilen (İç şekilde G4-NH₄/MWCNTs modifiye GCE NO₂⁻ yokluğunda) CV eğrileri (Zhu *et al.* 2009).

* Tarama hızı: 100 mVs⁻¹

Xu ve grubu tarafından poli(MB) modifiye GCE hazırlanmış ve hazırlanan elektrotun, NO₂⁻ iyonunun elektrokatalitik oksidasyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Poli(MB) modifiye elektrotu hazırlamak için 1,0 mM MB içeren 2,5x10⁻³ M fosfat çözeltisinde (pH=6,8), -1000 mV'tan 600 mV'a 100 mV/s tarama hızında MB'nin elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Poli(MB) modifiye GCE ve çıplak GCE için 2,0x10⁻³ M NO₂⁻ içeren 2,5x10⁻² M PBS'de (pH=3,8) alınan voltamogramlar Şekil 2.33'de verilmiştir. Çıplak GCE'de NO₂⁻'nin voltametrik davranışı, dönüşümsüz elektrot reaksiyonu 880 mV'ta düşük akımla meydana gelir. Bu reaksiyon, NO₂⁻'nin NO₃⁻'e iki elektron transferiyle oksidasyon prosesi olarak aşağıda gösterilmiştir.



Poli(MB) modifiye GCE’de dönüşümsüz oksidasyon pik potansiyeli 810 mV gibi daha düşük potansiyele kaymıştır ve çıplak GCE’nin anodik pik akımı ile kıyaslandığında poli(MB)’nin anodik pik akımının en az iki kat daha büyük olduğu rapor edilmiştir.

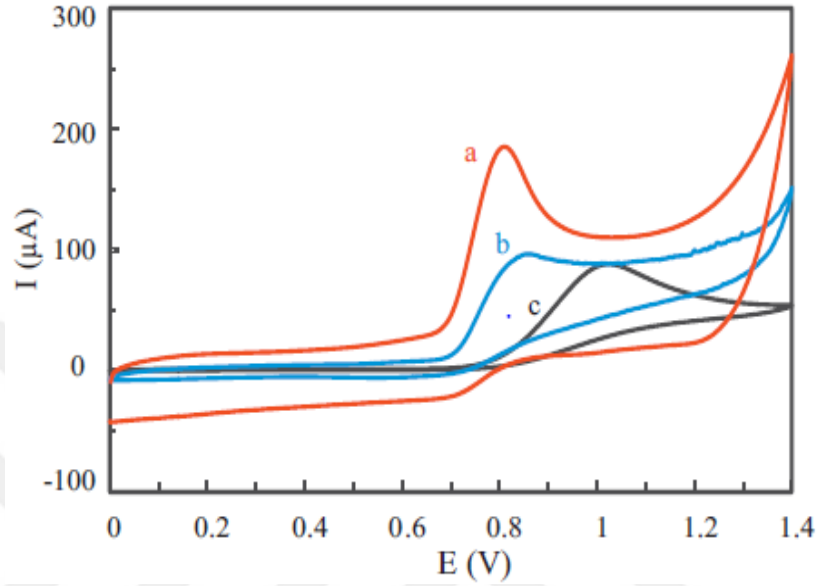


Şekil 2.33. 0,1 M PBS’de (pH=3,8) $2,0 \times 10^{-3}$ M NO_2^- yokluğunda (a) ve varlığında (b) çıplak GCE’nin dönüşümlü voltamogramları. Ayrıca $2,0 \times 10^{-3}$ M NO_2^- varlığında poli(MB)-modifiye GCE’nin dönüşümlü voltamogramı (c) (Xu *et al.* 2012).

Aşırı potansiyeldeki azalış ve pik akımındaki artışın, poli(MB) modifiye GCE’nin NO_2^- ’nin elektrooksidasyonunu etkili bir şekilde gerçekleştirdiği belirtilmiştir. Optimum koşullar altında, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotun $2,0 \times 10^{-6}$ M’den $5,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında lineer cevap verdiği ve tayin limitinin $2,0 \times 10^{-6}$ M olduğu tahmin edilmiştir (Xu *et al.* 2012).

Wang ve grubu tarafından SWCNTs ve iyonik sıvı olan n-oktil piridinyum heksafluorofosfat’a (OPFP) dayalı modifiye kompozit elektrot (IL-SWCNTs) hazırlanarak sütteki NO_2^- tayini için bir amperometrik sensör geliştirilmiştir. Modifiye elektrotu hazırlamak için 0,9 g OPFP ve 0,1 g SWCNTs 20 dakika karıştırılmıştır. Sonra karışım GCE üzerine damlatılıp 3 dakika boyunca 80°C ’de bir fırın içinde

ısıtılmıştır. Karşılaştırma için, iyonik sıvı grafit (IL-G) kompozit elektrot benzer bir şekilde hazırlanmıştır.



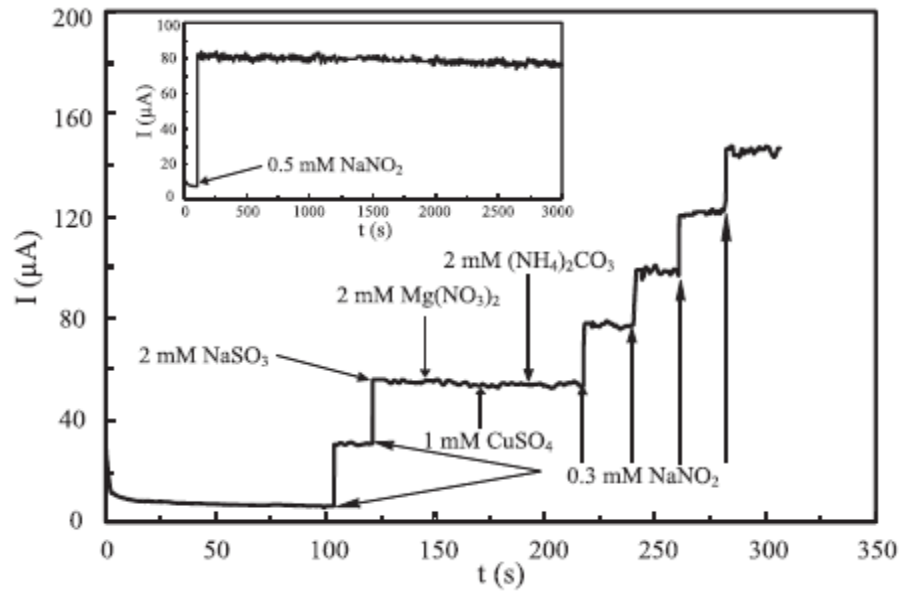
Şekil 2.34. 5,0 mM NO_2^- içeren 0,1 M PBS’de (pH=7,0) IL-SWCNTs (a), IL-G (b) ve GCE (c) elektrotlar üzerinde elde edilen CV eğrileri (Zhou *et al.* 2013)

* Tarama hızı: 50 mVs^{-1}

5,0 mM NO_2^- içeren 0,1 M PBS’de IL-SWCNTs (a), IL-G (b) ve GCE (c) üzerinde elde edilen CV eğrileri Şekil 2.34’de verilmiştir. GCE üzerinde NO_2^- oksidasyonunun 1022 mV potansiyeli değerinde gerçekleştiği, IL-SWCNT elektrot için anodik pik potansiyel değerinin ise 810 mV’a kaydığı gösterilmiştir. Akım sinyalindeki 212 mV değişiminin, IL-SWCNTs’in heterojen elektron transfer hızının NO_2^- ’nin oksidasyonunu daha kolay gerçekleştirmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Bunun sebebi ise IL-SWCNTs elektrotun yüksek elektron iletkenliği olduğu rapor edilmiştir.

IL-SWCNTs elektrotunun NO_2^- dedeksiyonu için ne ölçüde seçici olduğunu tespit etmek için NaSO_3 , CuSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gibi yabancı türler ardışık olarak çözeltiye enjekte edilmiştir. 0,3 mM NaNO_2 ilavesiyle akım artışı olduktan sonra 2,0 mM derişimine sahip NaSO_3 , CuSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltilerinden ilave edilmesiyle akım cevabının değişmediği gösterilmiştir (Şekil 2.35). Şekil 2.35’de verilen iç şekilde ise IL-SWCNTs elektrotun 0,5 mM NaNO_2 ilavesinde sonra

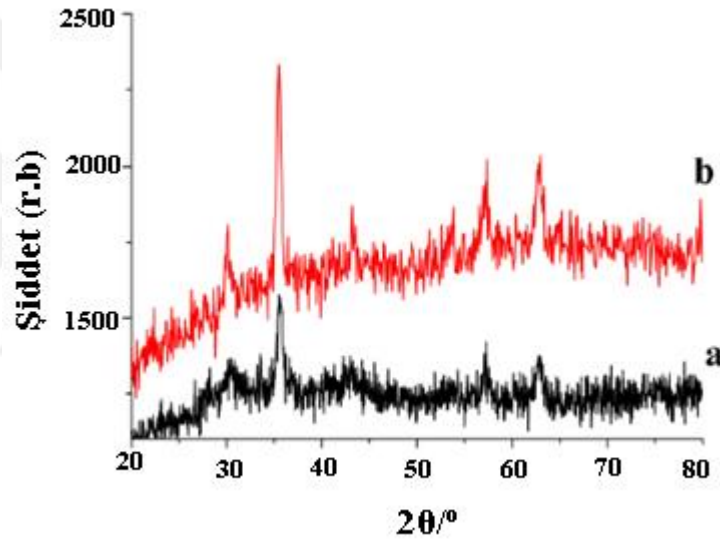
maksimum akım değeri elde edilmiş ve 20 dakika boyunca akım cevabında herhangi bir azalmanın olmadığı belirtilmiştir. Sonra sırasıyla 40 ve 60 dakikada akım cevabının sırasıyla %97 ve %94'lük sabit kaldığı gösterilmiştir (Zhou *et al.* 2013)



Şekil 2.35. IL-SWCNTs elektrotunun 0,1M PBS (pH=7,0) içerisinde 800 mV'de NO_2^- dedeksiyonun seçici olduğunu tespit etmek için alınan akım-zaman eğrisi. İç şekilde IL-SWCNTs elektrotun 0,1M PBS (pH=7,0) içerisinde 800 mV'de 0,5 mM NaNO_2 ilavesi sonrası akım cevabının zamanla değişimi (Zhou *et al.* 2013)

Qu ve grubu tarafından Fe_3O_4 nanopartiküller-MWCNTs kompozit filmleri hazırlanarak NO_2^- 'nin tayininde sensör olarak geliştirilmiştir. Bunun için GCE yüzeyine MWCNTs damlatılıp kurutulduktan sonra, elektrot yüzeyinde L-sistein (L-cys) elektropolimerizasyon yöntemiyle oluşturulmuştur. Elde edilen L-cys/MWCNTs/GCE, üzerine katyonik poli (dialildimetilamonyum klorit) (PDDA) kaplı Fe_3O_4 NPs (PDDA- Fe_3O_4) daldırılarak PDDA- Fe_3O_4 /L-cys/MWCNTs/GCE hazırlanmıştır. PDDA- Fe_3O_4 NPs sentezi için; 2,7031 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,3901 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve PDDA (%1,0) içeren karışım 80°C 'de ısıtılarak kuvvetli bir şekilde karıştırılmış ve 20 dakika boyunca azot atmosferinde bekletilmiştir. Daha sonra içine %28 sulu amonyak çözeltisi (10,0 mL) damla damla ilave edilmiştir. Çözelti 80°C 'de, 1 saat karıştırılmış sonra da oda sıcaklığına soğutulmuştur. Çökelti, santrifüj yapıldıktan sonra 7 saat boyunca 65°C 'de vakum altında kurutulmuştur.

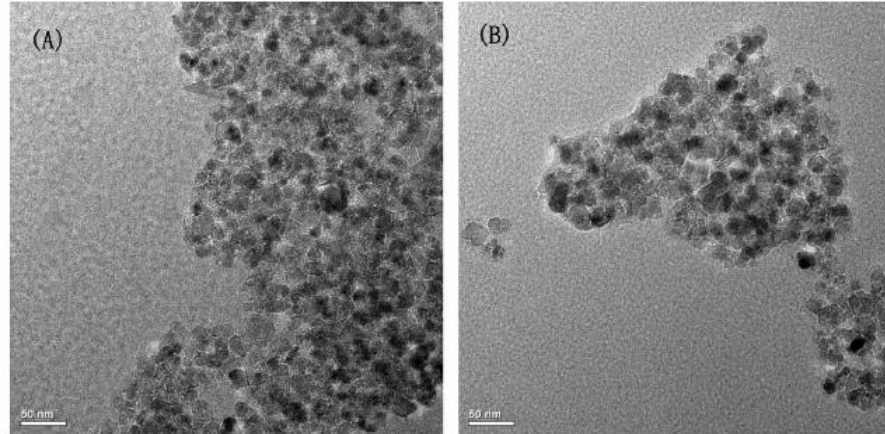
Sensörün hazırlanması için 8,0 µl 1,15 mg/mL DMF dispersiyonu MWCNTs süspansiyonu ile karıştırılıp GCE yüzeyine damlatılarak kızılötesi lamba altında kurutulmuş ve MWCNTs/GCE hazırlanmıştır. MWCNTs/GCE yüzeyini L-cys'yi modifiye etmek için MWCNTs/GCE elektrot 5,0 mM L-cys içeren 0,1 M PBS'de (pH=6,0) 2500 mV ile -1000 mV potansiyel arasında 5 döngü tarama yapılmıştır. Böylece L-cys/MWCNTs/GCE hazırlanmıştır. Daha sonra L-cys/MWCNTs/GCE 1 saat boyunca PDDA-Fe₃O₄NPs sulu dispersiyona daldırılıp PDDA-Fe₃O₄/L-cys/MWCNTs/GCE hazırlanmıştır.



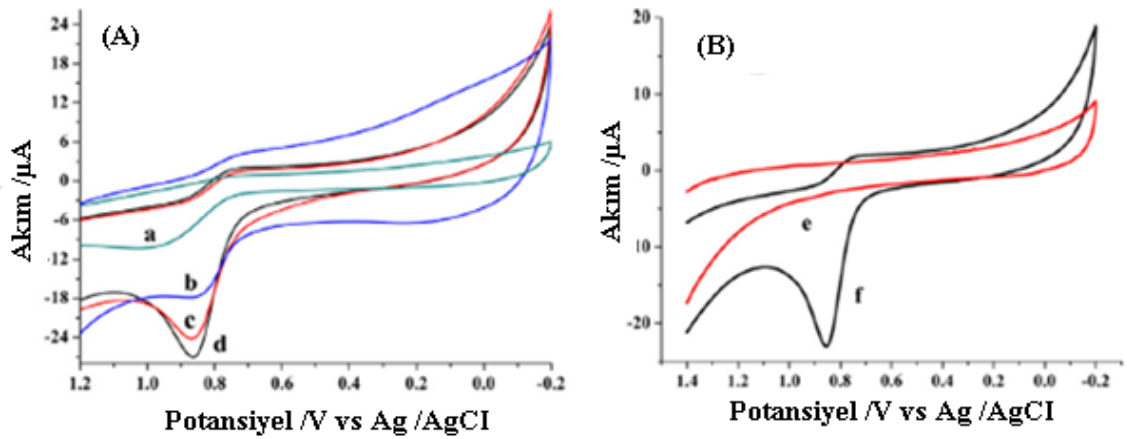
Şekil 2.36. Fe₃O₄NPs (a) ve PDDA-Fe₃O₄NPs (b) örneklerine ait XRD spektrumları (Qu *et al.* 2015)

Fe₃O₄NPs ve PDDA-Fe₃O₄NPs örneklerine ait XRD spektrumları Şekil 2.36'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde Fe₃O₄NPs karakteristik piklerinin tepe noktaları ile PDDA çözeltisine eklenmesi ile elde edilen PDDA-Fe₃O₄NPs piklerinin uyumlu olduğu rapor edilmiştir.

Karakterizasyon için kullanılan TEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 2.37) Fe₃O₄NPs'ün nano boyutlu ve ortalama boyutunun 10-15 nm olduğu gösterilmiştir. PDDA kaplandıktan sonra elde edilen PDDA-Fe₃O₄NPs'in ortalama çapının ise yaklaşık 20-25 nm aralığında olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.37. Fe₃O₄NPs (a) ve PDDA-Fe₃O₄NPs (b) örneklerine ait TEM görüntüleri (Qu *et al.* 2015)

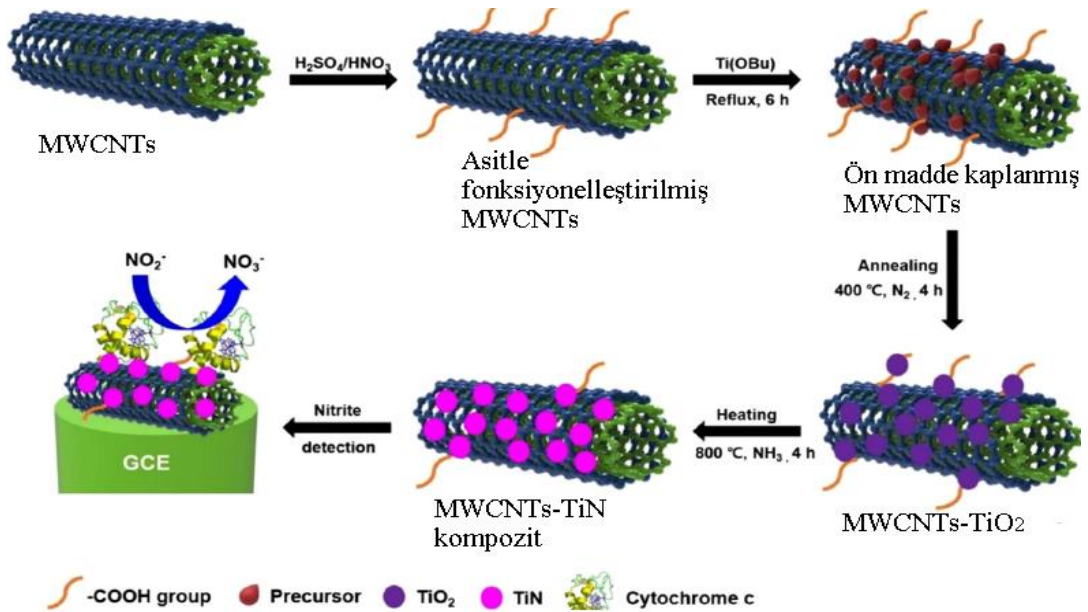


Şekil 2.38. (A) 0,5 mM NO₂⁻ içeren 0,1 M PBS (pH=5,5) çözeltisi içerisinde GCE (a), MWCNTs/GCE (b), L-cys/MWCNTs/GCE (c) ve PDDA-Fe₃O₄/L-cys/MWCNTs/GCE (d) elektrotlar için alınmış dönüşümlü voltamogramlar, (B) PDDA-Fe₃O₄/L-cys/MWCNTs/GCE elektrotunun 0,1 M PBS (pH=5,5) çözeltisi içerisinde 0,5 mM NO₂⁻ yokken (e) ve varken (f) voltamogramları (Qu *et al.* 2015)

Şekil 2.38’de farklı elektrotlar üzerinde NO₂⁻’nin elektrokatalitik oksidasyonu gösterilmiştir. Şekil 2.38.A incelendiğinde GCE üzerinde (a eğrisi) sadece düşük akıma sahip ve geniş pik gözlenmiştir. GCE ile MWCNTs/GCE (b eğrisi) karşılaştırıldığında MWCNTs/GCE elektrotu üzerinde oksidasyon pik akımının arttığı ve potansiyelin daha pozitif kaydığı gözlenmiştir. L-Cys/MWCNTs/GCE elektrotu üzerinde ise (c eğrisi), NO₂⁻’nin oksidasyonu daha yüksek pik akımında ve daha düşük potansiyelde

gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu durumda L-cys'nin elektrokatalitik aktiviteyi arttırdığı rapor edilmiştir. PDDA-Fe₃O₄/L-cys/MWCNTs/GCE elektrotun (d eğrisi) NO₂⁻ için iyi tanımlanmış oksidasyon pikine sahip olduğu ve akım değerinin daha düşük potansiyele kaydırıldığı rapor edilmiştir. Ayrıca PDDA-Fe₃O₄/L-cys/MWCNTs/GCE NO₂⁻ yokken (e eğrisi) hiçbir elektrokimyasal sinyal görülmemiştir. Bu durumda, PDDA-Fe₃O₄/L-cys/MWCNTs kompozit filminin NO₂⁻ oksidasyonu için mükemmel elektrokatalitik etkiye sahip olduğunu sonucuna varılmıştır (Qu *et al.* 2015).

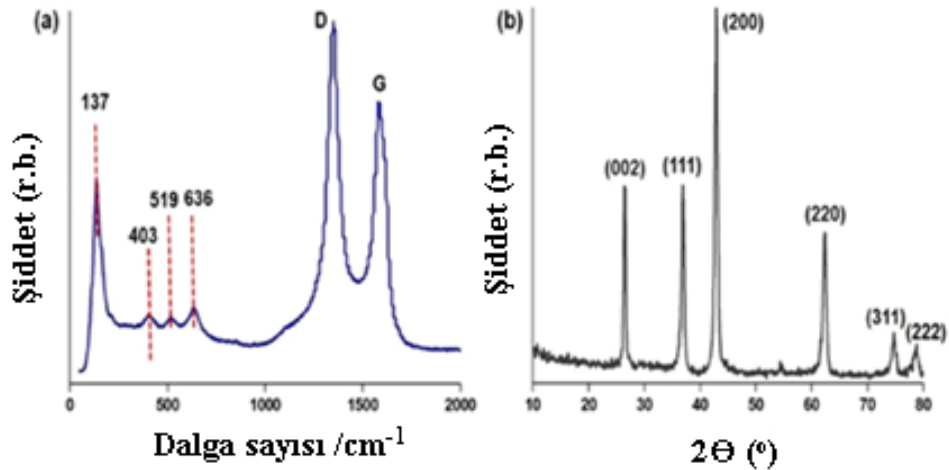
Huh ve grubu tarafından MWCNT)/titanyum nitrit (TiN) kompoziti GCE üzerine immobilize edilerek elektrokimyasal olarak NO₂⁻'nin amperometrik sensör uygulamasında kullanılmıştır (Şekil 2.39). Elektrot hazırlanırken öncelikle satın alınan MWCNTs'in oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunu için ilk olarak, 0,5 g MWCNTs 80,0 mL konsantre H₂SO₄/HNO₃ (3:1 hacim oranına sahip) karışım içerisinde 30 dakika ultrasonikatörde dispers edilmiştir. Karışım daha sonra 5 saat boyunca 70°C'de ısıtılmış ve fonksiyonel hale getirilmiş MWCNTs filtrelenmiş ve nötral olana kadar yıkanmıştır. Bu işlem sonunda MWCNTs yüzeyinde karboksilik asit gruplarının (-COOH) oluştuğu rapor edilmiştir.



Şekil 2.39. NO₂⁻'nin dedeksiyonu için MWCNTs-TiN kompozit sentezine ait şematik gösterim (Haldorai *et al.* 2016)

MWCNTs-TiO₂ nanokompozitinin sentezi için 0,5 g MWCNTs 250,0 mL etanol içerisinde dispers edilmiştir. MWCNTs dispersiyonuna 5,0 mL titanyum bütoksit ilave edilip 30 dakika boyunca sürekli olarak karıştırılmıştır. MWCNTs yüzeyi üzerinde titanyum dioksitin (TiO₂) çökmesi için 6 saat kaynatılmıştır. Soğutulduktan sonra ürün süzülüp, yıkanmış ve 4 saat boyunca 400°C'de, azot atmosferi altında tavlansmıştır. MWCNTs-TiN nanokompozitinin sentezi için, hazırlanan MWCNTs-TiO₂ nanokompozit gaz sistemine bağlı fırın içine yerleştirilmiştir. Fırın 800°C'ye kadar ısıtılmıştır. İstenen reaksiyon sıcaklığına ulaştıktan sonra, 100 cm³/dakika NH₃ gaz akışı altında 4 saat boyunca reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

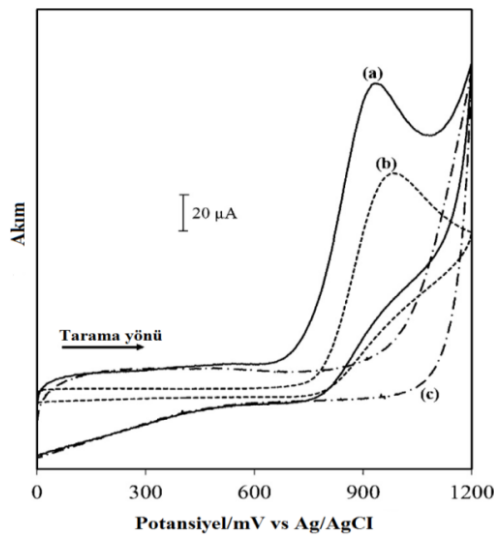
MWCNTs-TiN nanokompozit modifiye GCE hazırlanması için ilk olarak 2,0 mg MWCNTs-TiN nanokompozit 5,0 mL etanol ve %0,1 Nafion eklenerek 30 dakika boyunca ultrasonikatorede dispers edilmiştir. Dispersiyondan 5,0 µL alınarak GCE yüzeyine damlatılmış ve çözücü oda sıcaklığında buharlaştırılmıştır. İkinci olarak pH'sı 7,0 olan 0,1 M PBS içinde hazırlanmış Sitokrom C (Cyt C) çözeltisinden 5,0 µL 0,5 mg mL⁻¹ elektrot yüzeyine damlatılıp oda sıcaklığında çözücü buharlaştırılmıştır. Enzim ile modifiye edilmiş elektrot, 4°C'de 0,1 M PBS'de (pH=7,0) saklanmıştır.



Şekil 2.40. MWCNTs-TiN kompozitine ait (a) Raman ve (b) XRD spektrumları (Haldorai *et al.* 2016)

Şekil 2.40.a'da MWCNTs-TiN kompozite ait Raman spektrumu verilmiştir. Raman spektrumu incelendiğinde 1350 ve 1584 cm^{-1} dalga sayılarında sırasıyla D ve G bantlarının olduğu gösterilmiştir. G bandı karbon atomlarının sp^2 gerilim titreşimlerine karşılık gelirken D bandının ise karbonun yapısal kusurlardan kaynaklandığı belirtilmiştir. D ve G bantlarına ilave olarak 137, 403, 519 ve 636 cm^{-1} 'de TiN Raman saçılmasına ait piklerin olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.40.a). MWCNTs-TiN kompozitine ait XRD spektrumu Şekil 2.40.b'de verilmiştir. XRD spektrumu incelendiğinde TiN'in bir yüzey merkezli kübik yapısında olduğu 36,9°, 42,8°, 62,4°, 74,7°, ve 78,8°'de oluşan kırınım piklerinden belirlenmiştir. TiN kristal yapısından farklı olarak 26,4°'de oluşan piklerin MWCNTs'in (002) kırınımına karşılık geldiği rapor edilmiştir ve böylece MWCNTs yüzeyinde TiN nanopartiküllerin katkılancığını sonucuna varılmıştır (Haldorai *et al.* 2016).

