

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÖZGÜN BOROFEN: BAKIR FTALOSİYANİN NANOKOMPOZİT
İLE ENZİMATİK OLMAYAN ELEKTROKİMYASAL ÜRE
SENSÖRÜNÜN HAZIRLANMASI VE TEST EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Saliha GÜNGÖR

Enstitü Anabilim Dalı	: KİMYA
Enstitü Bilim Dalı	: FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı	: Prof. Dr. Murat TEKER
Ortak Danışman	: Prof. Dr. Nevin TAŞALTIN

Temmuz 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÖZGÜN BOROFEN: BAKIR FTALOSİYANİN NANOKOMPOZİT
İLE ENZİMATİK OLMAYAN ELEKTROKİMYASAL ÜRE
SENSÖRÜNÜN HAZIRLANMASI VE TEST EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Saliha GÜNGÖR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez / /2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

Üye

Üye

BEYAN

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

Saliha GÜNGÖR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocalarım Prof. Dr. Murat TEKER'e ve Prof. Dr. Nevin TAŞALTIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ftalosiyanın malzemeyi sentezleyip karakterizasyonunu yapan, yardım ve tecrübesini esirgemeyen TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde Başuzman Araştırmacı Doç. Dr. İlke GÜROL'a teşekkür ederim.

Ve son olarak hayatım boyunca her adımda yanımda olan aileme ve desteğini sürekli hissettiğim eşim Semih TÜZÜNKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Ürenin Algılanmasının Gerekliliği ve Önemi	3
2.2. Ürenin Algılanmasında Kullanılan Teknikler	3
2.3. Elektrokimyasal Sensörler	4
2.4. Ürenin Elektrokimyasal Sensör Tekniğiyle Algılanması	9
2.5. İki Boyutlu Nanomalzemeler	9
2.5.1. Borofen ve genel özellikleri	11
2.5.2. Borofenin hazırlanması	13
2.5.3. Ultrasonik yöntem	15
2.5.3.1. Fiziksel eksfoliasyon	18
2.6. Ftalosiyanınlar	21

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM	23
3.1. Materyal	23
3.2. Yöntem	23
3.2.1. Borofenin ultrasonik yöntemle hazırlanması	23
3.2.2. Ftalosiyanin-Borofen nanokompozitlerin hazırlanması.....	23
3.2.3. Ftalosiyanin-Borofen nanokompozit esaslı elektrokimyasal sensörlerin hazırlanması.....	24
3.3. Analizler	24