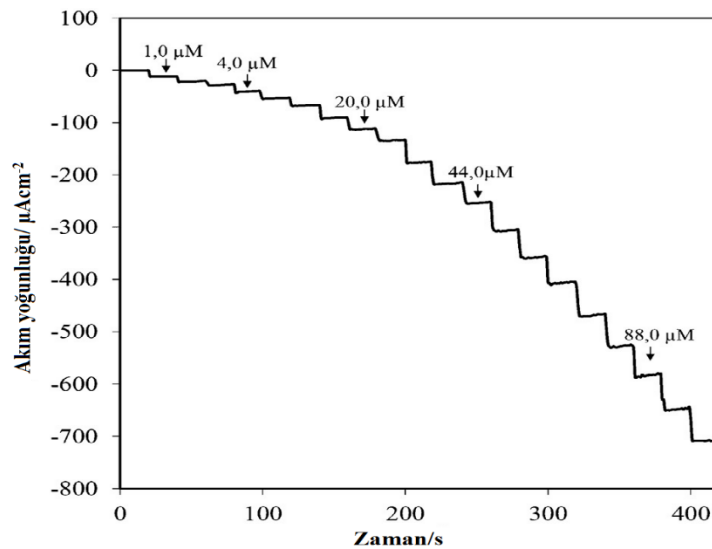
Grubumuz tarafından, NO_2^- 'nin amperometrik tayini için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.41. poli(PyY)/PGE (a ve c) ve çıplak PGE (b) üzerinde 0,1 M PBS (pH=4,0) çözeltisi içerisinde (a ve b) $1,0 \times 10^{-3}$ M NaNO_2 varlığında ve (c) yokluğunda elde edilen CV'ler (Dağcı and Alanyalıoğlu 2013)

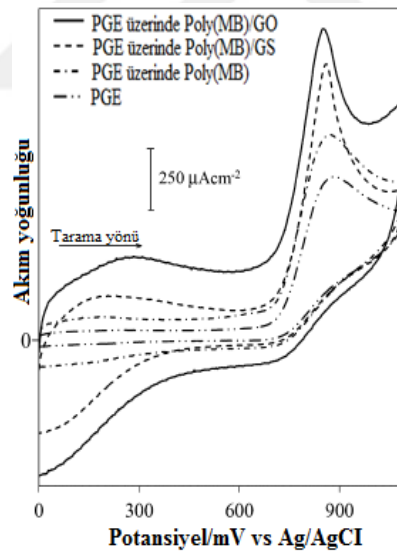
*Tarama hızı: 50 mV s^{-1}

İlk çalışmada, Kalem grafit elektrot (PGE) üzerine Pyronin Y (PyY)'nin elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir ve poli(PyY)/PGE elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan poli(PyY)/PGE kullanılarak NO_2^- 'nin amperometrik cevabı incelenmiştir. Şekil 2.41'da bu elektrotun 0,1 M PBS'de (pH=4,0) 1×10^{-3} M NO_2^- 'nin varlığında ve yokluğunda çıplak PGE ile poli(PyY)/PGE'nin elektrokimyasal davranışı verilmiştir. Buradaki NO_2^- 'nin dönüşümsüz oksidasyon piki poli (PyY)/PGE üzerinde 930 mV'da ve çıplak PGE'ye göre iki kat daha yüksek akım ile oluşmuştur. Pik akımındaki artış ve pik potansiyelindeki azalış dikkate alınarak poli (PyY) ince filmin NO_2^- oksidasyonu üzerinde iyi bir elektrokatalitik etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Uygulanan 930 mV oksidasyon potansiyelinde pH'ın 4,0 olduğu 0,1 M PBS içerisinde ardışık farklı konsantrasyonlarda NO_2^- 'nin ilavesiyle elde edilen akım yoğunluğu-zaman grafiği Şekil 2.42'de verilmektedir. Yapılan çalışmada NO_2^- 'nin elektrokatalitik cevabının çok hızlı gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Sensörün S/N oranı 3 olduğu durumda $5,0 \times 10^{-7}$ M tayin limitine $6,21 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ duyarlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda hazırlanan sensör salam örneklerinin NO_2^- konsantrasyonunun amperometrik belirlenmesinde uygulanmış ve sonuçların spektrofotometrik yöntemlerle tutarlı olduğu belirlenmiştir (Dağcı and Alanyalıoğlu 2013).



Şekil 2.42. 930 mV potansiyelde 10 mL 0,1 M PBS (pH=4,0) çözeltisine NO_2^- 'nin ardışık eklenmesiyle Poli(PyY)/PGE üzerinde elde edilen akım-zaman grafiği (Dağcı and Alanyalıoğlu 2013)

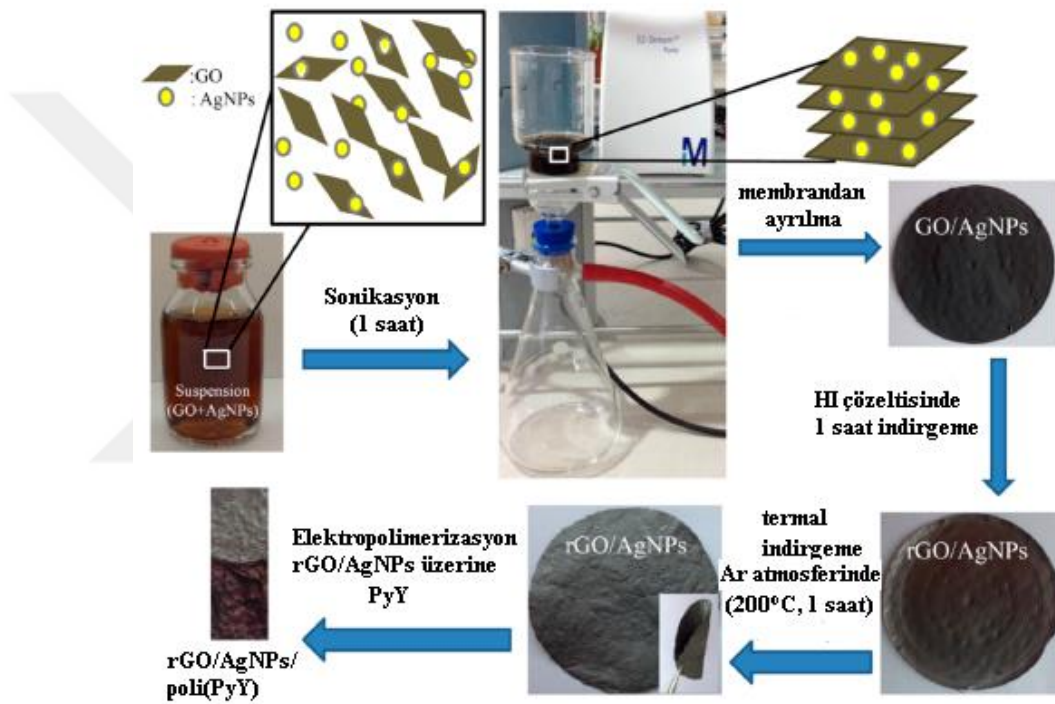
Bir diğ er çalışmada, poli(MB)/grafen nanokompozit ince filmler grafen varlığında MB'nin elektropolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Çalışmada kimyasal oksidasyon prosesi ve elektrokimyasal proses ile sentezlenmiş grafen yapıları kullanılmıştır. Hazırlanan poli(MB)/grafen nanokompozit filmlerin elektrokatalitik özellikleri NO_2^- 'nin elektrokimyasal oksidasyonu ile karşılaştırılmıştır. PGE üzerine poli(MB), poli(MB)/GS ve poli(MB)/GO modifiye elektrotlar hazırlanmıştır ve 0,1 M PBS (pH=4,0) içerisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M NaNO_2 'nin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şekil 2.43). 0 ile 1100 mV potansiyel aralığında tarama yapıldığında 865 mV'da oksidasyon piki gözlenmiştir ve çıplak PGE üzerinde NO_2^- 'nin dönüşümsüz oksidasyonuna atfedilmiştir. Bu pik poli(MB)/PGE, poli(MB)GS ve poli(MB)/GO için sırasıyla 855, 850 ve 840 mV'da gözlenmiştir. NO_2^- 'nin oksidasyon pik akımının artması ve pik potansiyelindeki azalışa bakılarak poli(MB)/GO modifiye PGE'nin NO_2^- 'nin elektrooksidasyonunu en iyi şekilde gerçekleştirdiği belirlenmiştir (Erçarıkçı *et al.* 2014).



Şekil 2.43. $1,0 \times 10^{-3}$ M NaNO_2 içeren 0,1 M PBS (pH=4,0) çözeltisinde PGE, poli(MB)/PGE, poli(MB)/GS ve Poli(MB)/GO elektrotların dönüşümlü voltamogramları (Erçarıkçı *et al.* 2014)
*Tarama hızı: 50 mV/s

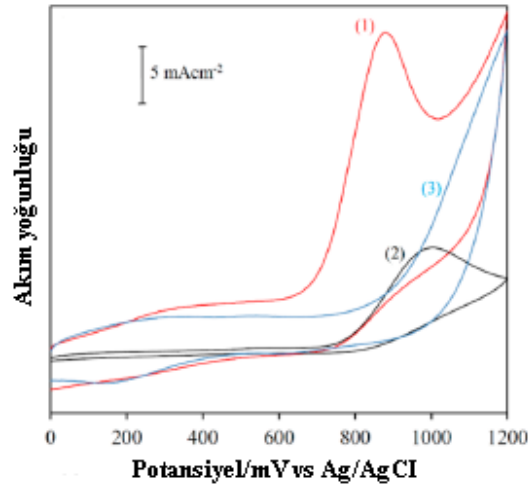
Yine grubumuz tarafından, Grafen esaslı, esnek ve müstakil rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit kağıt elektrot hazırlanarak NO_2^- 'nin amperometrik cevabının incelenmesi için kullanılmıştır. Hummers yöntemi kullanılarak sentezlenen GO'nun vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak GO kağıtları hazırlanmıştır. GO kağıtları rGO'ya indirgemek için

HI çözeltisinde 1 saat bekletilmiştir. rGO kağıt elektrotların elektrokimyasal özelliklerini artırmak için yapıya hem AgNPs ilave edilmiş hem de 200°C'de Ar atmosferinde 1 saat termal işlem uygulanmıştır. rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit kağıt elektrot, 1,0 mM PyY içeren 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde rGO/AgNPs kağıt elektrot üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak poli(PyY) filmi oluşturulmasıyla hazırlanmıştır (Şekil 2.44).



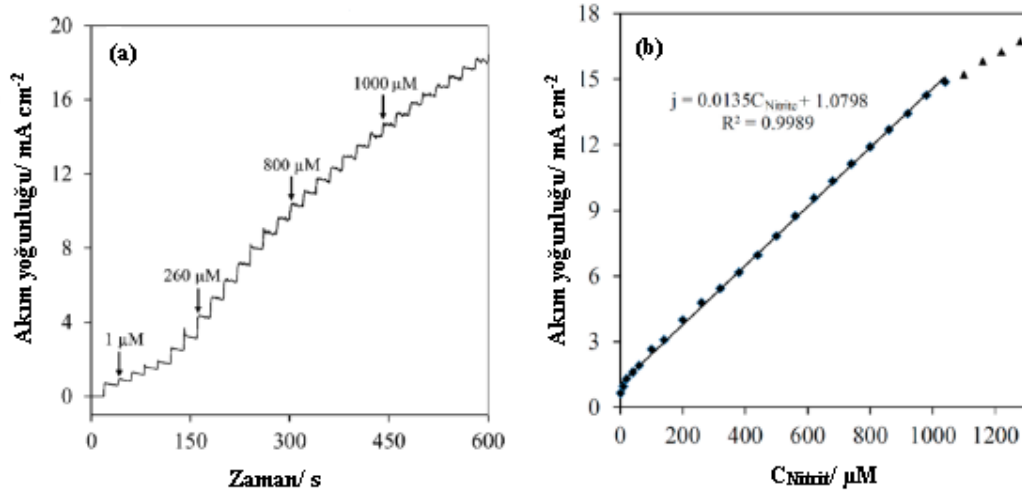
Şekil 2.44. rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit kağıt elektrotunun hazırlanışının şematik gösterimi (Dağcı and Alanyalıoğlu 2016)

rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit kağıt elektrotun 1,0 mM NO₂⁻ içeren ve içermeyen 0,1 M PBS'de (pH=5,0) alınmış voltamogramları ile rGO/AgNPs kağıt elektrodun 1,0 mM NO₂⁻ içeren çözeltide alınmış voltamogramları Şekil 2.45'de verilmiştir. 0,0 ile 1200 mV potansiyelleri arasında rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit kağıt elektrot kullanılarak tarama yapıldığında NO₂⁻ içeren çözeltide 860 mV'da NO₂⁻'nin elektrokatalitik oksidasyonuna karşılık gelen pikin oluştuğu belirlenmiştir. Tarama yönü değiştirildiğinde herhangi bir pik oluşumu gözlenmediğinden NO₂⁻ dönüşümsüz olarak NO₃⁻'e dönüşmekte olduğu rapor edilmiştir (Dağcı and Alanyalıoğlu 2016).



Şekil 2.45. rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit (1, 3) ve rGO/AgNPs (2) kağıt elektrotların 1,0 mM NO_2^- içeren (1, 2) ve içermeyen (3) 0,1 M PBS’de (pH=5,0) alınmış voltamogramları (Dağcı and Alanyalıoğlu 2016)

*Tarama hızı: 50 mV/s



Şekil 2.46. (a) rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit kağıt elektrot üzerinde 0,1 M PBS (pH=5,0) çözeltisine ardışık NO_2^- ilaveleri ile elde edilen NO_2^- ’nin elektrokatalitik oksidasyonuna karşılık gelen akım yoğunluğu-zaman grafiği (b) Akım-zaman grafiğinden türetilen kalibrasyon eğrisi (Dağcı and Alanyalıoğlu 2016)

*Uygulanan potansiyel: 860 mV, karıştırma hızı: 750 rpm

NO_2^- ’nin amperometrik dedeksiyonu; rGO/AgNPs/poli(PyY) hibrit kağıt elektrot üzerinde; 60 ardışık döngü ile poli(PyY) filmi oluşturularak pH değeri 5,0 olan PBS’de 860 mV potansiyel değerinde gerçekleştirilmiştir. Amperometrik çalışma 750 rpm dönüş hızında karıştırılan çözeltide yapılmıştır. Karıştırılan 0,1 M PBS (pH=5,0)

çözeltilisine NaNO_2 'nin farklı konsantrasyonları ardışık olarak ilave edilerek oluşturulmuş akım yoğunluğu-zaman grafiği Şekil 2.46.a'da sunulmuştur. Akım yoğunluğu-zaman grafiği incelendiğinde zamanla çözeltide NO_2^- konsantrasyonuna bağlı olarak oksidasyon akımının arttığı görülmektedir. Elektrotun akım cevabının 3 s'den daha kısa sürede sabit kalması, elektrokatalitik reaksiyonun oldukça hızlı olduğunu gösterdiği rapor edilmiştir (Dağcı and Alanyalıoğlu 2016).

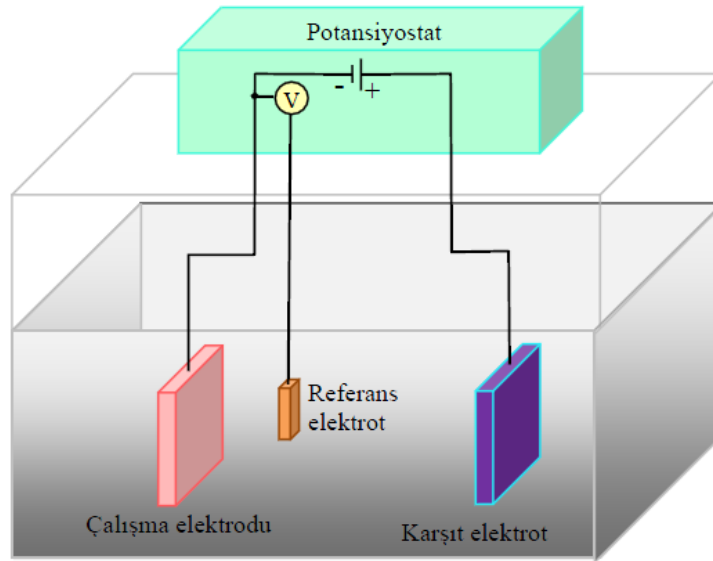
Akım yoğunluğu–zaman grafiğinden elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 2.46.b’de verilmiştir. Oksidasyon akım yoğunluğunun, NO_2^- konsantrasyonu 1×10^{-7} M ile 1×10^{-3} M konsantrasyon aralığında lineer olarak değiştiği belirlenmiştir. 1×10^{-3} M konsantrasyon değerinden sonra doğrusallığın bozulduğu dikkate değerdir. Kalibrasyon eğrisinin eşitliğinin $j(\text{mAcm}^{-2}) = 1,0798 + 0,0135 C_{\text{nitrit}}(\mu\text{M})$ olduğu ve korelasyon katsayısı ise 0,9989 olarak belirlenmiştir. Bu metodun duyarlılığının $13,5 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1} \text{cm}^{-2}$, elektrotun dedeksiyon limitinin (S/N: 3,0 için) $1,2 \times 10^{-8}$ M olduğu tespit edilmiştir (Dağcı and Alanyalıoğlu 2016).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimya, madde (hücre içinde bulunan elektrotlar) ile elektrik enerjisi arasındaki ilişkiyi inceleyen, elektriksel değişkenlerin ölçümünü yapan ve bu ölçümleri kimyasal parametrelerle ilişkilendirebilen bir kimya dalıdır. Elektrokimyasal yöntemlerde reaksiyon elektrot ve çözelti ara yüzeyinde gerçekleşir; çünkü elektrot (katı sistem)-çözelti (sıvı) sistemine bir elektriksel etki uygulanır ve bu etki sonucu sistemin verdiği cevap incelenir. Elektrokimyasal reaksiyon gerçekleştirebilmek için elektrokimyasal hücre, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotla çalışılan elektrokimyasal tekniğe göre uyarıcı sinyal üreten potansiyostat gereklidir. Elektrokimyasal bir reaksiyon, iki elektrotlu veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir. Şekil 3.1’de üç elektrotlu bir hücre düzeneği verilmiştir.



Şekil 3.1. Üç elektrotlu hücre

İki elektrotlu sistemler, çalışma elektrotuyla karşıt elektrottan oluşur. İki elektrot arasına uygulanan potansiyel, yüksek empedanslı elektronik voltmetre ile akım ise bir ampermetre ya da galvanometreyle ölçülür. İki elektrotlu hücrelerde elektrot potansiyeli ve elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemediğinden, gerçek elektrot potansiyeli belirsizdir. Bundan dolayı potansiyel kontrollü elektrokimyasal çalışmalarda genellikle üç elektrotlu sistemler tercih edilir. Üç elektrotlu sistemlerde çalışma, karşıt ve referans olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır. Çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektroda göre belirlendiği için reaksiyonun her safhasında elektrot potansiyeli bilinen bir değere sahiptir. Akım, çalışma elektrotuyla karşıt elektrot arasından geçer. Elektrokimyasal çalışmalar, elektroaktif bileşenlerin hava ile oksidasyonunu engellemek için elektrokimyasal çözeltiden inert argon gazı geçirildikten sonra gerçekleştirildi.

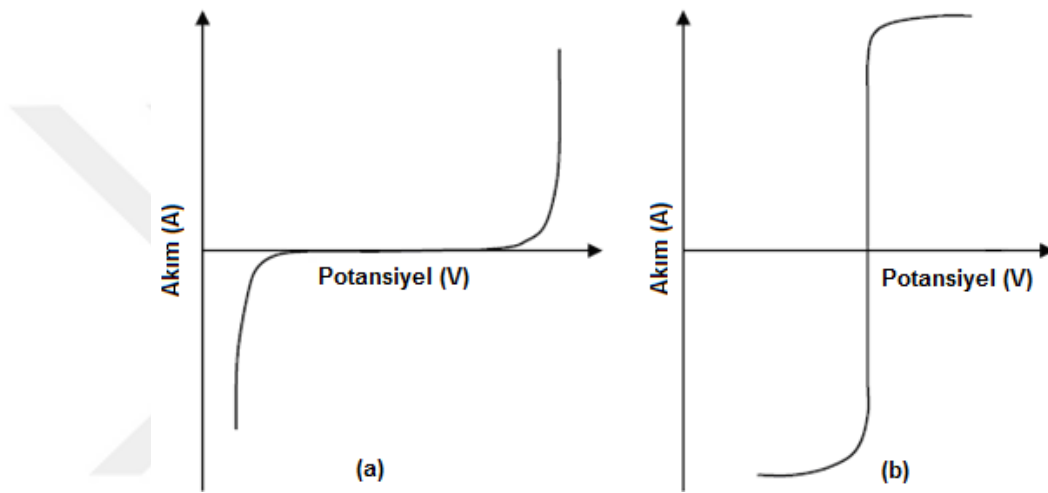
3.1.2. Elektrotlar

Üç elektrotlu sistemlerde, çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrot kullanılır.

3.1.2.a. Referans elektrotlar

Yarı hücre potansiyeli sabit ve potansiyel değeri bilinen referans elektrotlar; çalışma elektrotunun potansiyelinin ölçülmesine kılavuzluk eden, çözeltinin bileşiminden bağımsız ve reaksiyon ile hiçbir ilgisi olmayan elektrotlardır. Referans elektrotlar tüm voltametrik ölçümler ve potansiyel kontrollü elektroliz için gereklidir. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının önlenmesi ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. İdeal bir referans elektrot; tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar, zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır (az bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner) ve sıcaklık değişimiyle potansiyelde çok küçük bir histerisis gösterir.

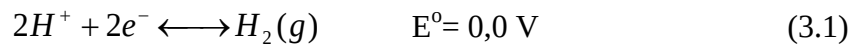
İçlerinden akım geçerken potansiyeli çok az değişen elektrotlara ideal polarize olmayan elektrot, potansiyeli akıma bağlı olan elektrotlara da ideal polarize elektrot denir. Genellikle referans elektrotlar polarize olmayan elektrotlardan seçilir. Kalomel, hidrojen ve platin elektrotlar polarize olmaz ve bu özellikleri nedeniyle elektrokimyasal ölçmelerde referans elektrot olarak kullanılırlar. İdeal polarize ve polarize olmayan elektrotlar için akım potansiyel diyagramları Şekil 3.2’de verilmiştir.



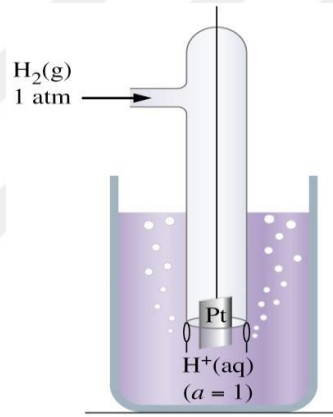
Şekil 3.2. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım potansiyel diyagramı

Standart hidrojen referans elektrot (SHE), doymuş kalomel referans elektrot (DKE) ve gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot genel olarak kullanılan referans elektrotlardır.

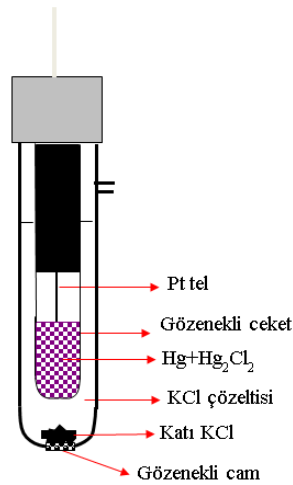
SHE bağlı yarı-hücre potansiyelleri hakkında bilgi veren genel bir referans elektrotudur. SHE’ler geçmişte referans elektrot olarak kullanılmalarının yanı sıra pH ölçümlerinde indikatör elektrot olarak da kullanılmışlardır. Geleneksel olarak SHE’nin potansiyeli, standart sıcaklık ve basınçta (298 K, 1,0 atm) 0,0 V olarak kabul edilir.



SHE, elektron aktarımını sağlayan, iletken ve üzerinde ince platin siyahı ile kaplanmış bir platin levhadan oluşur. Bu levha üzerinden geçirilen H_2 gazının basıncı 1 atm ve levhanın daldırıldığı çözeltinin H^+ iyonu aktivitesi birim aktivitededir (Şekil 3.3). SHE'nin potansiyeli sıcaklık, çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu ve elektrot yüzeyindeki hidrojenin basıncına bağlıdır. Yarı hücre reaksiyonunun referans konumunda olması için bu parametrelerin çok dikkatli kontrolü gerekir. SHE temelde çok önemli olmasına rağmen, elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlük nedeniyle uygulamada pek kullanışlı değildir. Bu nedenle, SHE'nin yerini Hg, Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması ve kullanımı daha kolay referans elektrotlar almıştır.

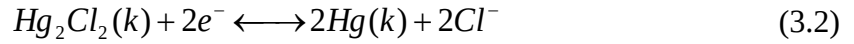


Şekil 3.3. Standart hidrojen referans elektrot



Şekil 3.4. Doygun kalomel referans elektrot

DKE, Hg_2Cl_2 ve metalik Hg'dan oluşturulmuş bir karışım ve KCl çözeltisinden oluşur. Hazırlanışının kolaylığından dolayı en çok kullanılan referans elektrotlardan birisidir (Şekil 3.4). DKE'nin yarı tepkimesi,

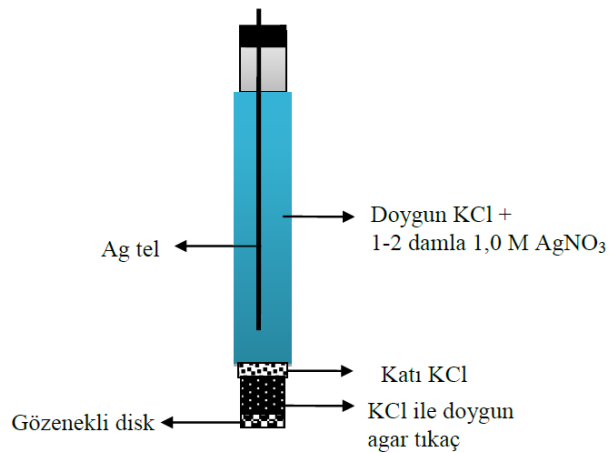


olup, 25°C'deki standart elektrot potansiyeli 0,244 V'tur. DKE'nin potansiyeli standart hidrojen elektrotuna karşı ölçülmüştür.

Çok yaygın kullanılan ikinci bir referans elektrot olan Ag/AgCl elektrot, 60°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilir olmasından ötürü DKE'ye göre avantajlıdır. Bu elektrot, elektrolitik yoldan AgCl ince tabakası ile kaplanan bir gümüş telin, hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilir (Şekil 3.5). Ag/AgCl elektrotuna ait yarı hücre tepkimesi,



şeklindedir ve standart elektrot potansiyeli, 25°C'de 0,22 V'tur.



Şekil 3.5. Gümüş/gümüş klorür referans elektrot

Referans elektrotların potansiyeli zamanla kayabileceğinden dikkatli bir şekilde yaklaşık 3,0 M'lık KCl çözeltilerde muhafaza edilmelidir. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarımızda, laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanabilen ve oldukça kullanışlı olan Ag/AgCl referans elektrot tercih edilmiştir.

3.1.2.b. Karşıt elektrotlar

Karşıt elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır ve elektrokimyasal reaksiyonlarda genelde altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler gibi inert materyaller kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarımızda karşıt elektrot olarak platin tel elektrot kullanıldı (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Platin karşıt elektrotlar

3.1.2.c. Çalışma elektrotları

Üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrot ise çalışma elektrotudur. Dolayısıyla çalışma elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzey görevi görür. Elektrokimyasal çalışmalarda altın, platin, yüzeyleri ince yarıiletken film kaplı cam ya da kuartz elektrotlar ve camsi karbon gibi "inert" materyaller çalışma elektrotu olarak kullanılır. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Çünkü elektrokimyasal bir hücrede çalışma elektrotu redüksiyon esnasında katot olarak, oksidasyon esnasında ise anot olarak görev yapmaktadır. Katot materyali olarak civa, karbon, gümüş, platin, altın ve

pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali olarak da platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılır.

İdeal bir çalışma elektrotu, analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Çalışma elektrotu referans elektrotun tersine kolayca polarize edilebilmeli, yani gerilimi değiştirilebilmelidir. Bilimsel çalışmalarda genellikle çalışma elektrotu olarak Altın (Au), ITO, GCE ve kağıt elektrotlar kullanılmaktadır. Au çalışma elektrotu olarak belli bir derişime kadar oksijen ile etkileşmediği için yüzeyi kimyasal işlemlerden geçirilerek (modifiye edilerek) de kullanılmaktadır. Au çalışma potansiyel aralığı (potansiyel penceresi), elektriksel iletkenliği, mekanik özelliği, kolay bulunabilir olması nedeniyle çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Özellikle Au atomlarının (111) yönelimi sonucu, bir altın atomu çapında, yaklaşık 0,3 nm yüksekliğe sahip, üçgensel tabakalar halinde kristalize yapı oluşur. Bu yüzeyler atomik seviyede düz olup, üçgensel biçimler hegzagonal altın yüzeyine has atomik basamaklardır ve bu basamakların kalınlığı yaklaşık bir Au atomunun çapı kadardır (Alanyalıoğlu 2006). Bu tür yüzey özellikleri bilinen kristal yapılar, özellikle morfolojik araştırmalarda referans yüzey olarak kullanılırlar. Au(111), Au metalinin atmosfer ortamında inert olması, STM ile iyi karakterize edilmiş olması, kolayca temin edilebilir olması, bir kez hazırlandıktan sonra basit prosedürlerle temizlenerek tekrar kullanılabilir olması ve Au(111) kristal yüzeyinin kolay hazırlanması, diğer kristal yapılarının hazırlanmasına göre daha basit olması gibi avantajlara sahiptir (Lee 2007).

ITO optiksel olarak geçirgen, aynı zamanda iletken bir elektrot olduğu için optiksel özelliklerin incelenmesinde kullanılmaktadır. ITO kaplı kuartz veya cam elektrotlar en çok tercih edilen yarıiletken modifiye optikçe geçirgen elektrotlardır. GCE genellikle pahalı olmaması, oksitlenme kinetiğinin oldukça yavaş olması ve geniş potansiyel aralığında inert davranış sergilemesi gibi özelliklere sahip olmasından dolayı son yıllarda elektroanalitik araştırmalarda çok fazla kullanılan bir elektrot haline gelmiştir. GCE yüzey modifikasyonuna çok uygun olmasından dolayı doğrudan bağlanarak kaplama yöntemlerinde en çok kullanılan elektrotlardandır.

Kâğıt elektrotlar esnektir ve bu özelliklerinden dolayı in-vivo çalışmalarda kullanılabilirler. İstenildiği gibi katlanabilir, istenilen boyutlarda, şekillerde kesilebilir ve iki taraflı elektronik yüzeylerde kullanılabilir olmalarından dolayı destekli elektrotlardan daha üstün özelliklere sahiptirler. Bu tez çalışmasında CNTs'e MB katkılı kâğıt elektrotlar hazırlanarak çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan çalışma elektrotlarının özellikleri ve hazırlanma prosedürleri aşağıda verilmiştir.

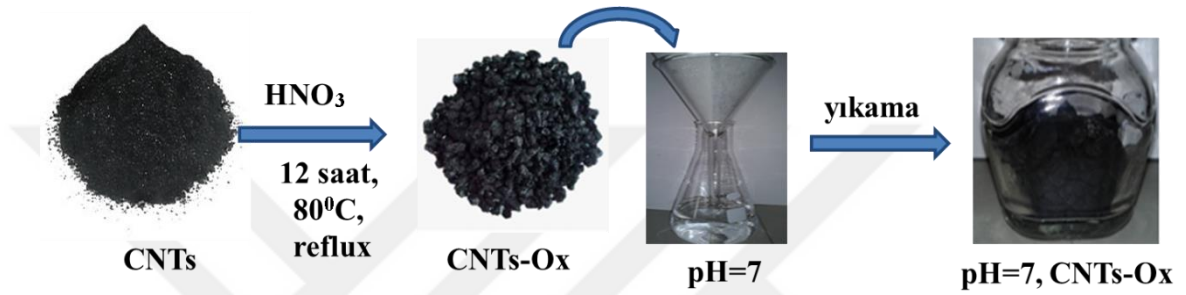
3.1.3. CNTs ve CNTs-Ox/MB kâğıt elektrotlar

CNTs kâğıt elektrotlar literatürde çok fazla çalışılmamış olmasının yanı sıra hala iletkenlik, esneklik, dayanıklılık ve yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi gerekliliği açıktır. CNTs'e çeşitli materyaller katkılanarak farklı özelliklere sahip elektrotlar hazırlanmıştır fakat bu elektrotların iyileştirilme çalışmaları hız kesmeden devam etmektedir. Bu kâğıt elektrotlar; vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak elde edilebilirler. CNTs kâğıt elektrotları hazırlamak için öncelikle satın alınan MWCNTs fonksiyonelleştirilir yani yüzeyine oksijen içeren gruplar bağlanarak CNTs-Ox yapısı elde edilir. Daha sonra CNTs-Ox materyali su içinde dispers edilir. CNTs-Ox yapısının iletkenliği CNTs'den düşüktür ve özellikleri değiştirilmeden, CNTs-Ox'un iletkenliği artırılabilir. CNTs-Ox yapısının iletkenliğini arttırmak amacıyla başta onları indirgemek için kullanılan indirgeme yöntemleri olmak üzere, CNTs-Ox dispersiyonu içerisine iletkenliği artırıcı materyallerin katkılanması gibi yöntemler uygulanabilmektedir. Bizim de amacımız iletkenliği yüksek, oldukça esnek ve dayanıklı CNTs esaslı boyar madde katkılı kâğıt elektrotlar hazırlamaktır.

CNTs'in fonksiyonel hale getirilmesi

CNTs'in dış yüzeyleri sp^2 hibrit yapısına sahip olduğundan diğer materyaller ile etkileşebilmeleri için fonksiyonel hale getirilmeleri gerekmektedir. CNTs'i fonksiyonel hale getirmek için asit karışımında muamele edilmektedir. Satın alınan MWCNTs'ten 1,5 g tartılıp üzerine 450,0 mL HNO_3 eklenerek 15 dakika ultrasonik işlem ile dispers

edildi. Hazırlanan karışım reaksiyon balonuna alındı ve reflux düzeneğine bağlandı. Karışım kaynamaya başladıktan sonra 80°C’de 12 saat reflux edildi. Böylece oksidasyona maruz bırakılarak CNTs-Ox yapısı elde edildi. Süzgeç kâğıdından süzülen CNTs-Ox, pH nötral olana kadar saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Bu şekilde CNTs fonksiyonel hale getirildi. CNTs’in fonksiyonelleştirilmesine ait temsili gösterim Şekil 3.7’de sunulmuştur.



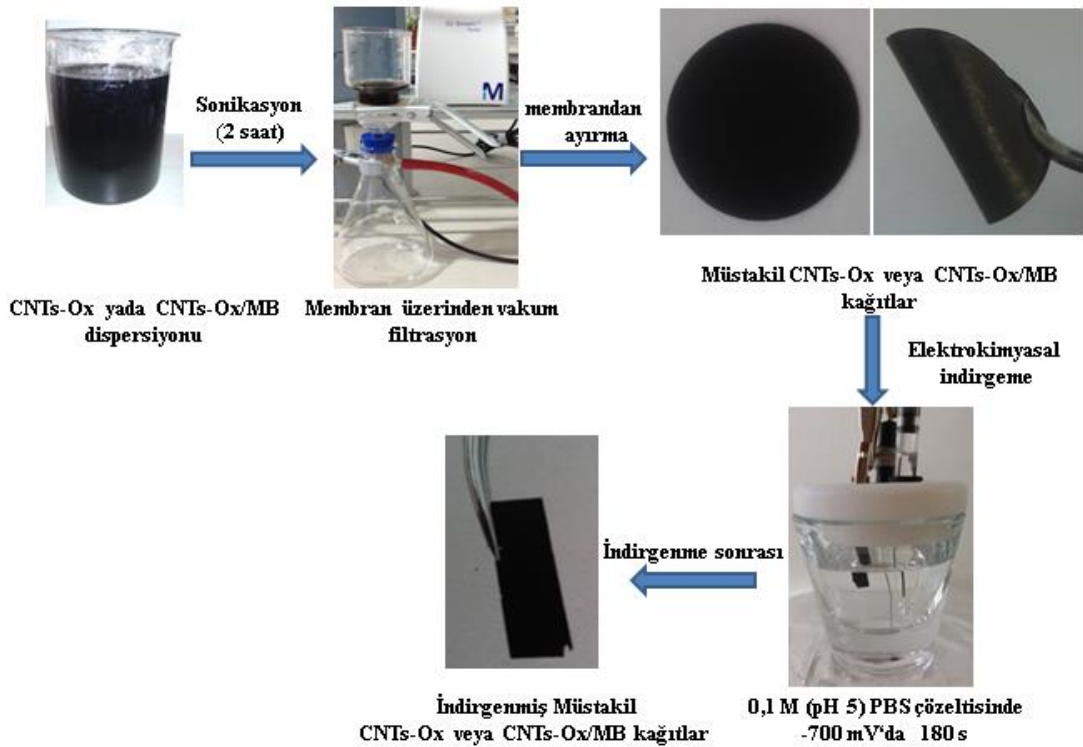
Şekil 3.7. CNTs-Ox hazırlanmasına ait temsili gösterimi

CNTs-Ox süspansiyonunun hazırlanması: CNTs-Ox her ne kadar fonksiyonel hale getirilip hidrofilik özellik gösterse de, yeteri kadar amfifilik özellik gösteremediği için suda kolayca çözünen bir yapıya sahip değildir. 150,0 mg CNTs-Ox 1500,0 mL saf su içerisinde 5 saat dispers edildikten sonra bir gece bekletildi. Bu şekilde homojen bir dispersiyon (CNTs-Ox, 0,1 mg/mL) elde edildi.

CNTs-Ox/MB süspansiyonlarının hazırlanması: Farklı kompozisyona sahip üç farklı CNTs-Ox/MB süspansiyonları hazırlanmıştır. İlk olarak mg CNTs-Ox başına 0,02 mg MB adsorbe olan kompozit hazırlamak için 1500 mL 0,1 mg/mL CNTs-Ox dispersiyona 0,0176 mM MB çözeltisinden 500 mL ilave edilmiştir. Daha sonra mg CNTs-Ox başına 0,01 mg MB adsorbe olan kompozit hazırlamak için 1500 mL 0,1 mg/mL CNTs-Ox dispersiyona aynı MB çözeltisinden 250 mL ilave edilmiştir. Son olarak mg CNTs-Ox başına 0,005 mg MB adsorbe olan kompozit hazırlamak için 1500 mL 0,1 mg/mL CNTs-Ox dispersiyona MB çözeltisinden 125 mL ilave edilmiştir. Hazırlanan bütün kompozitlerde bulunan CNTs-Ox ve MB’nin etkileşmesi için 2 saat süreyle sonikasyon işlemi uygulanmıştır. CNTs-Ox yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplar ile katyonik MB molekülleri arasında elektrostatik etkileşimin yanında, π - π

etkileşimlerinin de gerçekleşmesine bağlı olarak, CNTs-Ox yüzeylerine MB molekülleri adsorbe olmuştur.

CNTs-Ox ve CNTs-Ox/MB kağıt elektrotların hazırlanması: Katkılanmamış CNTs-Ox dispersiyonu ve farklı kompozisyon oranlarında hazırlanan CNTs-Ox/MB süspansiyonları 0,2 µm por çapına sahip naylon66 membran (Supelco) üzerinden vakum filtrasyon sistemi (EZ-Stream Pump) kullanılarak filtre edildi ve CNTs esaslı kağıt elektrotlar elde edildi. Filtrasyon işleminden sonra CNTs esaslı kağıtlar bol saf su ile yıkayıp oda koşullarında 4 saat kurutuldu. Şekil 3.8’de CNTs-Ox ve CNTs-Ox/MB kağıt elektrotların hazırlanmasının şematik gösterimi yer almaktadır. Hazırlanan CNTs-Ox esaslı kâğıtların elektrot olarak kullanılmadan önce elektrokimyasal indirgeme prosedürü uygulanarak elektroaktiviteleri artırılmıştır. Elektrokimyasal indirgeme işlemi, hazırlanan kağıtların çalışma elektrotu olarak kullanıldıkları üç elektrotlu hücre sisteminde 0,1 M PBS (pH=5,0) içeren çözeltide -700 mV sabit potansiyelde 180 s elektrolizi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. CNTs-Ox ve CNTs-Ox/MB kağıt elektrotların hazırlanmasının şematik gösterimi

3.1.3.a. Kullanılan kimyasallar

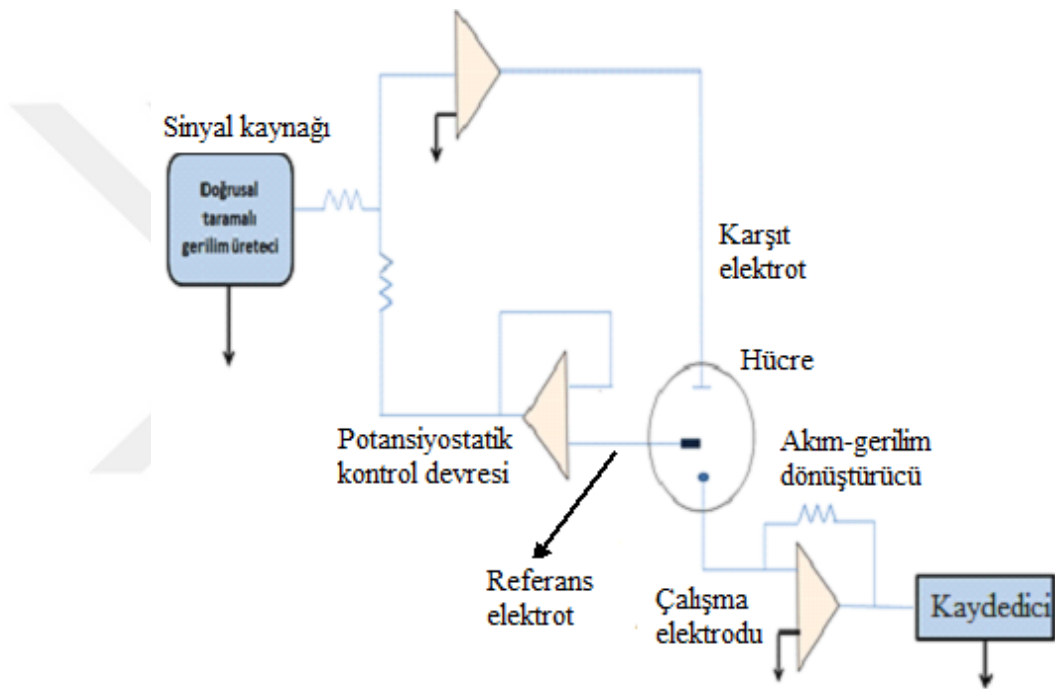
- MWCNTs (carbon >95 %, O.D. x L 6-9 nm x 5 μ m) (Sigma-Aldrich)
- MB (Merck)
- NaNO₂ (Acros)
- Na₂HPO₄ (Merck)
- NaH₂PO₄ (Merck)
- K₃Fe(CN)₆ (Merck)
- KNO₃ (Merck)
- HNO₃ (Sigma Aldrich)
- Cu(NO₃)₂. 2,5 H₂O (Merck)
- Cd(NO₃)₂. 8 H₂O (Merck)
- Co(NO₃)₂. 6H₂O (Merck)
- Zn(SO₄). 7 H₂O (Merck)
- Ca(NO₃)₂. 4 H₂O (Merck)
- AgNO₃ (Sigma-Aldrich)
- KCl (Riedel-de Haën)
- Mg(NO₃)₂. 6 H₂O (Merck)
- Ba(NO₃)₂ (J.T.Baker)
- Pb(NO₃)₂ (EMİR KİMYA)
- Sülfanilamid (Sigma-Aldrich)
- N-(1-Naftil) etilendiamin dihidroklorür (NED) (Sigma-Aldrich)
- HCl (Sigma Aldrich)

3.1.4. Çözücü ve destekleyici elektrolit

Elektrokimyasal reaksiyonda, elektroaktif maddeyi çözecek çözücünün yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüksek saflığa sahip olması tercih edilir. Çözücünün parçalanma potansiyelinin elektroaktif bileşiğinkinden büyük olması gerekir. Aksi halde çözücünün kendisi reaksiyona girer. Aynı durum destekleyici

elektrolit içinde geçerlidir. Bu yüzden destekleyici elektrolit inert olarak seçilmelidir. Sulu ortamda böyle bir problem yoktur. Çalışmalarımız sulu ortamda gerçekleştirildiğinden destekleyici elektrolit olarak tampon çözeltiler ve KNO_3 tuzu kullanıldı.

3.1.5. Elektrokimyasal analizör (potansiyostat)



Şekil 3.9. Elektroanalitik cihazlar için genel şema

Potansiyostat, referans elektrotu karşın çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan ve farklı elektrokimyasal teknikleri uygulamada kullanılan elektronik bir aygıttır. Potansiyostatın içinde bulunduğu elektroanalitik amaçlı cihazların bileşenleri; voltmetre, çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olmak üzere dört ana bölümden oluşur. Cihazın sinyal jeneratörü, özellikleri incelenmek istenen numune ve tekniğe bağlı olarak AC (alternatif akım) veya DC (doğru akım) kaynağından oluşur. Elektrota uygulanan AC veya DC uyarma sinyali sonucu numune etkilenecek şekilde gerek akım, gerekse potansiyel yönünden bir analitik sinyal oluşturur. Bu analitik sinyalin anlaşılabilir bir dile çevrilmesi gerekir ve bu işlemi dedektörler (transduser)

gerçekleştirir. Elektroanalitik tekniklerde, analitik sinyal elektrotlar vasıtasıyla elektrik akımına dönüştürülür. Bu akım sinyal işlemciye giriş sinyali olarak girer ve eğer değeri düşükse yükseltici (amplifier) vasıtasıyla artırılarak değişik işlemlere tabi tutulurlar (Şekil 3.9)

Çalışmalarda, Epsilon ve Gamry marka işlemsel yükseltgeçli potansiyostatlar kullanılmıştır.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler

Bir elektrokimyasal hücre; uygun bir elektrolit çözeltisine daldırılmış elektrotlar olarak isimlendirilen iki elektriksel iletkenden oluşmaktadır. Bu iki elektriksel iletkenden biri indirgenme reaksiyonunun olduğu elektrot olan katottur diğeri ise ve yükseltgenmenin olduğu elektrot olan anottur. İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonları fiziksel olarak iki farklı yolla oluşturulabilir. Birincisi uygun bir kap içerisinde yükseltgen ve indirgen arasında doğrudan bir temas ile diğeri ise elektron aktarımının, indirgenin ve yükseltgenin fiziksel olarak birbirinden ayrı gerçekleştiği bir elektrokimyasal hücrede.

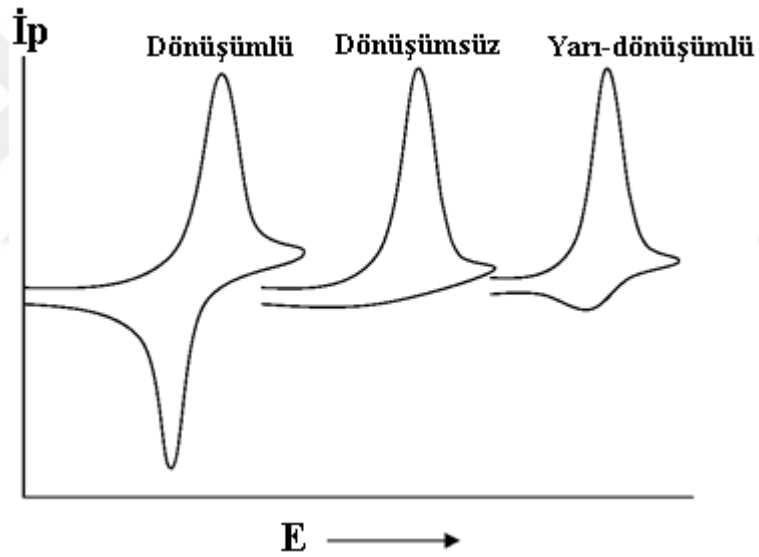
Elektrokimyasal hücreler; Galvanik (Voltaik) hücre (pil); kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştüğü düzenekler ve Elektrolitik hücre (elektroliz hücresi); kendiliğinden gerçekleşmeyen reaksiyonların ilerlemesi için elektrik enerjisinin kullanıldığı hücrelerdir.

3.2.1.a. Voltametri

Voltametri, çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak, analit hakkında bilgi edinilen bir yöntemdir. Voltametrizde elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyel uyarma sinyalleri

uygulanır ve bu uyarma sinyalleri, yönteme göre karakteristik akım oluşturur. Üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akımın  l  lmesine ve iki elektrotlu hücrelerde ise iki elektrot arasındaki akımın  l  lmesine dayanır. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu, çalışma elektrotunda oluşan akıma karşı, çalışma elektrotunun potansiyelinin grafiği voltamogramı verir.

Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü ( nce elektron transferi daha sonrada kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği EC tipi dönüşümlü) olabilir (şekil 3.10). Genel olarak elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar bir voltamogramın şeklini belirleyici unsurlardır.



şekil 3.10. Dönüşümlü, dönüşümsüz ve yarı dönüşümlü voltamogramlar

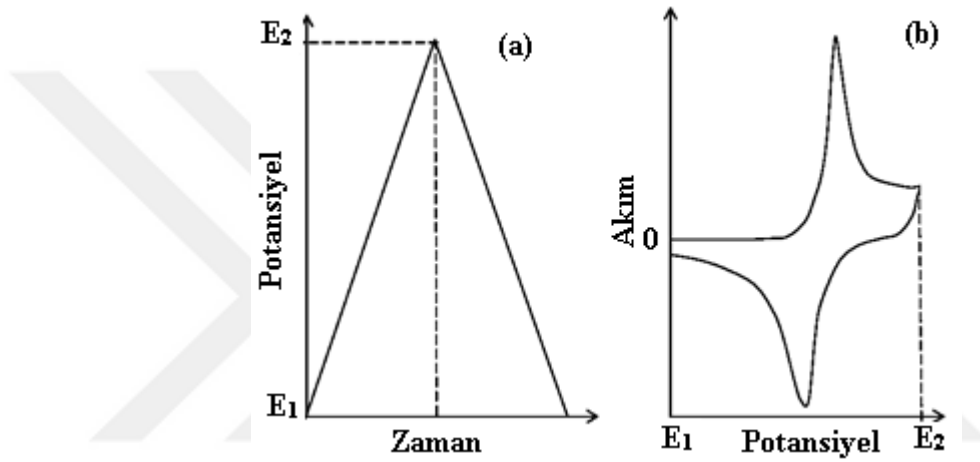
Dönüşümlü bir sistem için temsili reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Dönüşümsüz reaksiyonlarda dönüşüm taramasında herhangi bir pik akımı gözlenmeyip temsili reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Önce elektron transferi daha sonra kimyasal reaksiyondan kaynaklanan (yarı-dönüşümlü) voltamogramlar da küçük bir dönüşüm piki görmek mümkündür.



Şekil 3.11. Dönüşümlü voltametri tekniğinde çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel (a) ve bunun sonucunda oluşan akım-potansiyel eğrisi (Voltamogram) (b)

Dönüşümlü voltametri tekniği ile bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiği, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığı ve indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı anlaşılır. Dönüşümlü voltametri tekniğinde, çalışma elektrotunun potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak, E1 potansiyelinden E2 potansiyeline doğru sabit bir tarama hızında değiştirilir. E2 dönüşüm potansiyeline erişildikten sonra tarama yönü değiştirilerek aynı tarama hızında, E2 potansiyelinden E1 potansiyeline doğru potansiyel taraması yapılır. Bu şekilde tarama istenildiği kadar tekrarlanır ve tarama hızı da değiştirilebilir. Tüm bu potansiyel taraması sonucunda çalışma elektrotunda meydana gelen akım, potansiyele karşı grafik edilir (Şekil 3.11).

Tersinir (dönüşümlü) bir reaksiyonda;

- ✓ Katodik ve anodik pik akımlarının oranı bire eşittir,

$$\frac{|i_{pc}|}{|i_{pa}|} \cong 1 \quad (3.7)$$

- ✓ Katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark;

$$\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}| = \frac{59,2}{n} \text{ mV (25°C)} \quad (3.8)$$

- ✓ Dönüşümlü voltametri tekniğinde pik akımları Randles-Sevcik eşitliği ile verilir (Malachuk *et al.* 1969).

$$I_p = 2,687 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte, I_p , pik akımı (Amper); C , elektroaktif türün çözelti konsantrasyonu (mol/cm^3); A , çalışma elektrotunun yüzey alanı (cm^2); D , elektroaktif türün difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); v , tarama hızı (V/s) olarak verilmiştir. Sabit bir tarama hızı uygulandığında, I_p değeri maddenin derişimi ile doğru orantılıdır ve bundan yararlanılarak kantitatif analiz yapılabilir.

3.2.1.b. Potansiyel kontrollü elektroliz

Bu yöntemde elektrot potansiyeli sabit tutularak reaksiyon yapılır. Eşitlik 3.5 için, elektroaktif türün yükseltgenme veya indirgenmesi reaksiyonunda, yüzeye gelen elektroaktif tür miktarı zamanla azalacak, zamana bağlı olarak akım da düşecek ve reaksiyon sona erecektir. Böylece potansiyel ayarlanarak seçici bir reaksiyon gerçekleşecektir. Bu teknik sayesinde akım da kontrol edilerek elektroaktif türler yüzeyde istenilen kalınlıkta elektrokimyasal olarak biriktirilebilir. Potansiyel kontrollü elektroliz ancak üç elektrotlu sistemlerde uygulanabilmektedir. Bu elektrokimyasal yöntem özellikle CNTs kağıtların elektrokimyasal indirgenmesi ve analit çözeltisinin

optimum pH değerinin belirlenmesi sırasında kullanılmıştır. Kinetik bilgiler almak amacıyla potansiyel kontrollü elektroliz işlemi sonucunda elde edilen akım-zaman eğrileri değerlendirilmiştir.

3.2.2. Moleküler absorpsiyon ve saılma yöntemleri

3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) absorpsiyon spektroskopisi

Absorpsiyon elektromanyetik ışının katı, sıvı, gaz ortamdan geçtiğinde bazı frekanslarının ortam tarafından seçici olarak tutulması prosesidir. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, elektromanyetik radrasyonun 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın “b” ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

Absorpsiyon prosesi, Lambert-Beer kanunu ile açıklanmaktadır. Lambert-Beer kanununa göre;

$$A = -\log T = \log \frac{P_o}{P} = \epsilon bc \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte, A; Absorbans, T; geçirgenlik, P₀; gelen ışının gücü, P; çıkan ışının gücü, ε; molar absorbtivite katsayısı (L.mol⁻¹.cm⁻¹), b; ışının madde içinde aldığı yol uzunluğu (cm) ve c; numune konsantrasyonu (mol.L⁻¹)’dur. UV ve görünür bölgede meydana gelen absorbsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Radyasyonu absorblayan türler bir üst enerji seviyelerine uyarılırlar.

Absorbans ile geçirgenlik arasında, Eşitlik 3.10’ye göre logaritmik ilişki vardır.

Her bir molekül için absorpsiyon piklerinin dalga boyları (enerjileri) farklıdır ve bu yüzden uyarılma dalga boyları incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Uyarılmış türlerin yaşam süreleri kısa olup çeşitli ışımalı ve ışımasız durulmalar ile absorplanan enerjiler dışarı verilir. Moleküler bir M türünün UV veya görünür ışığını absorplaması iki basamakta gerçekleşen bir olaydır. Birinci aşama o türün elektronik uyarılmasıdır.



Uyarılmış halin yaşam süresi çok kısadır (10^{-8} - 10^{-9} saniye) ve herhangi bir geri dönüş olayı (relaksasyon) ile son bulur. Uyarılmış halden geri dönüş, absorpsiyon olayının ikinci aşamasıdır; en çok karşılaşılan türü de uyarılma enerjisinin ısıya dönüşümü şeklinde olanıdır.



Geri dönüş, M^* 'ın yeni taneciklere parçalanması şeklinde olabilir ve açığa çıkan ısı enerjisi çok az olduğu için bu enerjiyi ölçmek mümkün olmayabilir. Bir diğer geri dönüş şekli ise ışımalı reaksiyonlardır ve floresans ve fosforesans olarak iki şekilde meydana gelebilir.

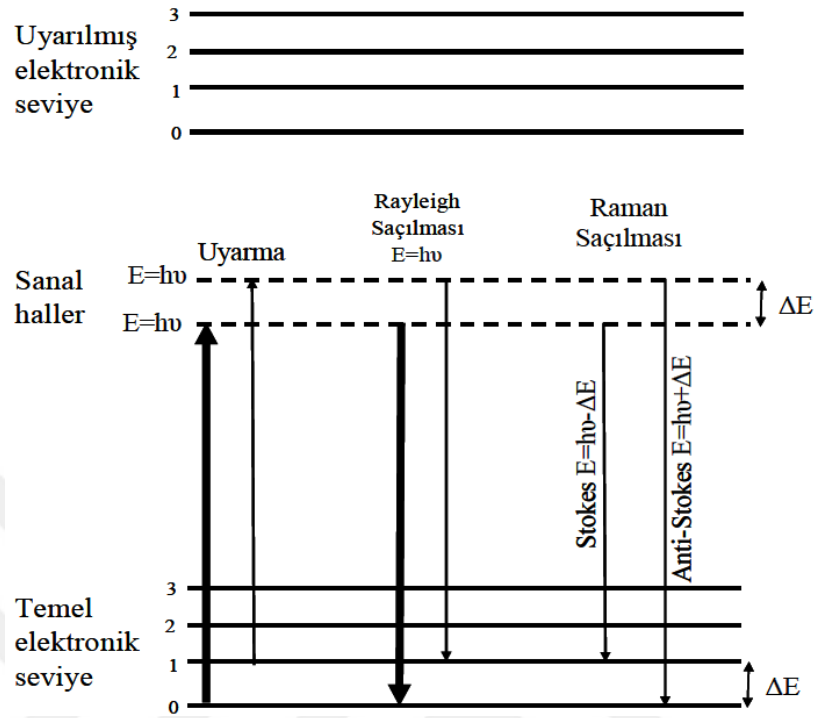
Moleküler absorpsiyon ölçümleri için kullanılan cihazlarda bir dış radyasyon kaynağı (tungsten lamba, hidrojen veya döteryum lamba, ksenon lamba) ve ondan bağımsız bir numune kısmı (sıvılar için küvet içindeki sıvı çözelti, katılar için optikçe geçirgen elektrot (OTE) üzerine adsorblanmış katı materyal) vardır. Bazı cihazlarda ışın, dalga boyu seçiciden geçtikten sonra numuneye ulaşırken bazılarında ise, önce numuneden geçen ışın daha sonra dalga boyu seçiciye ulaşır. Numune ve dalga boyu seçiciden geçen ışın fotoelektrik transduser (foton çoğaltıcı tüp veya fotodiyot serileri) vasıtasıyla dedekte edildikten sonra, sinyal işlemci vasıtasıyla anlaşılır hale dönüştürülür. UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisinden MWCNTs esaslı kompozit elektrot hazırlanması prosedürü esnasında kompozit oranlarının belirlenmesinde

yararlanılmıştır. UV-görünür bölge absorpsiyon çalışmaları Shimadzu Europe- UV-3101 PC cihazı ile yapılmıştır.

3.2.2.b. Raman spektroskopisi

Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti (lazer) ile etkileşmesi sırasında, ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayı ise, Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında, Raman saçılmasına göre $10^4 - 10^5$ kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, molekül ile etkileşen ışığinkine göre oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem, Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde, molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır.

Bir taneciğin Raman saçılması ve IR absorpsiyon spektrumları birbirine çok benzerdir. Bu iki teknik birbirinin tamamlayıcısı niteliğindedir, IR aktif bir grup Raman inaktif, veya Raman aktif bir grup IR inaktif olabilir. Raman spektroskopinin IR spektroskopiye en önemli avantajı suyun çözücü olarak kullanılabilmesidir. Su molekülü hem IR hem de Raman aktif olmasına rağmen su molekülünün Raman piklerinin şiddeti çok düşük olduğu için spektrum üzerinde fazla etkiye sahip değildir. Ayrıca, cam veya kuvarz hücreler Raman spektroskopide numune tutucu olarak kullanılabilir. IR’de olduğu gibi, sodyum klorür, potasyum bromür veya diğer atmosfere karşı kararsız pencerelerle çalışma zorunluluğu yoktur.



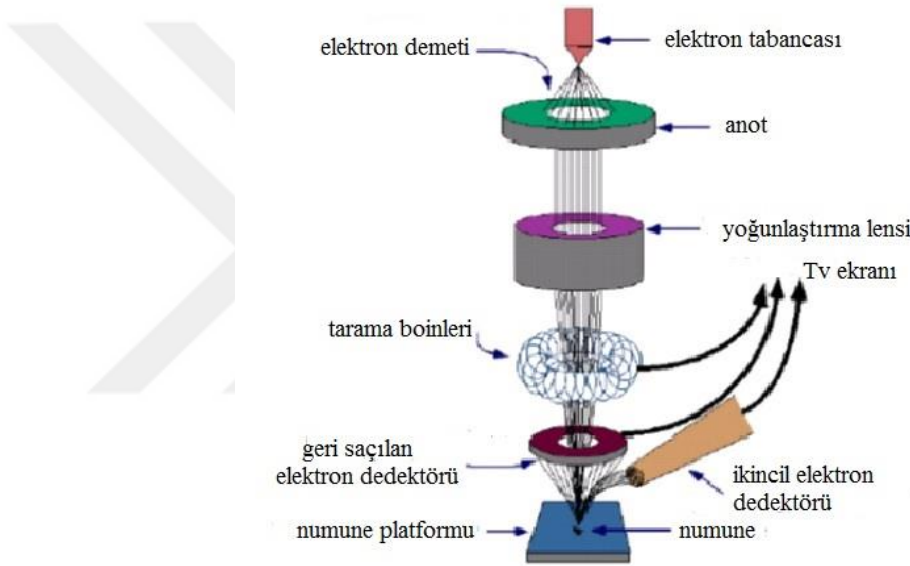
Şekil 3.12. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması

$h\nu$ enerjili ve molekülün soğurmadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde, saçılmadan önce çok az sayıda foton, enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden, çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar. Enerji aktarımı nedeni ile molekül, fotonla etkileşmeden önce temel titreşim enerji düzeyindeyken, etkileşmeden sonra uyarılmış bir titreşim enerji düzeyine geçiyorsa fotonun enerjisinde azalma ve molekülün titreşim enerjisinde ise artma olur. Bu olay sonunda saçılan ışınlar Stokes hatları olarak adlandırılır. Fotonun enerjisinin saçılma sonrası arttığı durumda ise molekül fotonla etkileşmeden önce uyarılmış bir titreşim düzeyinde iken, etkileşme sonrası temel titreşim düzeyine döner ve böylece molekülden fotona, molekülün uyarılmış enerji düzeyi ile temel titreşim düzeyi arasındaki fark kadar bir enerji aktarılmış olur. Bu durumda gözlenen Raman kaymalarına anti-Stokes hatları adı verilir Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile gösterilmesi Şekil 3.12’de gösterilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmada Raman spektroskopisi özellikle CNTs esaslı kağıt elektrotların yapısal karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Raman analizleri alpha300 confocal micro-Raman cihazı ile yapılmıştır.

3.2.3. X- Işını yöntemleri

3.2.3.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)



Şekil 3.13. SEM cihazının temsili gösterimi

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlı olduğundan elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), geliştirilmiştir. SEM çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. SEM metal, seramik, kompozit, polimer, kaplama ya da ince film malzemelerin yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesinde, toz numunelerin parçacık boyut ve şekillerinin karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca mikroskop üzerine monte edilmiş olan EDAX (Enerji Dispersive X-ray Spectroscopy) dedektörü ile hem toz hem yığın hem de kaplamaların

üzerinden hassas bir şekilde noktasal, alan, çizgisel, haritalama ve elementel analizler yapılabilmektedir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur.

Optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşan SEM cihazına ait parçaların temsili bir gösterimi Şekil 3.13’de yer almaktadır.

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

SEM görüntüsü, elektronların numune üzerine odaklanması ve bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ile numune atomları arasında oluşan girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Yüksek voltajda ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşimleri incelendiğinde, yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Elektron Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan

girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

SEM yöntemi kullanılarak özellikle CNTs esaslı kağıt elektrotların gerek yüzey, gerekse yanal kesit görüntüleri elde edilmiştir. Böylece bu elektrotların yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri FEI-Inspect S50 SEM cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

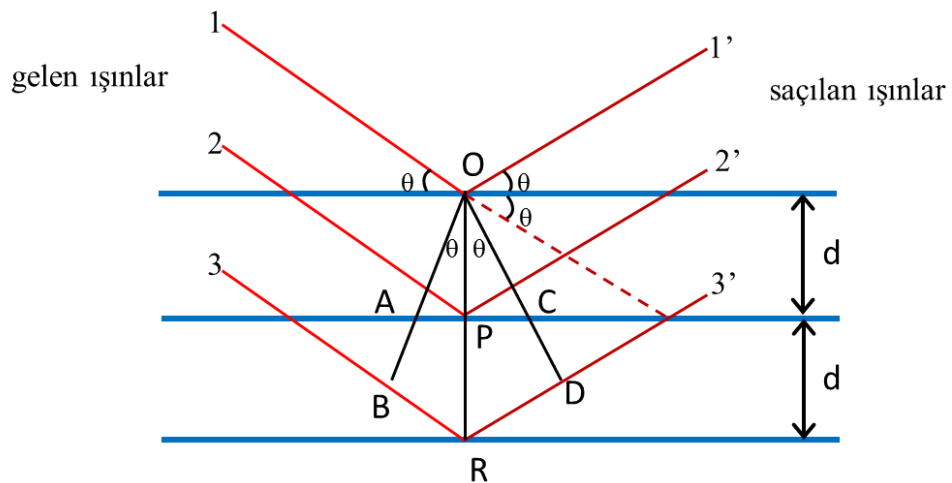
3.2.3.b. Enerji dağılımlı spektroskopi (EDS)

Elektrokimyasal olarak hazırlanan filmlerin yapısında hangi elementlerin var olduğu ve ne oranda birleştikleri yani stokiyometrisinin belirlenmesinde ve hangi çeşit bağlar ile bağlı olduklarının tespitinde kullanılmak üzere çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Elementel analiz yöntemi olan EDS yöntemleri literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır. SEM ile kombine halde olan EDS tekniği ile incelenen numune yüzeyindeki bileşenlerin kalitatif ve kantitatif tayini, numunede istenilenden başka elementlerin olup olmadığı belirlenebilir. EDS'in temeli elektron bombardımanına maruz bırakılan numuneden elektronlarla numunenin etkileşimi sonucunda salınan X-ışınının çözülmesine dayanır. Periyodik tablodaki her bir elementin farklı elektronik yapıya sahip olmasının bir sonucu olarak her element elektronik dalgalara farklı bir cevap verecek ve her bir element için salınan ışınların enerjisi farklı olacaktır. Karakterizasyon yeteneği yüksek olan bu teknik mevcut elementlerin oranını da verir. EDS analizleri QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile yapılmıştır.

3.2.3.c. X-Işınlarnn kırımnnı (Difraksiyonu)

Günümüz literatüründe X-ışnları kırımnnı (XRD) tekniğinden yararlanılarak pek çok malzemenin kristal yapısı belirlenmektedir. Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi XRD yöntem ile elde edildiği için kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. XRD tekniğinin çalışma prensibi, incelenecek örneğe X-ışnı göndererek kırılma ve dağılma verilerini toplamasıdır. Kristal yapısına göre ışnı farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analiz edilebilmektedir.

Bragg Kanunu XRD spektroskopisinin temelini oluşturan bir ifadedir. Bir kristal yüzeyine θ açısı ile gelen bir X-ışnı demetinin bir kısmı yüzeydeki atomlar tarafından saçılır. Demetin saçılmayan bölümü atomların ikinci tabakasına girer ve burada da bir kısmı saçılmaya uğrar. Kalan ışn üçüncü tabakaya geçer. Düzgün kristal merkezleri ışn demetinin kırımnnına neden olur. Bu durum, bir yansıtıcı gratingin görünür ışnı kırması olayı ile aynıdır. Kırımnnın gerçekleşebilmesi için, atom tabakaları arasındaki mesafenin, ışnın dalga boyuyla aynı büyüklükte olması ve ışnı saan merkezlerin çok düzgün yapılı olması gerekir.



Şekil 3.14. X-ışnlarının bir kristal tarafından kırımnnı

1912'de W. L. Bragg X-ışınlarını Şekil 3.14'deki gibi bir kristale göndererek incelemeler yapmıştır. Burada, dar bir ışın demeti kristal yüzeyine θ açısı ile çarpmaktadır; O, P ve R konumundaki atomlarla ışının etkileşimi saçılmaya yol açar. Mesafe,

$$AP + OC = n\lambda \quad (3.13)$$

eşitliğiyle verilir, n bir tam sayıdır. Saçılan ışın OCD'deki faz içinde bulunur ve kristalin X-ışınını yansıtması beklenir. Burada,

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (3.14)$$

eşitliği vardır. d , kristalin düzlemler arasındaki uzaklığı gösterir. Buna göre, θ açısı ile gelen demetin yapıcı (ışın şiddetini artırıcı) etkisi olması için

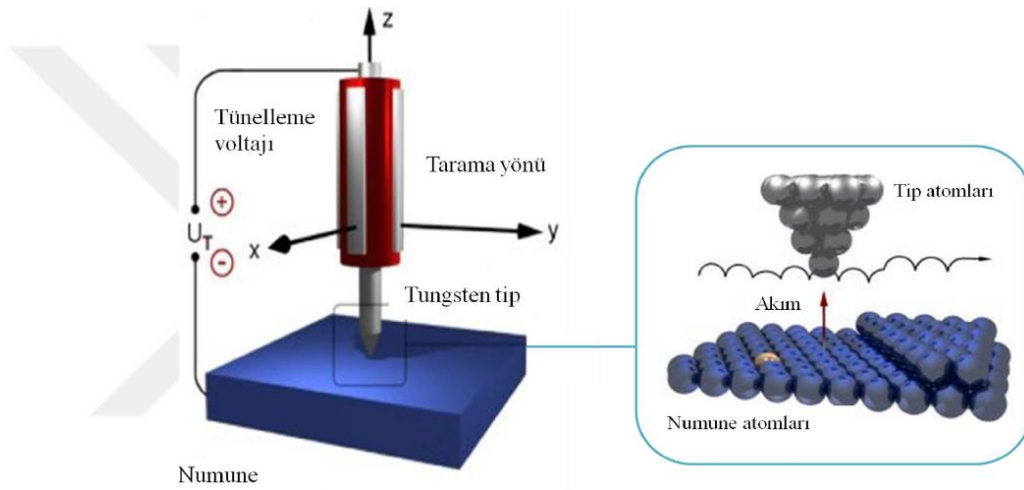
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.15)$$

bağıntısının bulunması gerekir. Bu eşitliğe Bragg eşitliği denir. Yani, bir kristale gönderilen X-ışınları kristalden sadece, gelen ışının sadece 3.15 eşitliğini sağlamasıyla yansıyabilir. Diğer tüm açılarda ışını yok edici etkiler oluşur.

Bir taneciğin toz difraksiyonunun şekli, piklerin konumlarından (θ ve 2θ olarak) ve şiddetlerinden yararlanılarak tanımlanır. Difraksiyon açısı 2θ , bir takım kristalin düzlemler arasındaki mesafelerden saptanır. Bragg eşitliğiyle, kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçülen açıdan d mesafesi kolaylıkla hesaplanır. Pik şiddetleri, her düzlem takımındaki atomik yansıtma merkezlerinin cinsine ve sayısına göre değişir. Bu tez kapsamında tüm elektrotların yapısal karakterizasyonları için Rigaku marka MiniFlex model XRD cihazı kullanılmıştır.

3.2.4. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)

STM; yüzey karakterizasyonu, yüzey bozuklukları, moleküllerin büyüklükleri ve yerleşimleri, çok yüksek çözünürlükte atomların yüzey görüntüleri hakkında bilgi verir. STM, iletken veya yarıiletken katı yüzeylerin özelliklerini yüksek ayrıştırma ile ($0,1 \text{ \AA}$) atomik boyutta inceleme olanağı sağlar. Yalıtkan numunelerin yüzeyleri incelenemeyen STM tekniğinin tarayıcı kısmının şematik gösterimi Şekil 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3.15. Tip metal ve numune yüzeyi arasındaki elektronların tünellenmesi

STM'in çalışmasında çok sivri uçlu iletken tip, incelenecek yüzeye birkaç $\text{\AA}$ yaklaştırılırsa, tip metalinin atomları ile numune yüzeyinin atomlarının dalga fonksiyonları çakışır. Uç ile numune arasında ($U \leq 4,0 \text{ V}$) bir voltaj uygulanması durumunda; uç, numune ile fiziksel temas halinde olmamasına rağmen numuneden uca veya uçtan numuneye doğru küçük bir elektrik akımı ($0,01 \text{ A} - 50 \text{ nA}$) akar. Bu olay 'Elektron Tünellemesi' olarak adlandırılır. Akımın yönü uygulanan voltajın işaretine bağlıdır. Eğer numune yüzeyi negatif yüklü ise elektronlar numunenin dolu orbitalinden tipin boş orbitaline geçecektir.

Akım veya uç pozisyonunda meydana gelen değişimlerden yüzeyin üç boyutlu haritası çıkarılabilmektedir. Tünelleme akımının uç-numune aralığına exponansiyel bağlılığı yüksek dikey çözünürlükte sonuçlanır. $0,01 \text{ \AA}$ 'a kadar dikey çözünürlük elde edilirken,

enine çözünürlük yaklaşık 0,1 Å'dur. Tünelleme akımı elektron içermeyen bir ortamdan geçen akımdır; bir vakum, polar olmayan bir sıvı veya sulu bir elektrolit çözeltisi bile bu tür ortamlara örnek verilebilir. Taramalı tünelleme mikroskopik ucu için tünelleme akımının büyüklüğü I_t olarak

$$I_t = Ve^{-Cd} \quad (3.16)$$

eşitliği ile verilir. Burada V iletkenler arasındaki potansiyel fark, C iletkenlerin bileşimine bağlı bir sabit, d ise tipin ucundaki en alt (numuneye en yakın) atom ile numunedeki en yüksek (uca en yakın) atom arasındaki uzaklıktır. Eşitlik 3.16'de görüldüğü gibi, tünelleme akımı uç ile numune yüzeyi arasındaki uzaklıkla üstel olarak azalmaktadır; yani uzaklık arttıkça akım azalmaktadır. Uzaklık arttıkça akımdaki bu hızlı azalma nedeniyle tünelleme akımı sadece çok küçük numune uç mesafelerinde önemli olur ve z yönündeki yüksek ayırıcılığa sebep olur. STM sisteminde uçlar genellikle tungsten (W), platin (Pt), altın (Au) ya da Pt–Ir telinden yapılır.

STM tekniğinde sabit akım ve sabit yükseklik modu olmak üzere iki farklı çalışma modu vardır. Sabit akım modunda tip, geri besleme devresi kullanılarak akım sürekli sabit kalacak şekilde dikey olarak ayarlanır. Akım yerel durum yoğunluklarıyla orantılı olduğundan tarama esnasında uç, belirli bir sabit durum yoğunluğunu takip eder. Tünelleme akımı elde etmek için uç, yüzeye yeteri kadar yaklaştırılır. Tünelleme akımı (I_t) ölçülürken, uç yüzeyi tarar. Bu esnada tipin yüksekliğinde meydana gelen değişimler kaydedilerek görüntü oluşturulur. Sabit yükseklik modunda ise tipin ucu yüzeye yaklaştırıldıktan sonra uzaklık sabit tutulur ve tip yüzeyde hareket ettirilirken akım ölçülür. Ölçülen akıma bağlı olarak görüntü elde edilir. Bu mod atomik açıdan düz yüzeyler için uygundur. Sabit yükseklik modu, atomsal düz yüzeyleri daha hızlı (sabit akım modundan 100 kez daha hızlı) taramayı sağlar. Çünkü uç yüzey üzerinde her noktada aşağı yukarı hareket etmek zorunda değildir. Morfolojik incelemelerimizde, Molecular Imaging marka picoscan model STM sistemi kullanıldı.

3.3. Amperometrik Sensörler

Sensör seçimli olarak bir iyon, bir molekül ya da bir gruba duyarlı olan sistemlere denir. Sensörler, biyolojik ve sentetik süreçlerin izlenebilme ve anlaşılabilme olanaklarını sağlayan sistemler oldukları için tıbbi analizlerde, çevresel gözlem ve kontrollerde, tarım ve gıda endüstrilerindeki kullanım alanlarıyla günlük hayatta önemli bir role sahiptirler. İncelenmekte olan analite doğru sonuçlar verebilmesi için sensörlerin bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bu özellikler şöyle sıralanabilir;

- ✓ Sensörlerin ölçüm yapılacak olan ortam içerisinde yalnızca teşhis edilmek istenen molekül ile etkileşime girmesi gerekir. Daha basit bir ifadeyle sensörün seçici olması gerekir.
- ✓ Sensörler analitik konsantrasyonundaki en küçük değişikliği algılayabilecek hassasiyete sahip olmalıdır.
- ✓ İdeal bir sensörde cevaplama zamanının mümkün olduğunca kısa olması beklenmektedir.
- ✓ İdeal bir sensörde aynı koşullar altında arka arkaya yapılan ölçümlerde yaklaşık olarak aynı sonuçların elde edilmesi beklenir. Yani sensör tekrarlanabilir olmalıdır.
- ✓ Bir uyarıcı olan cevabın, uyarıcının ardarda geliş biçimine ve yönüne bağlı olma özelliğine histerezis denir. Sensörlerde histerezisin gerçekleşmemesi ve sensör sinyalinin bir önceki cevaptan sonra temel seviyeye geri dönmesi beklenir.
- ✓ Sensörlerde sistem karakteristiklerinin geçici değişkenlikler göstermesinin (sapma) mümkün olduğunca düşük seviyede olması beklenir.

Kullanım alanlarına göre sensörler; kütle sensörleri, termal sensörler, optik sensörler ve elektrokimyasal sensörler olmak üzere dört gruba ayrılır. Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki uygulanarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Akım olarak ortaya çıkan bu cevap, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Bu sensörler genel anlamda indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarını inceler. Elektrokimyasal sensörler potansiyometrik sensörler, kondüktometrik sensörler, voltametrik sensörler ve amperometrik sensörler olmak üzere 4 farklı başlık altında

incelenir. Bu tez çalışmasında NO_2^- 'nin amperometrik tayinini gerçekleştirmek amacıyla MB boyar maddesi katkılı CNTs kağıt elektrot dizayn edildiği için amperometrik sensörlerden bahsetmekte yarar vardır.

Amperometrik sensörler, sabit potansiyel altında elektrokimyasal hücreden geçen akım yoğunluğunun (j) ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Amperometri işleminde, reaksiyonun meydana geldiği potansiyelde, konveksiyon koşulları altında analitin elektrokatalitik aktivitesine uygun bir kör çözeltisi içerisine belirli aralıklarla analit ilave edilerek akımda meydana gelen değişim zamana karşı grafik edilir. Bu grafikten yararlanılarak lineer çalışma doğrusu oluşturulur. Elde edilen doğrunun eğiminden yöntemin duyarlılığı ve ayrıca dedeksiyonun gerçekleşeceği alt ve üst sınır belirlenir. Amperometrik sensörler akım duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği yüksek, uygulaması basit, pratik, ek kimyasal gerektirmeyen ve kısa sürede gerçekleştirilen sistemlerdir.

3.3.1. Amperometrik olarak NO_2^- belirlenmesi

Hazırlanan MB katkılı CNTs kağıt elektrot, NO_2^- 'nin amperometrik belirlemede kullanılmıştır. Amperometrik çalışmada hazırlanan MB katkılı CNTs kağıt elektrot çalışma elektrotu olarak kullanılarak, 1000 rpm'de karıştırılan pH=5,0 tampon çözeltisi içerisine 5,0 mM NO_2^- çözeltisinin artan konsantrasyonlarının ilavesiyle NO_2^- 'nin amperometrik belirlemesine çalışılmıştır. Amperometrik çalışmadan yararlanılarak, kullanılan yöntemin NO_2^- dedeksiyonu için ne ölçüde duyarlı ve hassas olduğu belirlenmeye çalışılmıştır.

3.3.2. Gerçek numune analizi

Hazırlanan CNTs-Ox/MB kağıt elektrotun gerçek numunelerde uygulanabilirliğini görmek için musluk suyu numunesi için kantitatif analiz çalışması yapıldı. Alınan su numunesindeki NO_2^- içeriği hem hazırladığımız CNTs-Ox/MB kağıt elektrot kullanılarak amperometrik sensör uygulaması ile hem de kontrol için spektrofotometrik metot kullanılarak gerçekleştirildi.

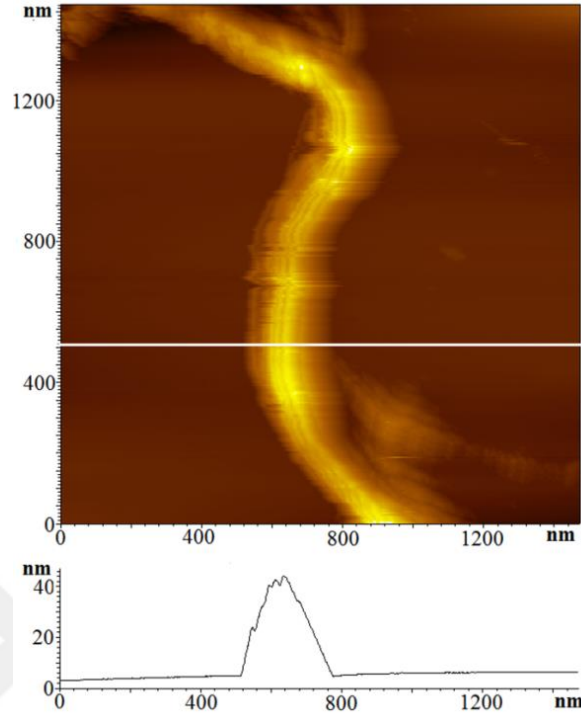
Spektrofotometrik metotla NO_2^- belirlemede standart yöntem olarak diazotizasyon yöntemi kullanıldı (Griess 1879). Asidik koşullarda NO_2^- iyonları, eklenen sülfanilik asitin amino grubu ile reaksiyona sokuldu ve daha sonra eklenen NED (N-1-Naftil-etilendiamindihidroklorid) ile koyu pembe renkli bir kompleks teşkil ederek diazonyum tuzu oluşturuldu. Hem hazırlanan standart NO_2^- çözeltilerine, hem de musluk suyu numunesine sülfonitamid ve NED reaktifi ilave edilerek renkli kompleksler oluşturdu. Oluşan bu renkli komplekslerin 543 nm’de absorbanans değerleri Beckman Coulter marka DU 730 life science UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlendi. Hazırlanan standart kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak NO_2^- tayini gerçekleştirildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, MWCNTs yüzeyleri asit (HNO_3) muamelesi ile yükseltgenmiş ve fonksiyonel hale getirilmiştir. Fonksiyonel hale getirilen CNTs'in (CNTs-Ox) su içerisinde stabil dispersiyonları hazırlanmıştır. Stabil CNTs-Ox dispersiyonu içerisine yeterli miktarda MB boyar maddesi ilave edilerek kompozit karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit karışım vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak membran üzerinden filtrasyon ile CNTs-Ox/MB kompozit kağıtlar elde edilmiştir. Kompozit kağıtların iletkenliğini artırmak için elektrokimyasal indirgenme prosedürü uygulanmıştır. CNTs esaslı kompozit kağıt elektrotların gerek elektronik iletkenlikleri ve elektrokimyasal aktiviteleri belirlenmiştir.

Kompozit kağıt elektrotların karakterizasyonu için UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS), Taramalı tünelleme mikroskopisi (STM), X-ışınları difraksiyonu (XRD), Raman spektroskopisi, dört nokta iletkenlik ölçümü, dönüşümlü voltametri, ve kronoamperometri teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca NO_2^- 'nin amperometrik dedeksiyonu kağıt elektrotlar üzerinde hem standart çözeltide, hem de gerçek numunelerde çalışılmıştır.

Deneyssel çalışmalarda kullanılan CNTs yapısının morfolojik incelemesi STM tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu inceleme için CNTs-Ox dispersiyonu drop-casting (damlatıp kurutma) tekniği kullanılarak tek kristal Au(111) substrat üzerine immobilize edilmiştir. Elde edilen STM görüntüsü Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Z-boyutu yükseklik profilleri bu görüntülerin alt kısmında verilmiştir. Alınan STM görüntüsü incelendiğinde atomik seviyede düz yüzeye sahip olan Au(111) substrat yüzeyinde tüp yapılar olduğu gözlenmiştir. Satın alınan CNTs'in dış çapı 6-9 nm'dir. Au(111) üzerinde gözlenen tüp yapıların genişliğinin yaklaşık 250 nm olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, Au(111) üzerindeki CNTs'in agrege (kümelenmiş) halde bulunduğu sonucuna varılmıştır. Verilen SEM görüntüsü bu yapıları destekler niteliktedir.



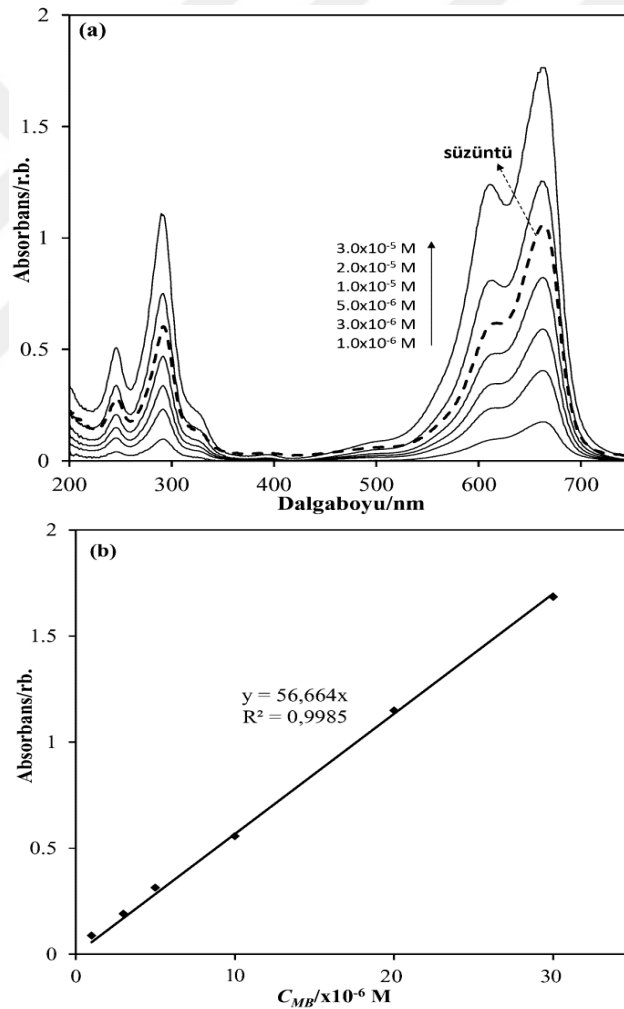
Şekil 4.1. Au(111) yüzeyde CNTs için alınmış STM görüntüsü

4.1. CNTs-Ox'e Tutunan MB Miktarının Belirlenmesi

CNTs-Ox yüzeyine boyar madde moleküllerinin tutunması ile CNTs-Ox boyar madde kompozit elektrotları hazırlanmıştır. MB, katyonik bir boyar madde olduğu için kısmen negatif yüklenmiş olan CNTs-Ox ile elektrostatik olarak etkileşir. Ayrıca MB aromatik yapıya sahip olduğu için (Şekil 1.10) CNTs-Ox yapısında bulunan π elektronları ile π - π etkileşimi yapmaktadır. CNTs-Ox ve MB arasında oluşması muhtemel etkileşimlerden dolayı kompozit elektrotlar hazırlanırken CNTs-Ox yüzeyinin MB boyar maddesi ile tamamen doyurulması amaçlanmıştır ve bu amaçla UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi kullanılmıştır.

Kompozit elektrot hazırlamak için 1500 mL 0,1 mg/mL CNTs-Ox dispersiyonu üzerine 500,0 mL 0,1 mM MB ilave edilerek hazırlanan kompozit karışım vakum filtrasyon yöntemiyle filtrelendi.

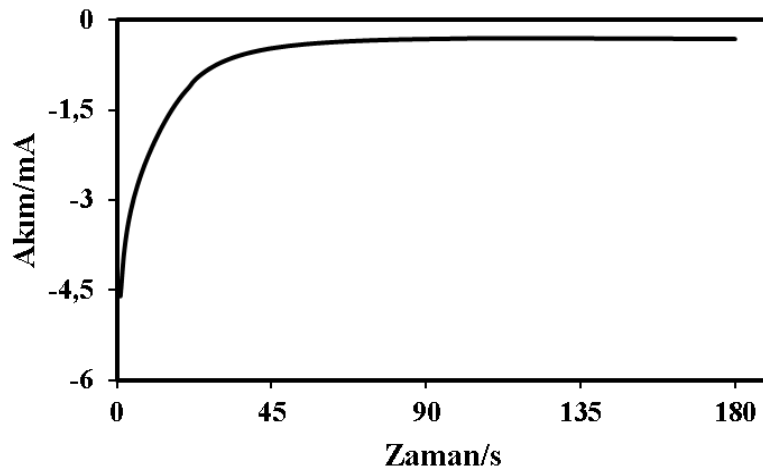
Elde edilen kağıt elektrotta CNTs yüzeyine tutunamayan MB'nin giderilmesi için kağıt elektrot saf suyla vakum altında defalarca yıkandı. Daha sonra toplama kabındaki süzütünün absorbansı 200-800 nm aralığında ölçüldü. Daha önce farklı konsantrasyonlarda (1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 3×10^{-5} , 1×10^{-6} , 3×10^{-6} ve 5×10^{-6} M) MB içeren çözeltileri için de 200-800 nm dalga boyunda absorbans ölçümleriyle hazırlanan standart absorbans-konsantrasyon grafiğinden faydalanılarak (Şekil 4.2) süzüntüye geçen MB miktarı belirlenmiştir. Absorpsiyon çalışması sonucunda yapılan hesaplamada mg CNTs-Ox başına maksimum 0,02 mg MB tutunduğu tespit edilmiştir.



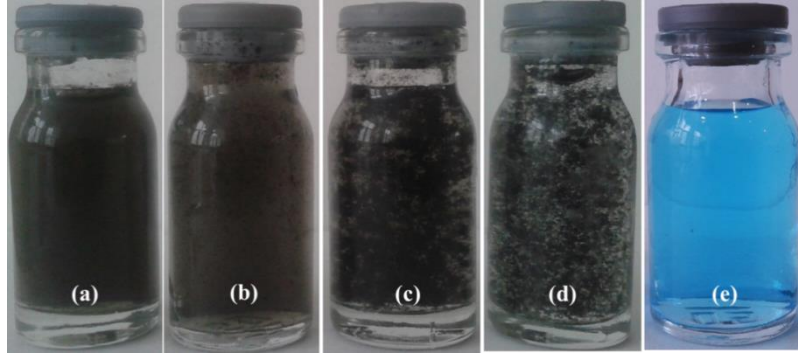
Şekil 4.2. a) Farklı konsantrasyonlarda MB konsantrasyonları ve süzüntü için elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları ve b) standart çalışma eğrisi

Bu doğrultuda mg CNTs-Ox başına 0,02 mg MB tutunan kompozit hazırlamak için 1500 mL 0,1 mg/mL CNTs-Ox dispersiyona 0,0176 mM MB çözeltisinden 500 mL ilave edilmiştir. Hazırlanan bu kompozit kağıt CMB-3 olarak adlandırılmıştır. Daha sonra mg CNTs-Ox başına 0,01 mg MB tutunan kompozit hazırlamak için 1500 mL 0,1 mg/mL CNTs-Ox dispersiyona 0,0176 mM MB çözeltisinden 250 mL ilave edilmiştir. Hazırlanan bu kompozit kağıt CMB-2 olarak adlandırılmıştır. Son olarak mg CNTs-Ox başına 0,005 mg MB tutunan kompozit hazırlamak için 1500 mL 0,1 mg/mL CNTs-Ox dispersiyona 0,0176 mM MB çözeltisinden 125 mL ilave edilmiştir. Hazırlanan bu kompozit kağıt CMB-1 olarak adlandırılmıştır. Kontrol amacıyla sadece 1500 mL 0,1 mg/mL CNTs-Ox dispersiyonu kullanılarak hazırlanan elektrot ise CNTs olarak adlandırılmıştır.

Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal olarak indirgenmesi için pH'sı 5,0 olan PBS'de 180 saniye süreyle -700 mV'da sabit potansiyel elektrolizi uygulanmıştır. CMB-3 kompozit kağıdın elektrokimyasal indirgenmesine ait akım-zaman grafiği Şekil 4.3'de sunulmuştur.



Şekil 4.3. CNTs-Ox/MB kağıt elektrotun 0,1 M PBS (pH=5,0) çözeltisinde 180 saniye süre ile -700 mV'da indirgenmesi esnasında elde edilen i-t grafiği



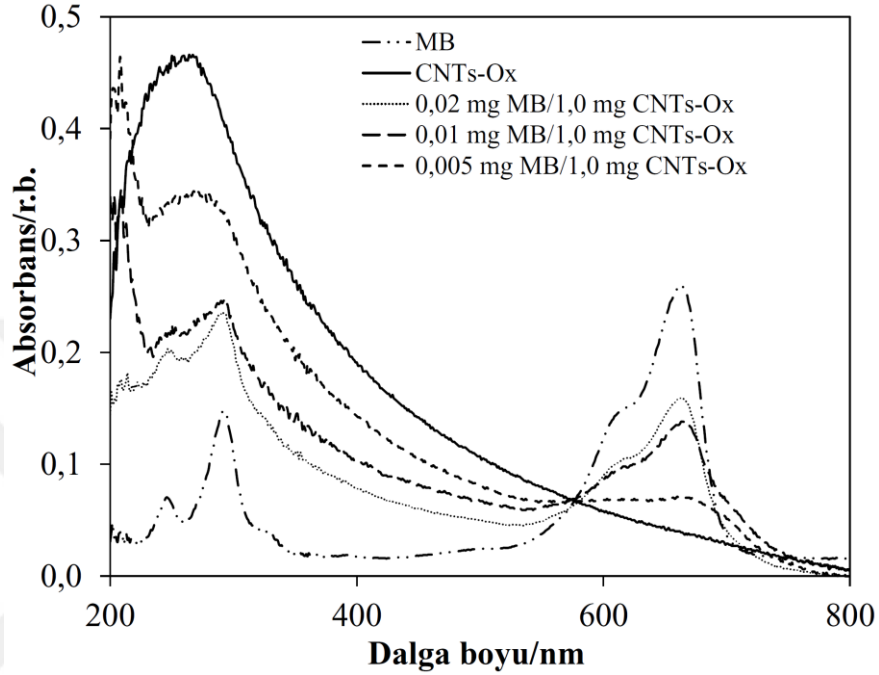
Şekil 4.4. (a) CNTs-Ox, (b) 0,005 mg MB/1,0 mg CNTs-Ox, (c) 0,01 mg MB/1,0 mg CNTs-Ox, (d) 0,02 mg MB/1,0 mg CNTs-Ox süspansiyonların ve (e) MB çözeltisinin dijital fotoğrafları

Elektrot hazırlamada kullanılan CNTs-Ox ve farklı 3 oranda hazırlanan CNTs-Ox/MB süspansiyonlarının dijital fotoğrafları Şekil 4.4’de sunulmuştur. Süspansiyonlarının renkleri kıyaslandığında MB miktarlarından kaynaklanan renk farkı göze çarpmaktadır. CNTs-Ox süspansiyonunda kahverengi renk hakim iken CNTs-Ox’in mg başına tutunan MB miktarı arttıkça CNTs-Ox/MB süspansiyonlarının renginin mavi/siyah’a doğru değiştiği görülmektedir. Bu durum, tutunma miktarı artışı ile birlikte MB konsantrasyonunun artışı işaret etmektedir.

4.2. CNTs-Ox ve CNTs-Ox/MB Süspansiyonlarının Optik İncelemeleri

CNTs-Ox, MB ve farklı karışım oranları ile hazırlanan CNTs-Ox/MB süspansiyonlarının optik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi tekniğinden faydalanılmıştır (Şekil 4.5). Çözelti ortamında CNTs-Ox’un absorpsiyon maksimumu UV bölgesinde yaklaşık 260 nm’de ortaya çıkmaktadır. MB ise 663 nm ve 292 nm’de iki adet ana absorpsiyon piki göstermektedir. Bu pikler, sulu çözelti içerisinde MB’nin karakteristik monomer absorbans pikleridir. 617 nm’de ve 246 nm’de oluşan omuz bantlarının ise sulu çözelti içerisinde MB’nin dimer absorbansına karşılık geldiği rapor edilmiştir (Sagara *et al.* 1993; Yan *et al.* 2005). Birbirlerinden oldukça farklı dalga boylarında absorpsiyon gösteren bu iki bileşenin konsantrasyon oranlarını anlamada ve karışım halinde

meydana gelebilecek optik olayları belirlemede bu tekniğin oldukça etkili olacağı düşünülmektedir.

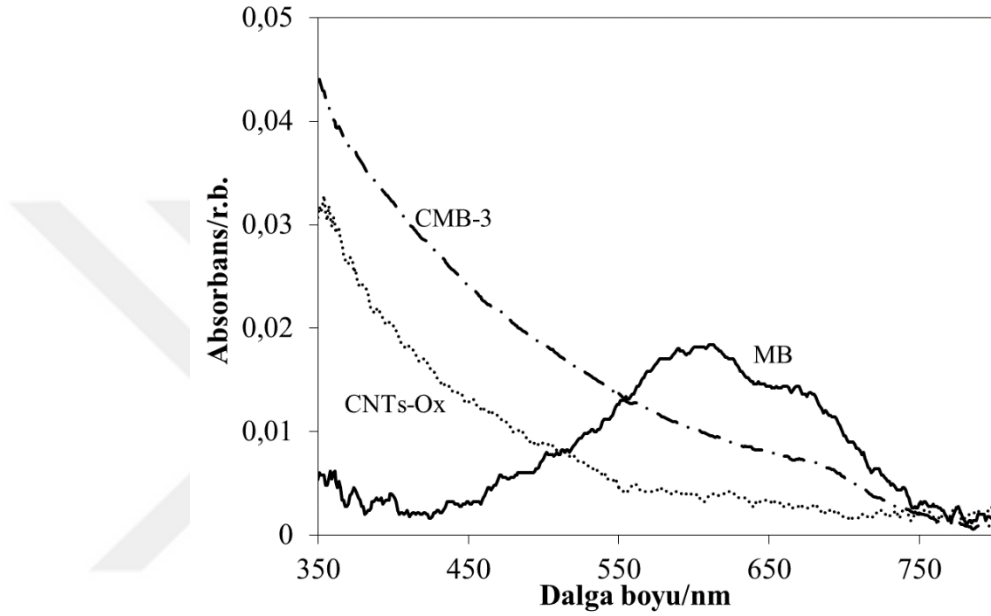


Şekil 4.5. CNTs-Ox, MB ve farklı karışım oranları ile hazırlanan CNTs-Ox/MB süspansiyonlarının için alınmış UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları

Absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, CNTs-Ox'in mg başına tutunan MB miktarı arttıkça MB'nin absorpsiyon piklerinin arttığı ve hatta en yüksek oranda MB içeren süspansiyon için CNTs-Ox bandının yanında MB'nin her iki ana bandının net olarak ortaya çıktığı açıktır.

ITO-kaplı kuartz elektrot üzerine damlatma yöntemiyle immobilize edilen CNTs-Ox, MB ve CMB-3 süspansiyonlarının ince filmlerine ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir. Elde edilen absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, CNTs-Ox ince filminin 350-800 nm aralığındaki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumunda yaklaşık 550 nm'den sonra absorbans değerinde artış olduğu görülmektedir. Bu artışın karakteristik CNTs absorpsiyonuna karşılık geldiği rapor edilmiştir (Baro *et al.* 2014). ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde hazırlanan MB filmine ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde yaklaşık 672 nm

dalga boyunda ana bandın ve yaklaşık 623 nm dalga boyunda ise omuz bandının varlığı göze çarpmaktadır. CMB-3 kompozit ince filmine ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumunda ise hem CNTs-Ox hem de MB boyar maddesine ait absorpsiyon bantlarının oluştuğu belirlenmiştir.



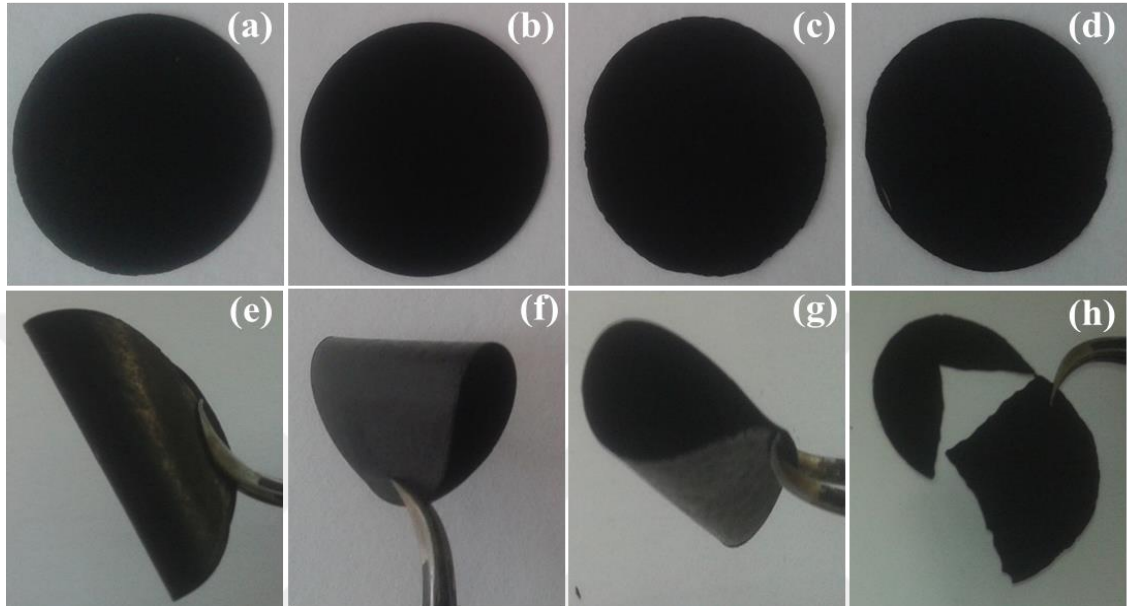
Şekil 4.6. CNTs-Ox, MB ve CMB-3 süspansiyonlarının ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde alınmış UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları

4.3. Hazırlanan Kağıtların Karakterizasyonu

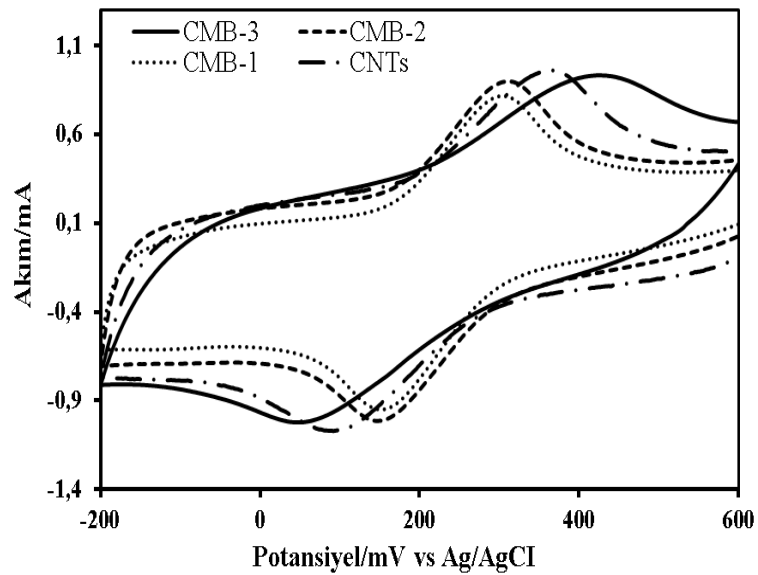
4.3.1. Dönüşümlü voltametri

Hazırlanan kağıtlara ait dijital kamera fotoğrafları Şekil 4.7’de verilmiştir. Fotoğraflar incelendiğinde kağıtların yapılarında yüksek oranda CNTs bulunması nedeniyle siyah renkte olduğu, MB katkılama miktarıyla kağıtların renklerinde kayda değer değişme olmadığı görülmektedir. Ancak CNTs kağıt elektrot esnek bir yapıya sahip olmasına karşılık içerisine MB boyar maddesi katkılандıkça yapının esnekliğinin azaldığı ve kırılğan bir hale geldiği gösterilmiştir (Şekil 4.7). Özellikle CMB-3’ün tamamen

kırılgan yapıda olduğu görülmektedir ve bu haliyle elektrot materyali olarak kullanılması imkansızdır.



Şekil 4.7. CNTs (a,e), CMB-1 (b, f), CMB-2 (c, g) ve CMB-3 (d, h) kağıtlara ait dijital fotoğraflar



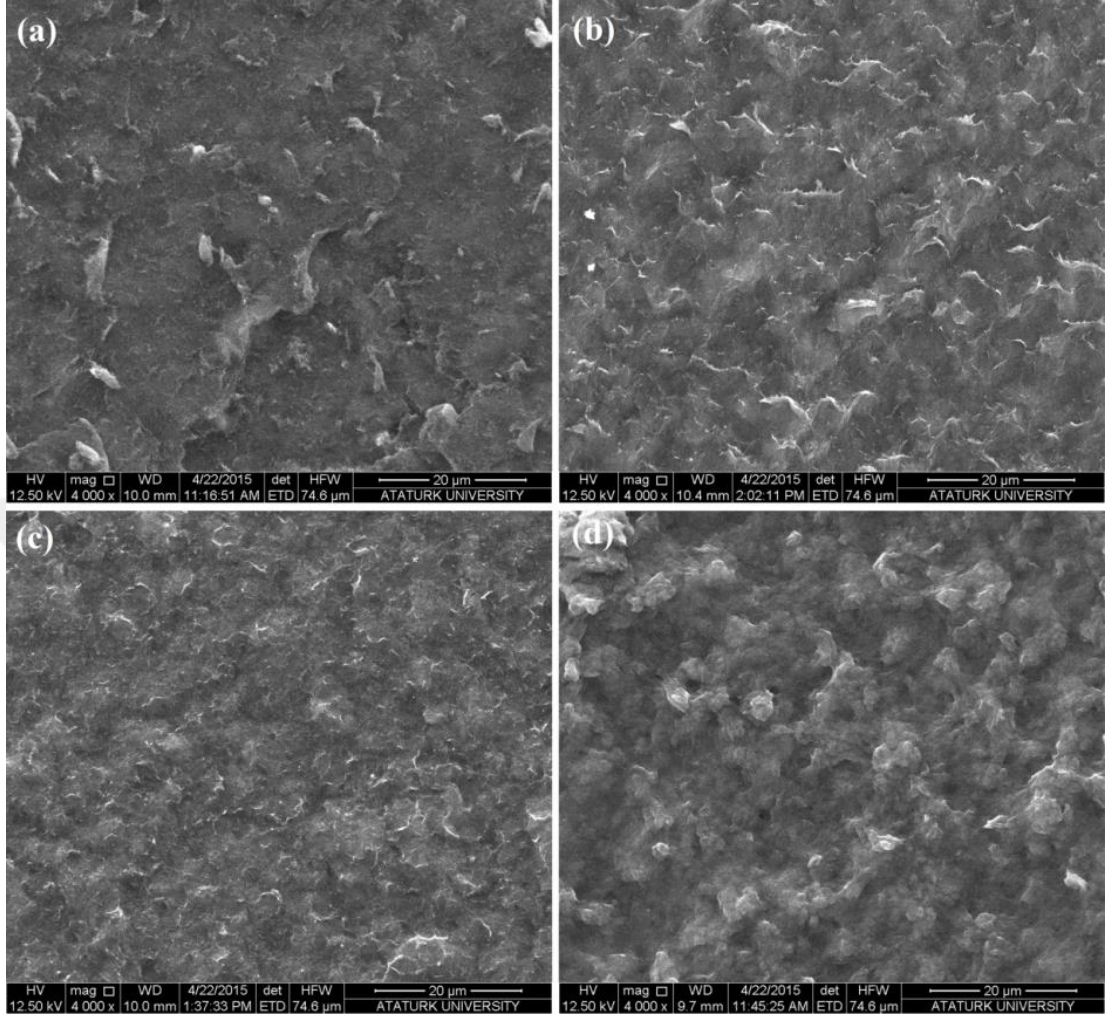
Şekil 4.8. 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltide CNTs, CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 kompozit kağıt elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramlar

*Tarama hızı: 10 mV/s

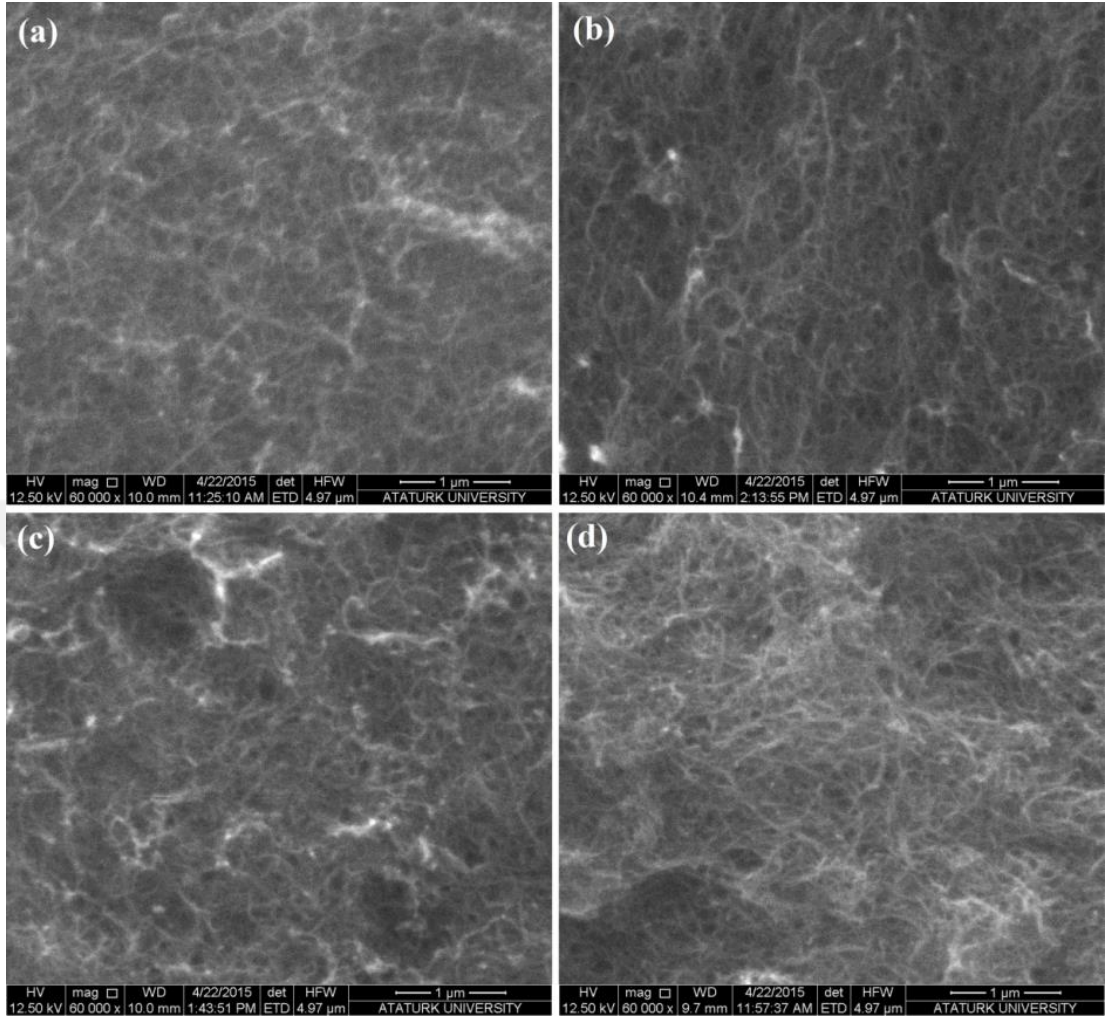
Hazırlanan CNTs temelli dört farklı kompozit kağıt elektrotların elektrokimyasal aktiviteleri 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözelti içerisinde -200 mV ile 600 mV potansiyelleri arasında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak karşılaştırılmıştır (Şekil 4.8). Voltamogramlar karşılaştırıldığında CNTs, CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 elektrotların pik potansiyelleri arasındaki farkların (ΔE_p) sırasıyla 275,5, 151,7, 173,6 ve 375,3 mV olduğu belirlenmiştir. CMB-1 ve CMB-2 kağıtlarının anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki farkların düşük olması bu elektrotların elektroaktivitelerinin diğer elektrotlara göre daha yüksek olduğunu göstermektedir (Yue *et al.* 2013). CMB-3 kağıt elektrot hazırlanırken yapıya fazla miktarda MB ilave edildiği için, iletkenliğin azalmasına bağlı olarak elektroaktivitenin azaldığı buna karşılık CNTs yapısında ise MB bulunmadığı için elektron transferi esnasında arabulucu materyal olmadığı için elektroaktivitenin azaldığı rapor edilmiştir (Topçu *et al.* 2016).

4.3.2. SEM ve EDS

Hazırlanan CNTs esaslı kompozit kağıt elektrotların yüzey karakterizasyonları SEM tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca yine hazırlanan kağıt elektrotların kalınlıkları da bu yöntemle belirlenmiştir. Şekil 4.9.a ve 4.10.a'dan görüleceği gibi CNTs kağıt yüzeyi homojen bir yapıya sahiptir ve CNTs'in yüzeyde rastgele bir düzende düzenlenme olduğu anlaşılmaktadır. CNTs yapılarının kağıt yüzeyinde yoğun bir şekilde dağıldığı Şekil 4.10.a'da açıkça görülmektedir. Tüp yapıları elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere bir iyonik iletim ve elektrolit difüzyonu için geçişler sağladığından CNTs'in mükemmel iletkenliğe sahip oldukları rapor edilmiştir (Zhang *et al.* 2013). CNTs yapılarında bulunan gözeneklerin CNTs kağıtları müstakil ve esnek olmalarını sağladığı belirtilmiştir (Jin *et al.* 2013). Nanokompozit yapıların yüzeyi MB konjügasyonu sonrası benzer bir morfolojiye sahip olduğu rapor edilmiştir (Li *et al.* 2014). SEM görüntülerinde CNTs'in ağ örgülerinin yanı sıra MB konsantrasyonu arttıkça yüzey yapılarının da değiştiği ve MB oranının artışıyla yüzeyde agrage olmuş yapıların ortaya çıktığı göze çarpmaktadır (Şekil 4.9.b-d, 4.10.b-d).

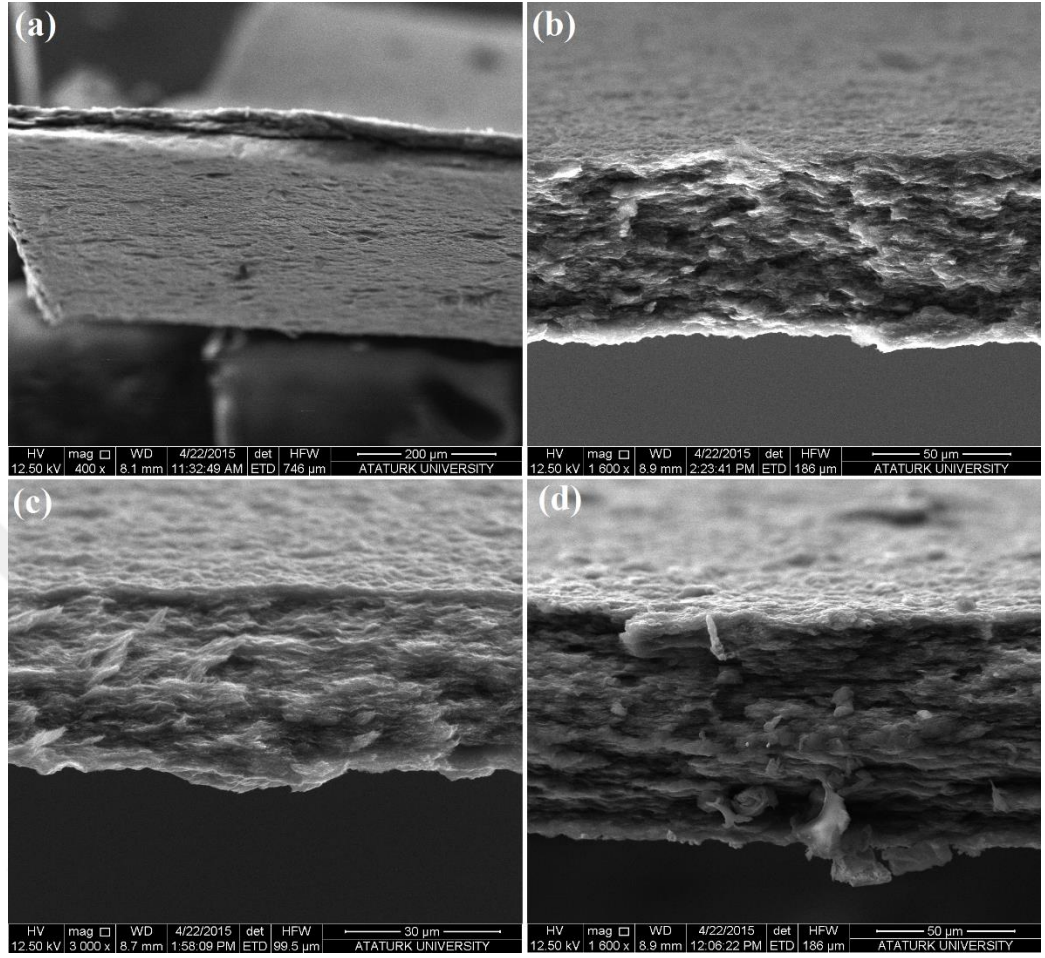


Şekil 4.9. a) CNTs, b) CMB-1, c) CMB-2 ve d) CMB-3 kağıtların genel SEM görüntüleri



Şekil 4.10. a) CNTs, b) CMB-1, c) CMB-2 ve d) CMB-3 kağıtların yakın görünümde alınmış SEM görüntüleri

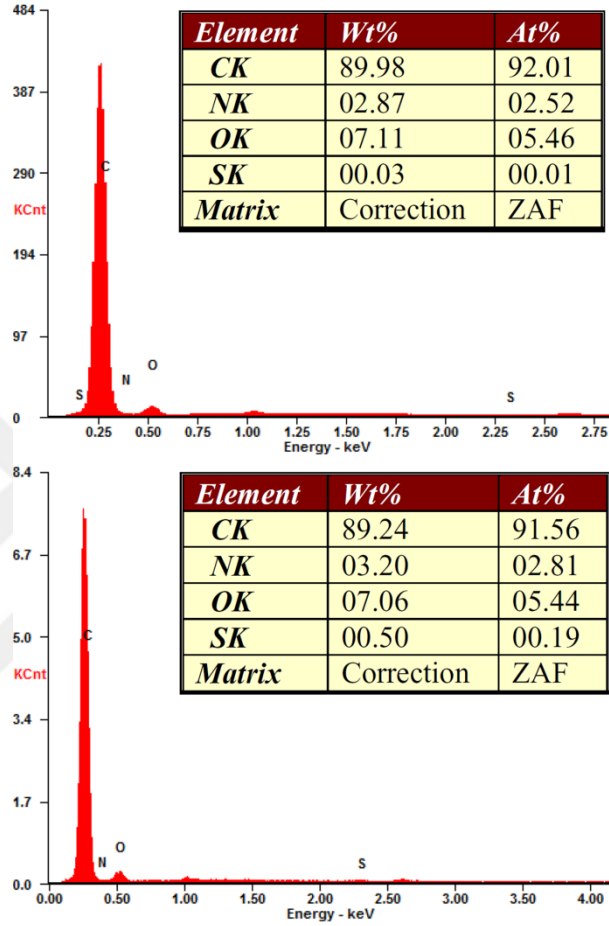
Kağıt elektrotlarına ait cross-section (yanal kesit) SEM görüntüleri Şekil 4.11’de sunulmuştur. Görüntüler incelendiğinde CNTs kağıtta kısmen düzenli tabakalaşma göze çarparken (Şekil 4.11.a), yapıya MB katkılандığında CMB-1 yapısı için tabakalaşma şeklinin değiştiği göze çarpmaktadır (Şekil 4.11.b). Katkılanan MB miktarı 2 katına (CMB-2) çıkarıldığında tabakalaşmanın nispeten daha düzenli olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.11.c). Katkılanan MB miktarı en yüksek miktara ulaştığında ise (CMB-3) tabakalaşmanın düzensiz olduğu ve kağıdın kırılgan bir hale döndüğü belirlenmiştir (Şekil 4.11.d).



Şekil 4.11. a) CNTs, b) CMB-1, c) CMB-2 ve d) CMB-3 kağıt elektrotların yanal-kesit SEM görüntüleri

CNTs kağıt elektrot ve CMB-1 kağıtlar için alınmış EDS spektrumları Şekil 4.12’de gösterilmiştir. EDS spektrumları incelendiğinde CNTs’e ait karbon ve oksijen elementlerinin varlığı CMB-1 kompozit kağıt elektrotta da açıkça görülmektedir. Ayrıca her iki elektrotta CNTs’in fonksiyonel hale getirilmesi için kullanılan HNO_3 muamelesi sonucu oluşan N atomları da görülmektedir. N atomu yüzdeleri CNTs ve CMB-1 için sırasıyla %2,52 ve %2,81 olarak belirlenmiştir. CMB-1 kompozit kağıtta fazla miktarda N atomu bulunmasının sebebi yapıya katılan MB molekülünden kaynaklandığı ileri sürülebilir. Yine MB yapısında bulunan kükürt atomları CMB-1 kağıt elektrot yapısında %0,19 atomik oranında bulunurken, CNTs kağıtta kükürt atomları neredeyse bulunmamaktadır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde CNTs’e MB molekülünün başarılı

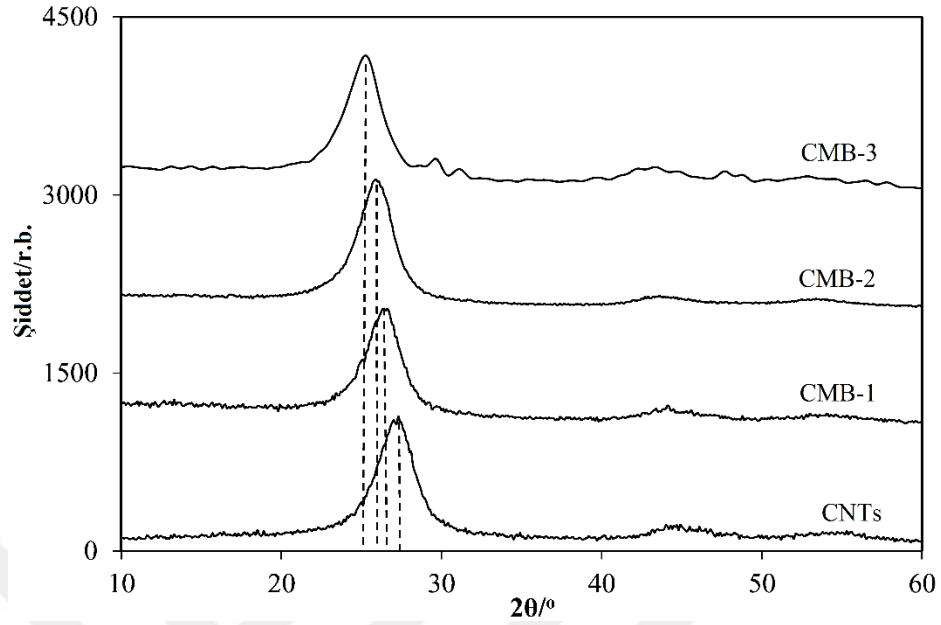
bir şekilde katkılandığını belirlenmiştir. Diğer CNTs esaslı kompozit kağıt elektrotlar için benzer EDS sonuçları elde edilmiştir.



Şekil 4.12. a) CNTs ve b) CMB-1 kağıt elektrotlar için alınmış EDS spektrumları

4.3.3. XRD

Hazırlanan CNTs esaslı kağıtların kimyasal yapılarının ve kristal yapılarının anlaşılması amacıyla XRD ile karakterizasyonları yapılmıştır. Şekil 4.13’de CNTs, CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 kağıtlara ait XRD spektrumları sunulmuştur. CNTs kağıta ait XRD spektrumu incelendiğinde $27,0^\circ$ ’de karakteristik CNTs (002) kristal yapısına karşılık gelen kırınım piki ortaya çıkmaktadır (Haldorai *et al.* 2016).

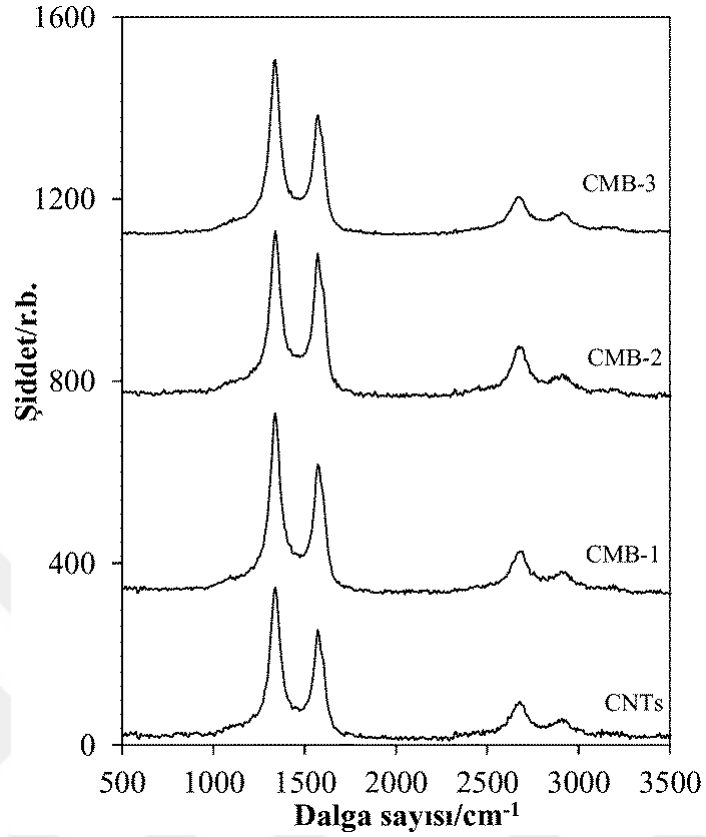


Şekil 4.13. CNTs, CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 kağıtlara ait XRD spektrumları

CNTs kağıt, vakum filtrasyon işlemi sonucu CNTs yapılarının tabaka-tabaka sıralanması ile oluşur. CNTs tabakalarının düzenlenme boyutunu ve tabakalar arası mesafeyi belirlemek için Eşitlik 3.15’de verilen Bragg eşitliğinden ($n\lambda=2d \sin\theta$) faydalanılmış ve CNTs tabakaları arasındaki mesafenin (d) yaklaşık olarak 0,33 nm olduğu belirlenmiştir. Kompozit yapılarıdaki MB miktarının değişimi ile XRD piklerinin giderek yayvanlaştığı ve kırınım açısı değerlerinin daha düşük değerlere kaydığı belirlenmiştir. Buna bağlı olarak tabakalar arası mesafenin CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 için sırasıyla 0,34, 0,35 ve 0,36 nm olduğu hesaplanmıştır. Bu durum CNTs’e MB boyar maddesinin başarılı bir şekilde katkılандığını ve yapıya katkılanan MB miktarına bağlı olarak tabakalar arası mesafenin arttığını göstermektedir.

4.3.4. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi karbon esaslı materyalleri karakterize etmek için kullanılan güçlü tekniklerden birisidir. Raman spektroskopisi ile karbonun kristal yapısının düzeni hakkında bilgi alınabilmektedir (Xie *et al.* 2012).



Şekil 4.14. CNTs, CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 kağıtlara ait Raman spektrumları

Şekil 4.14’de hazırlanan tüm kağıtlar için alınan Raman spektrumları sunulmuştur. CNTs kağıt için 1348, 1580 ve 2700 cm^{-1} ’de değerlerinde pikler ortaya çıkmıştır. 1348 cm^{-1} ’de ortaya çıkan pik D bandı olarak adlandırılmaktadır ve yapıdaki kusurlar nedeniyle oluşur. 1580 cm^{-1} ’deki şiddetli pik ise G bandı olarak bilinir ve CNTs’ün hekzagonal kafes yapısındaki C=C sp^2 atomlarının düzlem içi titreşiminden kaynaklanır. 2700 cm^{-1} ’deki pik ise D bandının overtonudur ve 2D bandı olarak tanımlanmaktadır. Şekil 4.14’den de görüleceği gibi, aynı pikler kompozit kağıtların Raman spektrumlarında da yaklaşık aynı dalga sayılarında ortaya çıkmıştır (Cancado *et al.* 2011; Alanyalıoğlu *et al.* 2012).

D bandı kusur yapıları nedeniyle ortaya çıktığı için, D/G şiddet oranı kağıtların kusur içeriği hakkında kantitatif bilgi sunar. Şekil 4.14’deki D ve G bant şiddetleri kullanılarak D/G oranları CNTs, CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 kağıtlar için sırasıyla 1,48, 1,43, 1,15 ve 1,46 olarak hesaplanmıştır. CNTs kağıdın oldukça kusurlu bir yapıya

sahip olduğu açıktır ve bunun nedeni CNTs yapılarını fonksiyonelleştirmek için uygulanan oksidasyon ve elektrokimyasal indirgeme işlemine atfedilebilir. CMB-1 kağıtta D/G oranı 1,43 ve bu durum CNTs kağıda MB katkılanması ile kusurların bir miktar azaldığını işaret etmektedir. Bu durum kusurların MB molekülleri ile doldurularak kusurların azalmasına yorumlanabilir. CMB-2 kağıtta kusurların daha da azalarak D/G oranının daha da düştüğü ve 1,15 değerini verdiği görülmektedir. Fakat MB katkılama oranı en üst düzeye ulaştığında (CMB-3) D/G oranı tekrar artmıştır ve 1,46 değerini vermiştir. Bu artış yüksek miktarda MB katkılanmasının düzenli hale gelen kompozit yapıda MB moleküllerinin fazladan bulunması durumunda da kusurların meydana geldiğini işaret etmektedir. Bu durum SEM analiz sonuçlarını destekler niteliktedir.

4.3.5. Elektriksel iletkenlik ölçümleri

Çizelge 4.1. Kağıt elektrotların elektriksel iletkenliklerini gösteren çizelge

Elektrotlar	İletkenlik (S/m)
CNTs	1920
CMB-1	2880
CMB-2	5900
CMB-3	1060

CNTs esaslı kağıt elektrotların elektriksel iletkenlikleri dört nokta ölçüm yöntemi kullanılarak belirlendi. Çizelge 4.1’de tez kapsamında hazırlanan bütün kağıt elektrotların elektriksel iletkenlik değerleri verilmiştir.

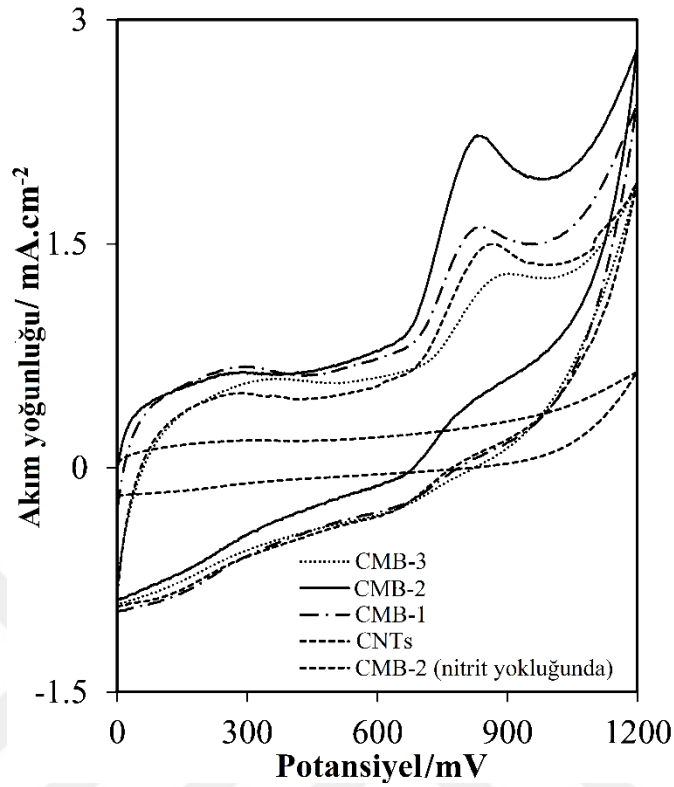
CNTs kağıdın elektriksel iletkenliği 1920 S/m olarak ölçülmüştür. CNTs kağıda MB katkılanması ile iletkenlik değerinin arttığı CMB-1 kağıt için 2880 ve CMB-2 kağıt için ise 5900 S/m olduğu görülmüştür. MB’nin elektron arabulucu bir molekül olması nedeniyle elektron aktarımını kolaylaştırarak iletkenliğe katkıda bulunduğu tahmin edilmektedir. Aşırı derece MB katkılanmış numune (CMB-3) için elektriksel iletkenlik

1060 S/m olarak hesaplanmıştır ve bu durum yüksek derece MB katkılanmış elektrotun muhtemelen pasivize olduğunu göstermektedir.

4.4. Kağıt Elektrotların NO_2^- 'nin Elektrokimyasal Belirlenmesinde Kullanımı

CNTs-Ox'e farklı tutunma oranlarıyla elde edilen kompozit kağıt elektrotlarının NO_2^- 'nin amperometrik tayininde kullanımının araştırılması amacıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15'de hazırlanan CNTs, CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 kağıt elektrotların 5,0 mM NaNO_2 içeren 0,1 M PBS (pH=5,0) çözeltisi içerisinde alınmış dönüşümlü voltamogramlar yer almaktadır. Voltamogramlar incelendiğinde NO_2^- 'nin oksidasyon pikinin hazırlanan CNTs, CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 kompozit kağıt elektrotlar kullanıldığında sırasıyla 861, 839, 830, 903 mV potansiyel değerlerinde meydana geldiği belirlenmiştir. Pik akım yoğunluklarının ise sırasıyla 1,51, 1,61, 2,25, 1,30 mA/cm^2 olduğu tespit edilmiştir.

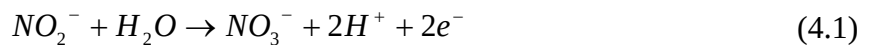
NO_2^- 'nin elektrokimyasal tayininde en iyi elektrokatalitik etkiyi gösteren elektrotun düşük pik potansiyeli ve yüksek pik akım değerine sahip olması beklenmektedir. Şekil 4.15'de sunulan voltamogramlar incelendiğinde CMB-2 kompozit kağıt elektrot en düşük pik potansiyeli (830 mV) ve en yüksek pik akımında (2,25 mA/cm^2) sahip olduğu için NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonu için en uygun elektrot olduğu belirlenmiştir. Tüm kağıt elektrotların karakterizasyonu için yapılan çalışmalar da aynı durumu işaret etmektedir. $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ içerisinde alınan voltamogramlardaki düşük ΔE_p değerinin olması, SEM ölçümlerindeki yanal kesit analizinde düzenli tabakalarının görülmesi, elektriksel iletkenlik açısından en yüksek iletkenlik değerini vermesi ve Raman analizinde en düşük kusur yapısına sahip elektrot olması CMB-2 elektrotun yüksek elektrokatalitik etkiyi vermesini sağlamaktadır. Bu nedenle, NO_2^- 'nin amperometrik tayini için yapılan bundan sonraki çalışmaların tamamında CMB-2 kompozit kağıt elektrot kullanılmıştır.



Şekil 4.15. $5,0 \times 10^{-3} \text{ M NaNO}_2$ içeren $0,1 \text{ M PBS}$ ($\text{pH}=5,0$) çözeltisinde, CNTs, CMB-1, CMB-2 ve CMB-3 kağıt elektrotlar ve CMB-2 elektrotun NO_2^- yokluğunda alınmış voltamogramları

*Tarama hızı: 10 mVs^{-1}

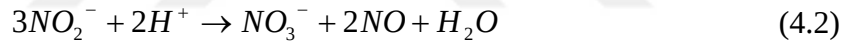
CMB-2 kağıt elektrotun $0,1 \text{ M PBS}$ ($\text{pH}=5,0$) $5,0 \text{ mM NaNO}_2$ içeren ve içermeyen çözeltisi içerisinde alınmış voltamogramları incelendiğinde (Şekil 4.15), elektrot potansiyelinin 0 ile 1200 mV arasında taranmasıyla 830 mV 'da $2,25 \text{ mA/cm}^2$ 'lik pik akımına sahip bir pikin olduğu görülmektedir. NaNO_2 içermeyen çözeltide alınmış voltamogram incelendiğinde ise herhangi bir oksidasyon pikinin oluşumu gözlenmemiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda 830 mV potansiyelde değerinde oluşan oksidasyon pikinin NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonuna karşılık geldiği sonucuna varılmıştır. Bu pik 4.1 eşitliğinde olduğu gibi NO_2^- 'nin NO_3^- 'e oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Tarama yönü negatif yöne çevrildiğinde herhangi bir dönüşüm piki görülmemektedir. Bu durum NO_2^- 'nin oksidasyonunun dönüşümsüz olarak meydana geldiğini göstermektedir.



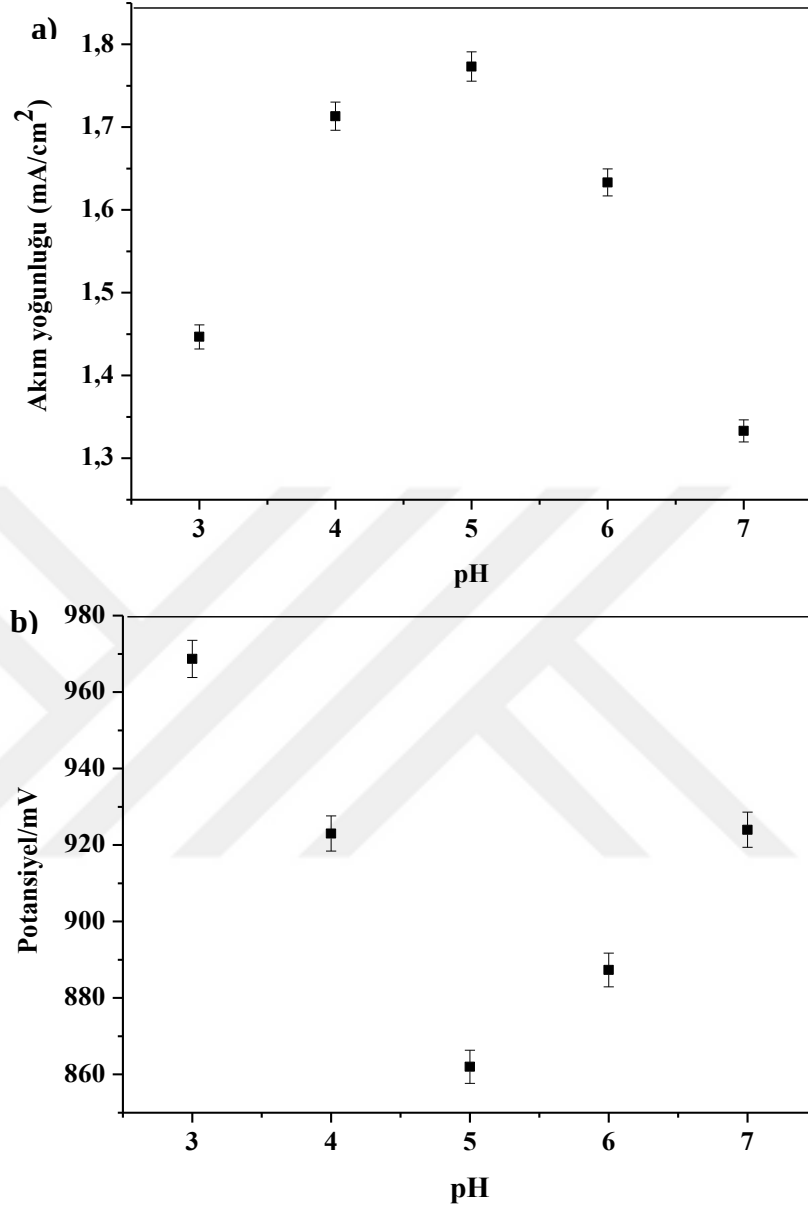
4.4.1. NO₂⁻'nin tayini için optimum pH değerinin belirlenmesi

NO₂⁻'nin elektrooksidasyonu için en uygun pH değerini belirlemek için, hazırlanan CMB-2 kompozit kağıt elektrot üzerinde NO₂⁻'nin elektrokatalitik oksidasyonunu, pH değerleri 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 ve 7,0 olan 5,0x10⁻³ M NaNO₂ içeren 0,1 M PBS'lerinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.16'de verilen grafikler incelendiğinde NO₂⁻'nin oksidasyonu için en düşük potansiyel ve en yüksek pik akımı değerlerinin pH=5,0'de elde edildiği görülmektedir. Diğer pH değerlerinde NO₂⁻'nin elektrokimyasal oksidasyonu için yüksek pik potansiyeli ve düşük akım değeri göstermektedirler. HNO₂ için pKa değeri 3,3 olduğundan düşük pH değerlerinde NO₂⁻ iyonları büyük oranda protonlanmış halde bulunmaktadır. Düşük pH değerlerinde 4.2 reaksiyonu gereği NO₂⁻'nin NO₃⁻ ve azot oksite dönüşümünün mümkün olduğu rapor edilmiştir (Yang *et al.* 2007).

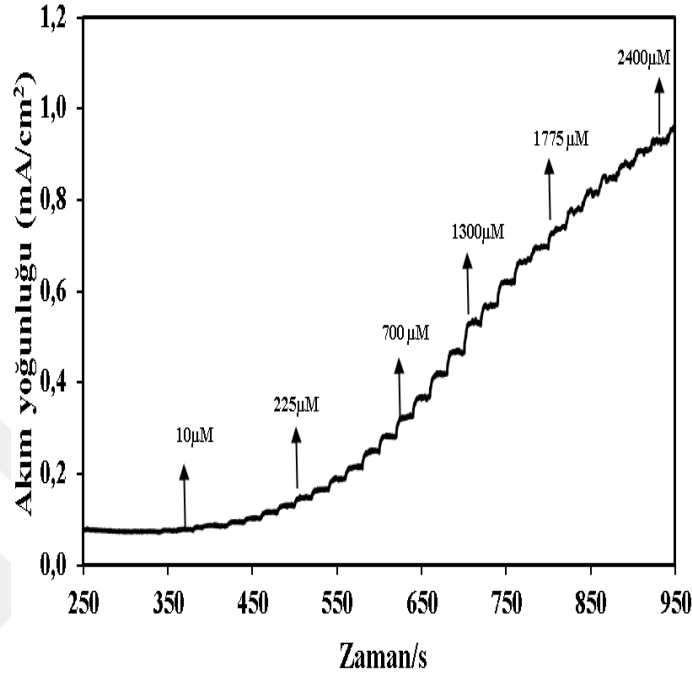


Bu reaksiyonun varlığı NO₂⁻'nin NO₃⁻'a elektrokimyasal oksidasyon pikini azaltıcı etkiye sahiptir. Yüksek pH değerlerinde NO₂⁻ oksidasyon pikinin azalması ise ortamdaki proton konsantrasyonundaki azalışa bağlanabilir. Çünkü katalitik tepkimelerde protonlanma gerekliliği vardır ve pH=5,0'den daha yüksek değerlerdeki protonlanan NO₂⁻ miktarının yeterli olmadığı düşünülmektedir.



Şekil 4.16. CMB-2 kompozit kağıt elektrot üzerinde elde edilen voltamogramlardan belirlenen NO_2^- 'nin a) anodik pik akım yoğunluğu ve b) anodik pik potansiyeli üzerine analit çözeltisinin pH değerinin etkisi

4.4.2. NO₂⁻'nin amperometrik tayini



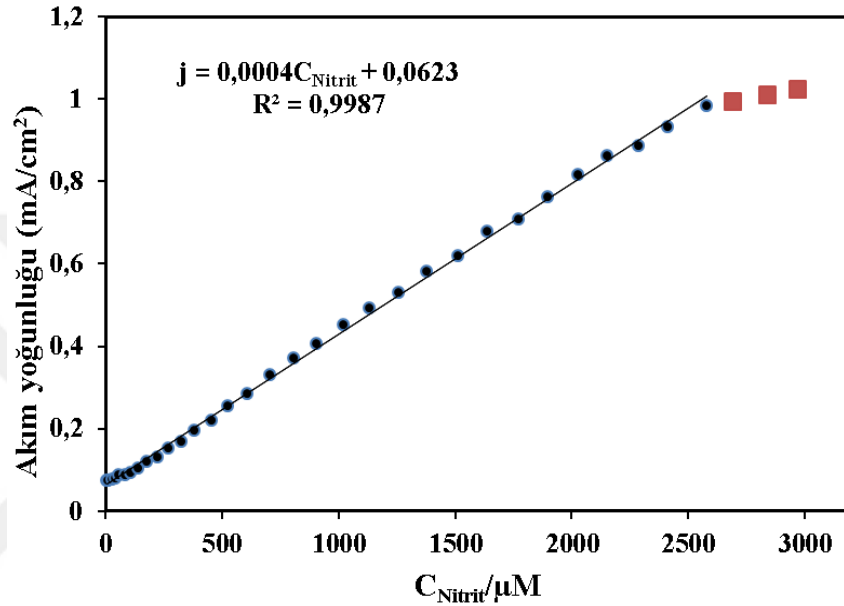
Şekil 4.17. CMB-2 kompozit kağıt elektrot kullanılarak NO₂⁻'nin oksidasyonu için oluşturulan amperometri verisi

*Uygulanan potansiyel: 830 mV, karıştırma hızı: 1000 rpm

Hazırlanan CMB-2 kompozit kağıt elektrot üzerinde NO₂⁻'nin elektrokatalitik dedeksiyonu için en iyi pH'nın 5,0 olduğu, tespit edildikten sonra amperometrik çalışma gerçekleştirilmiştir. Amperometrik çalışma; CMB-2 kompozit kağıt elektrot kullanılarak, 830 mV sabit potansiyelde, 1000 rpm hızla karıştırılan ve pH değeri 5,0 olan PBS'de gerçekleştirilmiştir. NaNO₂ çözeltisi ardışık olarak PBS'ye ilave edilerek elde edilmiş akım-zaman grafiği Şekil 4.17'da sunulmuştur. Amperometri verisi incelendiğinde pH değeri 5,0 olan 0,1 M PBS'ye NO₂⁻ ilave edildikten sonra anodik pik akımının arttığı ve hızlı bir şekilde stabil değere ulaştığı belirlenmiştir. Elektrokatalitik cevabın hızlı olduğunu kanıtlar nitelikte ve kısa zamanda akım artışı tamamlanmış sabit bir akım (limit akım) elde edilebilmiştir.

Şekil 4.17'den yola çıkılarak oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 4.18'de verilmiştir. Oksidasyon akımının, 12 µM-2,5 mM aralığında NO₂⁻ konsantrasyonu ile doğrusal

olarak değiştiği görülmektedir. Kalibrasyon eğrisinin eşitliğinin $j(\text{mA}/\text{cm}^2)=0,0623+0,0004C_{\text{Nitrit}}(\mu\text{M})$ olduğu ve korelasyon katsayısının ise 0,9987 olduğu belirlenmiştir. Bu metodun duyarlılığı $0,4 \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanmış ve ayrıca dedeksiyon limitinin ($S/N=3$ için) $3,6 \mu\text{M}$ olduğu tespit edilmiştir.

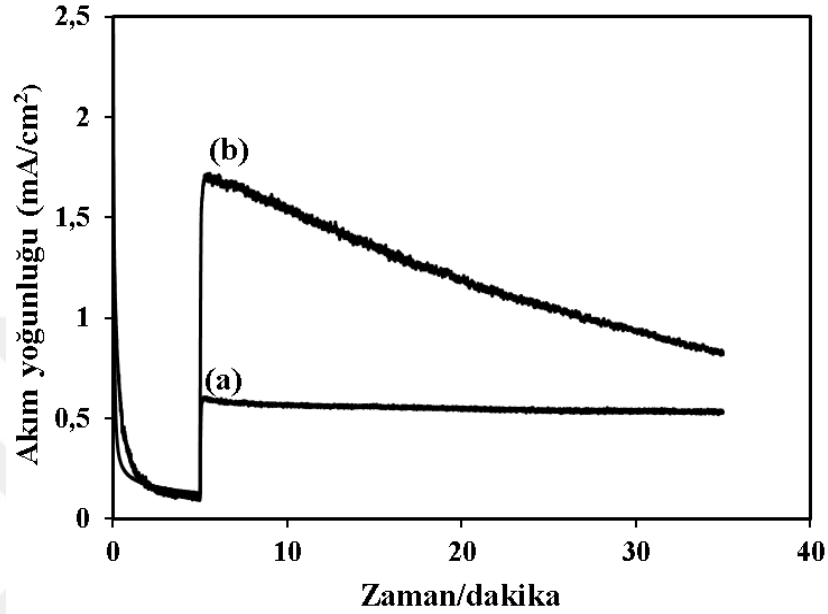


şekil 4.18. şekil 4.17’deki amperometri verisinden hazırlanan kalibrasyon grafiği

4.4.3. CMB-2 kompozit elektrotun stabilite ve yeniden üretilbilirlik alışmaları

Elektrokimyasal sensör özelliklerinin belirlenmesinde, analit tür için elektrot yüzeyinde stabil amperometrik cevabın elde edilmesi oldukça önemlidir. şekil 4.19’de CMB-2 kompozit elektrotun $5,0 \text{ mM NO}_2^-$ konsantrasyonu için karıştırılan çözeltide verdikleri amperometrik cevapların 30 dakikadaki periyodik değişimleri sunulmuştur. Kıyaslama yapabilmek için CNTs kağıt elektrot için de aynı çalışma yapılmıştır. CMB-2 kompozit elektrotun CNTs elektrota göre NO_2^- ’ye daha yüksek (iki katından daha fazla) başlangıç akım cevabı verdiği görülmektedir. Akım cevabının zamanla değişimi incelendiğinde CMB-2 kağıt elektrot için başlangıç akım cevabının 30 dakika sonunda başlangıç akımın neredeyse yarıya düştüğü belirlenmiştir. Her ne kadar CNTs kağıt elektrotun cevabı 30 dakika boyunca sabit olsa da, 30 dakika sonunda CMB-2 kağıt elektrotun cevabının CNTs kağıt elektrotun cevabından yüksek olduğu açıktır. CMB-2 elektrot

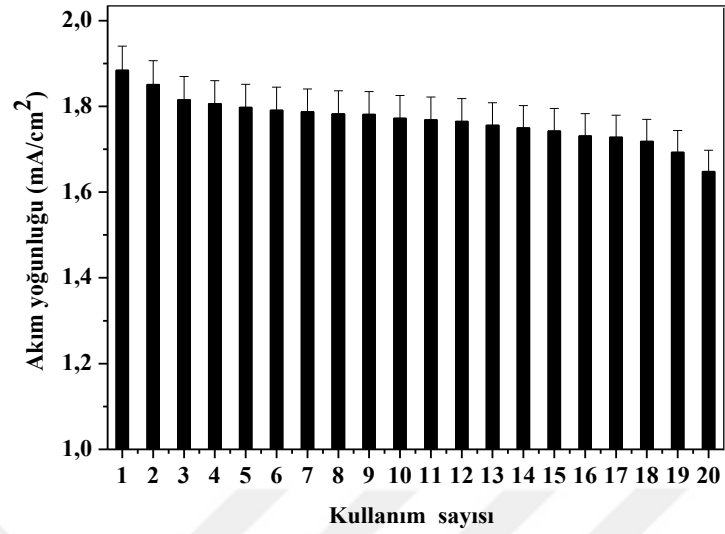
cevabındaki zamana bağılı olarak düşüş durumu, kompozit kağıt bünyesindeki MB moleküllerinin zamanla yüzeyden ayrıldığını göstermektedir.



Şekil 4.19. a) CNTs ve b) CMB-2 kompozit kağıt elektrotların 0,1 M PBS çözeltisine (pH=5,0) 10 mL NO_2^- (5,0 mM) ilavesi sonrası verdikleri akım yoğunluğu cevabının zamanla değişimi

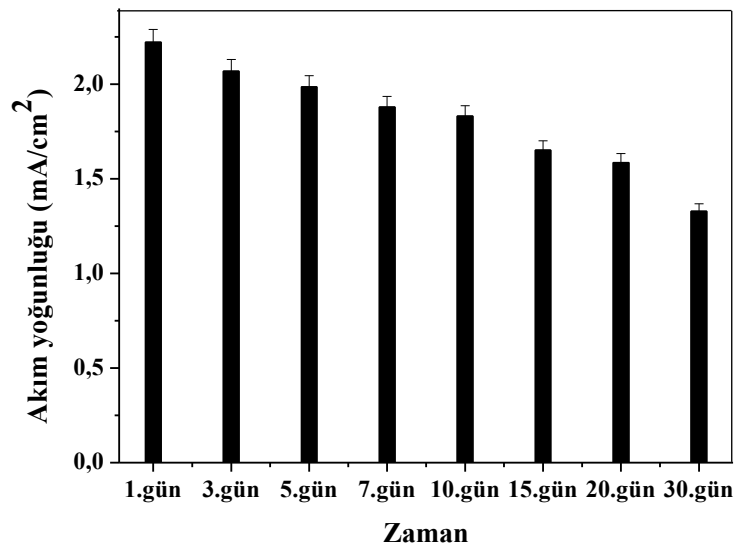
*Karıştırma hızı: 1000 rpm, Uygulanan potansiyel: 830 mV

CMB-2 kompozit kağıdın NO_2^- tayini için ardışık kullanım koşulları altında stabilitesi belirlenmeye çalışılmıştır. Kağıt elektrot kullanılarak 5,0 mM NaNO_2 içeren 0,1 M PBS'de (pH=5,0) aynı elektrot üzerine peş peşe NO_2^- tayini yapılmıştır (Şekil 4.20). Elde edilen grafik incelendiğinde başlangıç akım cevabının 20. kullanım sonunda %12,5 azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç değerlendirildiğinde hazırlanan kağıt elektrotun sürekli kullanıldığı koşullar altında bile stabilitesinin oldukça iyi olduğu ve uzun süre kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.20. CMB-2 kompozit kağıt elektrotunun ardışık kullanımına bağlı olarak NO_2^- 'nin oksidasyonuna verdikleri akım yoğunluğu cevabı

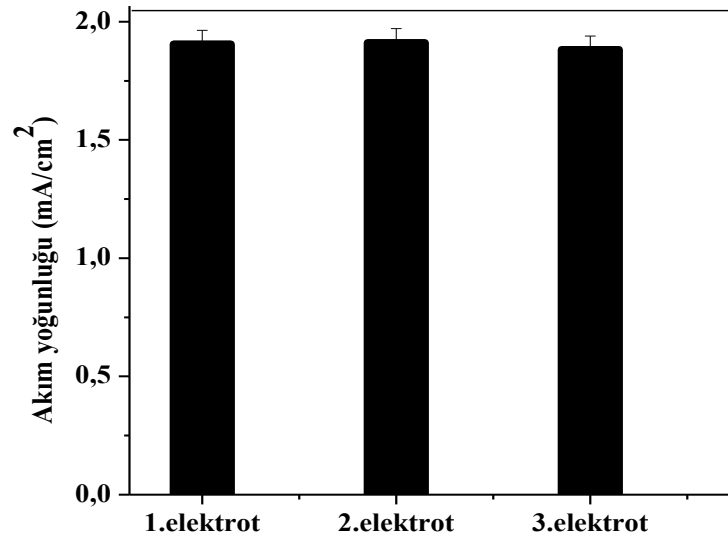
Test edilen diğer bir stabilite çalışması, zamana göre elektrotların stabilitelerinin belirlenmesidir. Öncelikle hazırlanan kompozit kağıt elektrot kullanılarak 5,0 mM NO_2^- içeren PBS'de (pH=5,0) NO_2^- 'nin elektrokatalitik çalışmaları gerçekleştirilmiş ve bu elektrotlar belli süreler boyunca atmosfer koşullarına maruz bırakılmıştır. Belli zaman aralıkları ile bu elektrotların 5,0 mM NO_2^- içeren PBS'de akım cevapları dönüşümlü voltametri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.21'de sunulmuştur.



Şekil 4.21. CMB-2 kompozit kağıt elektrotunun atmosfer şartlarına maruz bırakılarak zamana bağlı olarak NO_2^- 'nin oksidasyonu için anodik pik akım yoğunluğundaki değişimleri

Kompozit kağıt elektrot kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada başlangıç akım yoğunluklarının 1 hafta sonunda %15 ve 1 ay sonunda ise %40 azaldığı belirlenmiştir. Kompozit elektrotta zamana bağlı olarak başlangıç akım yoğunluğunda dereceli bir düşüş görülmektedir. Bu sonuç değerlendirildiğinde uzun süreli kullanımlarda kompozit kağıt elektrotun stabilitesinin iyi seviyede olduğu ve uzun süre kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

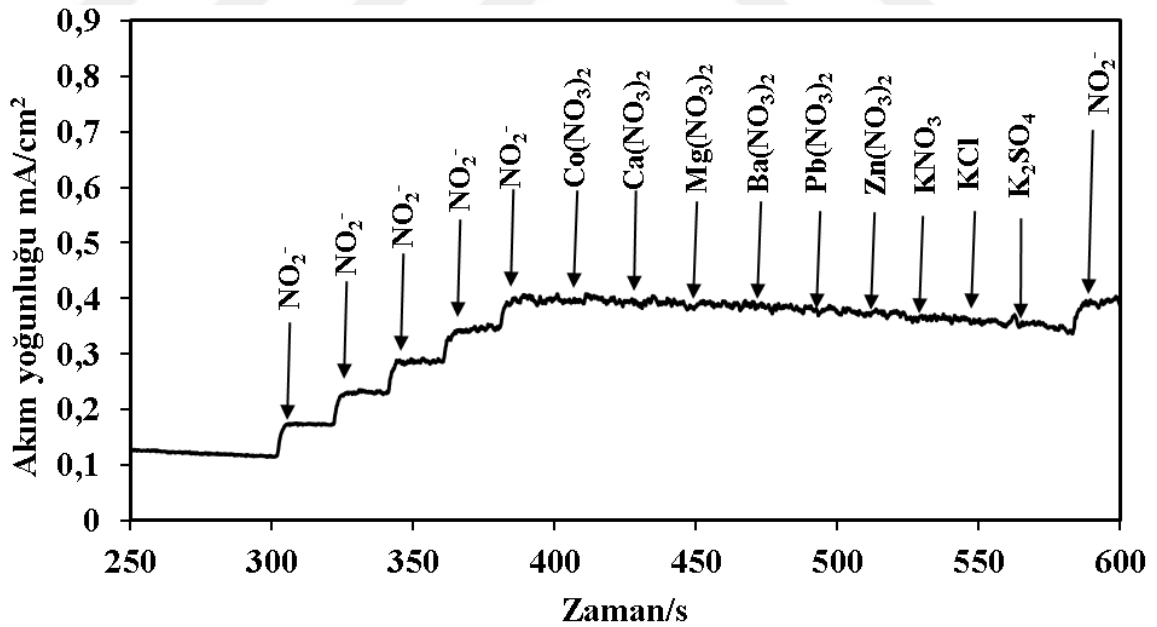
NO_2^- 'nin amperometrik dedeksiyonu için hazırlanan kompozit kağıt elektrotun yeniden üretilebilir olup olmadığı test edilmiştir. Bu amaçla, deney koşulları ve ortamı değiştirilmeden aynı yöntemle farklı zamanlarda CMB-2 kompozit kağıt elektrotlardan aynı yöntem kullanılarak üç adet hazırlanmıştır. Her bir elektrot numunesi kullanılarak 5,0 mM NO_2^- içeren PBS'de (pH=5,0) NO_2^- 'nin elektrooksidasyonu için elde edilen akım yoğunlukları belirlenmiştir (Şekil 4.22). Şekil 4.22'de elde edilen grafikler incelendiğinde CMB-2 kompozit kağıt elektrotların akım yoğunluklarının çok büyük farklılıklar göstermediği gözlenmiştir. Bu durum kağıt elektrotların hazırlanma prosedürlerinin yüksek tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.22. Farklı zamanlarda ve aynı yöntem kullanılarak hazırlanan CMB-2 kompozit kağıt elektrotların NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonuna verdikleri akım cevapları

4.4.4. Gerçek numune analizi ve girişim çalışmaları

Gerçek numune uygulamalarında NO_2^- 'nin tayininin yapılacağı ortamda farklı iyonların bulunabileceği bilinmektedir. Bu sebepten dolayı farklı iyonların NO_2^- iyonunun amperometrik belirlenmesi üzerine girişim etkisini belirlemek için amperometrik çalışma gerçekleştirilmiştir. pH değeri 5,0 olan PBS'ye konveksiyon koşulları altında, 830 mV sabit potansiyelde öncelikle 100 μL 5,0 mM NaNO_2 ilave edilmiş daha sonra sırasıyla aynı hacim ve konsantrasyonda $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , KCl ve K_2SO_4 tuzları ilave edilerek amperometri çalışması yapılmıştır (Şekil 4.23). Elde edilen akım-zaman grafiği incelendiğinde hiçbir iyonun belirgin bir akım cevabı oluşturmadığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, hazırlanan kağıt elektrot üzerinde NO_2^- 'nin elektrokatalitik oksidasyonunun seçimli olarak gerçekleştiği ve diğer iyonların kayda değer girişim yapmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.23. CMB-2 kompozit kağıt elektrotunun 0,1 M PBS (pH=5,0) çözeltisine ardışık olarak NO_2^- ve farklı iyon ilaveleri ile elde edilen akım-zaman grafiği

Çizelge 4.2. Gerçek numunede NO_2^- konsantrasyonunun amperometrik ve spektrofotometrik olarak belirlenmesi

Numune	NO_2^- konsantrasyonu (ppm)	
	CMB-2 kağıt elektrot ile	Spektrofotometrik metot ile
Musluk suyu	76,3± 2,24	77,1± 2,75

Çeşitli gıda maddelerinde rengin korunmasında, lezzeti arttırmak için, antimikrobiyel ve antioksidatif amaçlı kullanılan NO_2^- 'nin dedeksiyonu hazırlanan kompozit kağıt elektrot kullanılarak gerçek numunelerde de gerçekleştirilmiştir. Araştırma laboratuvarımızın musluk suyu örneğindeki NO_2^- konsantrasyonu hem NO_2^- tayini için geçerli olan spektrofotometrik yöntemle (Rad *et al.* 2015), hem de amperometrik olarak belirlenmiştir. Bu yöntemler kullanılarak edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen sonuçların uyumlu olduğu ve kompozit kağıt elektrotun gerçek numunelerde NO_2^- dedeksiyonu için etkili, uygun ve geçerli olduğu belirlenmiştir.

NO_2^- 'nin amperometrik tayininde amaç geniş bir doğrusal çalışma aralığı, düşük dedeksiyon limiti ve yüksek duyarlılık sağlayacak modifiye elektrotlar geliştirmektir. Modifiye elektrotlar üzerinde NO_2^- 'nin amperometrik tayini için literatürde daha önce MWCNTs ile yapılan çalışmalarda elde edilen veriler Çizelge 4.3'de sunulmuş ve bu çalışmalar kendi sonuçlarımızla kıyaslanmıştır. Diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, hazırlanan elektrotun NO_2^- tayini için en önemli avantajının geniş lineer çalışma aralığına sahip olmasıdır. Bunun yanında, hazırlanan elektrodun duyarlılığının da nispeten yüksek olduğu açıktır. Çizelge 4.3'de verilen tüm elektrotlar destekli elektrotlardır. Yani bir metal üzerine CNTs içeren kompozitin desteklenmesi ile hazırlanmıştır. Bizim hazırladığımız elektrot ise müstakil (free-standing) özelliktedir ve oldukça esnek bir yapıya sahiptir. Bu özelliğiyle, hazırladığımız elektrot modüler uygulamalarda ve in-vivo çalışmalarda NO_2^- tayini için önerilebilir.

Çizelge 4.3. NO₂⁻'nin amperometrik tayini için hazırlanan CNTs-Ox/MB kompozit kağıt elektrot ve literatürde daha önce yapılmış çalışmaların karşılaştırılması

Elektrot materyali	pH	Lineer değişim μM	Duyarlılık μA μM ⁻¹ cm ⁻²	Dedeksiyon limiti μM	Referans no
Cat ^[a] /MWCNTs/GCE	2,0	5-85	0,22	1,35	[1]
Mb/MWNTs/cysteamine/nafion/Au	7,0	1-280	0,159	0,1	[2]
Au/ZnO/MWNTs/GCE	7,0	0,78–400	-	0,4	[3]
CTAB ^[b] /GO/MWNTs/GCE	7,0	5–800	-	1,5	[4]
Cytc/DNA/MWNT/PAMAM ^[c] /CS ^[d] /GCE	7,0	0,2–80	-	0,30	[5]
Cytc/L-cysteine/P3MT ^[e] /MWNTs/GCE	7,0	10–100	0,01	0,5	[6]
PEDOT ^[f] /MWNTs/SPCE ^[g]	6,1	50–1000	0,14	0,96	[7]
ACNT ^[h] /Au electrode	3,5	3–500	-	1,10	[8]
G4-NH ₄ ^[i] /MWCNT/GCE	4,0	5–1500	-	2,0	[9]
CNTs-Ox/MB kağıt elektrot	5,0	12-2500	0,4	3,6	Bu çalışma
[a]Katalaz [b]Hekzadesil trimetil amonyum bromür [c]Poli(amidoamin) [d]Sitokrom c [e]Poli- (3-metiltiyofen) [f]Poli-(3,4-etilendioksitiyofen) [g]Ekran baskılı karbon elektrot [h]Tiyonin modifiye CNTs [i]Amin grubuyla sonlandırılmış poly(amidoamine)			[1]Salimi <i>et al.</i> (2007) [2]Canbay <i>et al.</i> (2015) [3]Lin <i>et al.</i> (2011) [4]Yang and Li (2014) [5]Chen <i>et al.</i> (2010) [6]Eguilaz <i>et al.</i> (2010) [7]Lin <i>et al.</i> (2009) [8]Zhao <i>et al.</i> (2007) [9]Zhu <i>et al.</i> (2009)		

5. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında MWCNTs yüzeyleri fonksiyonel hale getirilmiştir (CNTs-Ox). Daha sonra fonksiyonel hale getirilen CNTs'in su içerisinde stabil dispersiyonları hazırlanmıştır. CNTs-Ox dispersiyonuna boyar madde katkılanma yapılmadan ve üç farklı oranlarda MB boyar maddesi katkılanarak vakum filtrasyon yöntemiyle dört farklı kağıt elektrot hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit kağıtların iletkenliğini artırmak için elektrokimyasal indirgenme prosedürü uygulanmıştır.

CNTs, MB ve CNTs-Ox/MB süspansiyonların optik özelliklerinin anlaşılabilmesi amacıyla UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi tekniğinden faydalanılmıştır. Absorpsiyon spektrumları incelendiğinde CNTs'in yaklaşık 260 nm'de, MB'nin ise, 292 ve 663 nm dalga boylarında maksimum absorpsiyon gösterdikleri belirlenmiştir. CNTs-Ox'a üç farklı oranlarda MB katkılanması ile hazırlanan süspansiyonlarda ise katkılanan MB miktarının artışına bağlı olarak 292 ve 663 nm dalga boylarındaki absorpsiyon bant şiddetleri artmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda hazırlanan süspansiyonlarda boyar madde katkılanmasının başarılı bir şekilde gerçekleştiği anlaşılmıştır. SEM tekniği ile yapılan morfolojik incelemelerde dört farklı kağıt elektrotun MB katkılanması arttıkça yüzey yapılarının da değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca yine hazırlanan kağıt elektrotların kalınlıkları da SEM tekniğiyle belirlenmiş ve en iyi düzenlenmenin CMB-2 elektrotta meydana geldiği tespit edilmiştir. EDS spektrumları incelendiğinde karbon, oksijen elementleri ilave olarak azot ve kükürt elementlerinin de CMB-1 elektrotun yapısında bulunması MB'nin CNTs'e başarılı bir şekilde katkılandığını desteklemiştir. XRD analizlerinde, hazırlanan dört farklı kağıt elektrotun kristal yapılarının birbirinden farklı olduğu ve $27,0^\circ$ 2θ değerinde karakteristik CNTs ait kırınım pikinin olduğu gözlenmiştir. MB katkılama ile bu pikin yayvanlaştığı ve daha düşük 2θ değerine kaydığı tespit edilmiştir. Raman spektroskopisinde ise kağıt elektrotların D ve G bant şiddetleri kullanılarak D/G oranları hesaplanmıştır ve oranlardan kağıtların kusur içeriği hakkında kantitatif bilgi alınmıştır. Buna göre, en az kusurlu yapının CMB-2 için elde edildiği anlaşılmıştır. Elektriksel iletkenlik ölçümleri ve dönüşümlü voltametri ile belirlenen elektroaktivite çalışmaları

amperometrik çalışmalar için en uygun kompozit elektrotun CMB-2 olduğunu göstermiştir.

CMB-2 kompozit kağıt elektrot kullanarak, pH değerinin 5,0 olduğu 0,1 M PBS ortamında, 830 mV sabit potansiyel altında NO_2^- 'nin amperometrik dedeksiyonu gerçekleştirilmiştir. Amperometrik sonuçlar literatür ile kıyaslanarak değerlendirildiğinde, hazırlanan CMB-2 kağıt elektrotun geniş doğrusal çalışma aralığı ve yüksek duyarlılığa sahip olduğu, ayrıca oldukça stabil bir yapı sergilediği belirlenmiştir. Hazırlanan kompozit elektrotun NO_2^- dedeksiyonu seçimli olarak gerçekleştirdiği ve gerçek numune analizleri içinde uygun, etkili ve geçerli olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Alanyalıoğlu, M., 2006. S, Se, Te'ün potansiyel altı depozisyonu ve Pbs, Pbse ve PbTe'ün yeni bir elektrodpozisyon yöntemi ile sentezi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Alanyalıoğlu, M., Segura, J., Oro-Sole, J. , Casan-Pastor, N., 2012. The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes. *Carbon*. 50, 142.
- Baro, M., Hussain, A., Pal, A., 2014. Enhanced light sensing performance of a hybrid device developed using as-grown vertically aligned multiwalled carbon nanotubes on TCO substrates. *RSC Advances*. 4, 46970.
- Cammack, R., Joannou, C L., Cui, X Y., Martinez C T., Maraj S R. and Hughes M N, 1999. Nitrite and nitrosyl compounds in food preservation. *Biochimica Et Biophysica Acta*. 1411, 475-488.
- Canbay, E., Şahin, B., Kıran, M. and Akyilmaz, E., 2015. MWCNT–cysteamine–nafion modified gold electrode based on myoglobin for determination of hydrogen peroxide and nitrite. *Bioelectrochemistry*, 101, 126–131.
- Cancado, L., Jorio, A., Ferreira, E., Stavale, F., Achete, C., Capaz, R., Moutinho, M., Lombardo, A., Kulmala, T., Ferrari, A., 2011. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett*. 11, 3190.
- Cassell, A. M., Raymakers, J. A., Kong, J. and Dai, H. J., 1999. *Phys. Chem. B*, 103, 6484–6492.
- Chen, Q., Ai, S., Fan, H., Cai, J., Ma, Q., Zhu, X. and Yin, H., 2010. The immobilization of cytochrome c on MWNT–PAMAM– chit nanocomposite incorporated with DNA biocomposite film modified glassy carbon electrode for the determination of nitrite. *J Solid State Electrochem*, 14, 1681–1688.
- Chen, Y., Conway, M. J. and Fitzgerald, J. D., 2003. Carbon nanotubes formed in graphite after mechanical grinding and thermal annealing. *Appl. Phys. A*, 76, 633–636.
- Chi, K., Zhang, Z., Xi, J., Huang, Y., Xiao, F., Wang, S., and Liu. Y., 2014. Freestanding graphene paper supported three-dimensional porous graphene–polyaniline nanocomposite synthesized by inkjet printing and in flexible all-solid-state supercapacitor *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6,16312–16319.
- Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M., 2016. Preparation of free-standing and flexible graphene/Ag nanoparticles/poly(pyronin Y) hybrid paper electrode for amperometric determination of nitrite. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 2713–2722.
- Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M., 2013. Electrochemical preparation of polymeric films of Pyronin Y and its electrocatalytic properties for amperometric detection of nitrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 711, 17-24.
- Deng, H., Zhang, Y., Zheng, X., Li, Y., Zhang, X. and Liu, X., 2015. A CNT (carbon nanotube) paper as cathode gas diffusion electrode for water management of passive M-DMFC (Micro-Direct Methanol Fuel Cell) with highly concentrated methanol. *Energy*, 82, 236e241.

- Eguílaz, M., Agüí, L., Yáñez-Sedeño, P. and Pingarrón, J.M., 2010. A biosensor based on cytochrome c immobilization on a poly-3-methylthiophene/multi-walled carbon nanotubes hybrid-modified electrode. application to the electrochemical determination of nitrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 644, 30–35.
- Erçarıkçı, E., Dağcı, K., Topçu, E. and Alanyalıoğlu, M., 2014. Electrochemical preparation of poly(methylene blue)/graphene nanocomposite thin films. *Materials Research Bulletin*, 55, 95-101.
- Gao, H., Wang, Y., Xiao, F., Ching, C., and Duan, H., 2012. Growth of copper nanocubes on graphene paper as free-standing electrodes for direct hydrazine fuel cells. *J. Phys. Chem. C*, 116, 7719–7725.
- Gao, H., Xiao, F., Ching, C. and Duan, H., 2012. Flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors based on free-standing carbon nanotube/graphene and Mn_3O_4 nanoparticle/graphene paper electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 7020–7026.
- Geim, A., K., Novoselov, K., S., 2007. The rise of Graphene. *Nature Mater.*, 191, 6183.
- Griess, P., 1879. *Berichte der deutschen chemischen gesellschaft*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 12, 426-428.
- Guo, C., Li, H., Zhang, X., Huo, H. and Xu, C., 2015. 3D Porous CNT/ MnO_2 composite electrode for high-performance enzymeless glucose detection and supercapacitor application. *Sensors and Actuators B*, 206, 407–414.
- Haldorai, Y., Hwang, S., Gopalan, A., Huh, Y., Han, Y., Voit, W., Anand, G. and Lee, K., 2016. Direct electrochemistry of cytochrome C immobilized on titanium nitride/multi-walled carbon nanotube composite for amperometric nitrite biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 79, 543–552.
- Han, Y., Jiang, Y., and Gao, C., 2015. High-flux graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by carbon nanotubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 8147–8155.
- He, W., Sun, Y., Xi, J., Abdurhman, A. A. M., Ren, J. and Duan, H., 2015. Printing graphene-carbon nanotube-ionic liquid gel on graphene paper: towards flexible electrodes with efficient loading of ptau alloy nanoparticles for electrochemical sensing of blood glucose. *Analytica Chimica Acta*, 1-8.
- Hofmann, K., 1979. Die nitrosamine ein problem, das alle angeht. *Fleischwirtschaft*, 59, 6:823-825.
- Hsieh, C., Chen, W. and Cheng, Y., 2010. Influence of oxidation level on capacitance of electrochemical capacitors fabricated with carbon nanotube/carbon paper composites. *Electrochimica Acta*, 55, 5294–5300.
- Hsieh, C., Teng, H., Chen, W. and Cheng, Y., 2010. Synthesis, characterization, and electrochemical capacitance of amino-functionalized carbon nanotube/carbon paper electrodes. *Carbon*, 48, 4219-4229.
- Huang, Z., Liang, R., Zhang, B., He, Y. and Kim, J., 2013. Evolution of flexible 3D graphene oxide/carbon nanotube/polyaniline composite papers and their supercapacitive performance. *Composites Science and Technology*, 88, 126–133.
- Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 6348, 56-58.
- Jin, Y., Chen, H., Chen, M., Liu, N. and Li, Q., 2013. Graphene-patched CNT/ MnO_2 nanocomposite papers for the electrode of high-performance flexible asymmetric supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 3408–3416.

- Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., Lamy De La Chapelle, M., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R. and Fischer, J. E., 1997. *Nature*, 388, 756–758.
- Katsnelson, M., I., 2007. Graphene: carbon in two dimensions. *Materialstoday*, 10, 20-27.
- Kodamatani, H., Yamazaki, S., Saito, K., Tomiyasu, T. and Komatsu, Y., 2009. Selective determination method for measurement of nitrite and nitrate in water samples using high-performance liquid chromatography with post-column photochemical reaction and chemiluminescence detection. *Journal of Chromatography, A*, 1216, 3163–3167.
- Kroto, H., W., Heath, J., R., O'brien, S., C., Curl, R., F. and Smalley, R., E., 1985. C60 buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163.
- Lee, J., 2007. Low temperature scanning tunneling microscope Development: Investigations of Au(111) and ultra-slow vortex dynamics of NbSe₂. Dissertation Thesis, Physics, University of Maryland.
- Leszczynska, T., Filipiak-Florkiewicz, A., Cieslik, E., Sikora, E. and Pisulewski P M 2009. Effects of some processing methods on nitrate and nitrite changes in cruciferous vegetables. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22, 315-321.
- Li, L., Li, W., Yang, H., Ma, C., Yu, J., Yan, M. and Song, X., 2014. Sensitive origami dual-analyte electrochemical immunodevicebased on polyaniline/Au-paper electrode and multi-labeled 3D graphene sheets. *Electrochimica Acta*, 120, 102–109.
- Li, Z., Xu, J., O'Byrne, J., Chen, L., Wang, K., Morris, M. and Holmes, J., 2012. Freestanding bucky paper with high strength from multi-wall carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 135, 921e927.
- Lin, A., Wen, Y., Zhang, L., Lu, B., Li, Y., Jiao, Y. and Yang H., 2011. Layer-By-Layer construction of multi-walled carbon nanotubes, zinc oxide, and gold nanoparticles integrated composite electrode for nitrite detection. *Electrochimica Acta*, 56, 1030–1036.
- Lin, C., Vasantha, V.S. and Ho, K.C., 2009. Detection of nitrite using poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified spces. *Sensors and Actuators B*, 140, 51–57.
- Lin, Z., Xue, W., Chen, H. and Lin, J.M., 2011. Peroxynitrous-acid-induced chemiluminescence of fluorescent carbon dots for nitrite sensing. *Analytical Chemistry*, 83, 8245–8251.
- Malachuk, P. A., 1969. Correlation of linear sweep voltammetric and chronoamperometric data for N-Value determinations. *Anal. Chem.*, 41 (11),1493-1494.
- Meng, C., Liu, C. and Fan, S., 2009. Flexible carbon nanotube/polyaniline paper-like films and their enhanced electrochemical properties. *Electrochemistry Communications*, 11, 186–189.
- Nurak, T., Praphairaksit, N. and Chailapakul, O., 2013. Fabrication of paper-basedndevices by lacquer spraying method for the determination of Nickel (II) Ion in waste water. *Talanta*, 114,291–296.
- Oberlin, A., 1976. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*, 32, 335-349.
- Pakapongpan, S., Palangsuntikul, R. and Surareungchai, W., 2011. Electrochemical sensors for hemoglobin and myoglobin detection based on methylene blue multi-

- walled carbon nanotubes nanohybrid-modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 56, 6831–6836.
- Pang, Z., Sun, X., Wu, X., Nie, Y. and Liu, Z., 2015. Fabrication and application of carbon nanotubes/cellulose composite paper. *Vacuum*, 122, 135e142.
- Pifferi, V., Cappelletti, G., Bari, C., Meroni, D., Spadavecchia, F. and Falciola, L., 2014. multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) modified electrodes: effect of purification and functionalization on the electroanalytical performances. *Electrochimica Acta*, 146, 403–410.
- Pourreza, N., Fathi, M.R. and Hatami, A., 2012. Indirect cloud point extraction and spectrophotometric determination of nitrite in water and meat products. *Microchemical Journal*, 104, 22–25.
- Qu, J., Dong, Y., Wang, Y. and Xing, H., 2015. A novel sensor based on Fe_3O_4 nanoparticles–multiwalled carbon nanotubes composite film for determination of nitrite. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 3, 74–78.
- Rad, M., Irandoust, M., Mohammadi, S., 2015. Spectrophotometric determination of nitrite in soil and water using cefixime and central composite design. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 149, 190–195.
- Sagara, T. and Niki, K., 1993. Surface processes and adsorption states of methylene blue at graphite electrode surfaces in an acidic medium: an electroreflectance study. *Langmuir*, 9, 831–838.
- Salimi, A., Noorbakhsh, A. and Ghadermarzi, M., 2007. Amperometric detection of nitrite, iodate and periodate at glassy carbon electrode modified with catalase and multi-wall carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B*, 123, 530–537.
- Shieh, J., Zhang, S., Wu, C. and Yu, H., 2014. A Facile method to prepare a high performance solid-state flexible paper-based supercapacitor. *Applied Surface Science*, 313, 704–710.
- Sun, Y., He, K., Zhang, Z., Zhou, A. and Duan, H., 2015. Real-Time electrochemical detection of hydrogen peroxide secretion in live cells by Pt nanoparticles decorated graphene–carbon nanotube hybrid paper electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 68, 358–364.
- Sun, Y., Ren, Q., Liu, X., Zhao, S. and Qin, Y., 2013. A Simple route to fabricate controllable and stable multilayered All-MWNTs films and their applications for the detection of NADH at low potentials. *Biosensors and Bioelectronics*, 39, 289–295.
- Tai, Z., Yan, X., Lang, J. and Xue, Q., 2012. Enhancement of capacitance performance of flexible carbon nanofiber paper by adding graphene nanosheets. *Journal of Power Sources*, 199, 373–378.
- Tang, Y. and Gou, J., 2010. Synergistic effect on electrical conductivity of few-layer graphene/multi-walled carbon nanotube paper. *Materials Letters*, 64, 2513–2516.
- Topçu, E., Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M., 2016. Free-standing graphene/poly(methylene blue)/AgNPs composite paper for electrochemical sensing of NADH. *Electroanalysis*, 28, 1 – 13.
- Wang, L., Chen, H., Cai, F. and Chen, M., 2014. Hierarchical carbon nanotube/A-Ni(OH)₂ nanosheet composite paper with enhanced electrochemical capacitance. *Materials Letters*, 115, 168–171.

- Wang, X., Adams, E. and Van Schepdael, A., 2012. a fast and sensitive method for the determination of nitrite in human plasma by capillary electrophoresis with fluorescence detection. *Talanta*, 97, 142–144.
- Xiang, J. and Drzal, L T., 2011. Electron and phonon transport in Au nanoparticle decoratedn graphene nanoplatelet nanostructured paper. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 1325–1332.
- Xie, G., Xi, P., Liu, H., Chen, F., Huang, L., Shi, Y., Hou, F., Zeng, Z., Shao, C. and Wang, J., 2012. A facile chemical methode to produce superparamagnetic graphene oxide-FeO₄ hybride composite and its application in removal of dyes from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 1033-1039.
- Xu, G-R., Xu, M-L., Zhang, Z., Tian, Y., Choi, H.N. and Lee, W-Y., 2012. Amperometric determination of Nitrite at poly(methylene blue)-modified glassy carbon electrode. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 332, 415.
- Yan, Y., Zhang, M., Gong, K., Su, L., Guo, Z. and Mao, L., 2005. Adsorption of methylene blue dye onto carbon nanotubes: a route to an electrochemically functional nanostructure and Its Layer-By-layer assembled nanocimposite. *Chem. Mater.*, 17, 3457-3463.
- Yang, C., Xu, J. and Hu, S., 2007. Development of a novel Nitrite amperometric sensor based on poly(toluidine blue) film electrode. *J Solid State Electrochem.*, 11, 514–520.
- Yang, Y., and Li, W., 2014. CTAB functionalized graphene oxide/multiwalled carbon nanotube composite modified electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uricacid and nitrite. *Biosensors and Bioelectronics*, 56, 300–306.
- Yogeswaran, U. and Chen, S., 2008. Multi-walled carbon nanotubes with poly(methylene blue) composite film for the enhancement and separation of electroanalytical responses of catecholamine and ascorbic acid. *Sensors and Actuators B*, 130, 739–749.
- Yue, X., Pang, S., Han, P., Zhang, C., Wang, J. and Zhang, L., 2013. Carbon nanotubes/carbon paper composite electrode for sensitive detection of catechol in the presence of hydroquinone. *Electrochemistry Communications*, 34, 356–359.
- Yun, Y., Kim, J., Park, H., Lee J., Lee, J., Huh, Y. and Jin, H., 2013. Free-standing heterogeneous hybrid papers based on mesoporous G-MnO₂ particles and carbon nanotubes for lithium-ion battery anodes. *Journal of Power Sources*, 244, 747-751.
- Zan, X., Fang, Z., Wu, J., Xiao, F., Huo, F. and Duan, H., 2013. Freestanding graphene paper decorated with 2D-Assembly of Au@Pt Nanoparticles as flexible biosensors to monitor live cell secretion of nitric oxide. *Biosensors and Bioelectronics*, 49,71-78.
- Zhang, D., Fu, L., Liao, L., Dai, B., Zou, R. and Zhang, C., 2012. Electrochemically functional graphene nanostructure and layer-by-layer nanocomposite incorporating adsorption of electroactive methylene blue. *Electrochimica Acta*, 75, 71-79.
- Zhang, J., Wang, X., Ma, J., Liu, S. and Yi, X., 2013. Preparation of cobalt hydroxide nanosheets on carbon nanotubes/carbon paper conductive substrate for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 104, 110– 116.

- Zhang, Y., Li, Y., Kim, W., Wang, D. and Dai, H., 2002. Imaging as-grown single-walled carbon nanotubes originated from isolated catalytic nanoparticles. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, 74, 325–328.
- Zhao, J., Zhu, M., Zheng, M., Tang, Y., Chen, Y. and Lu, T., 2011. Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at carbon nanotube supported Palladium nanoparticles in strong acidic solution conditions. *Electrochimica Acta*, 56, 4930–4936.
- Zhao, K., Song, H., Zhuang, S., Dai, L., He, P. and Fang, Y., 2007. Determination of nitrite with the electrocatalytic property to the oxidation of nitrite on thionine modified aligned Carbon Nanotubes. *Electrochemistry Communications*, 9, 65–70.
- Zhao, S., Gao, Y., Li, J., Zhang, G., Sun, R. and Wong, C. P., 2015. Facile preparation of folded structured single-walled carbon nanotube hybrid paper: toward applications as flexible conductor and temperature-driven switch. *Carbon*, 95, 987e994.
- Zhou, L., Wang, J., Gai, L., Li, D. and Li, Y., 2013. An amperometric sensor based on ionic liquid and carbon nanotube modified composite electrode for the determination of nitrite in milk. *Sensors and Actuators B*, 181, 65– 70.
- Zhu, N., Xu, Q., Li, S. and Gao, H., 2009. Electrochemical determination of nitrite based on poly(amidoamine) dendrimer-modified carbon nanotubes for nitrite oxidation. *Electrochemistry Communications*, 11, 2308–2311.

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Kars'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kars'ta tamamladı. 2009 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 2014 yılında mezun oldu. 2014 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Bilim Dalında başladığı yüksek lisans eğitimini Ocak 2017'de tamamladı.

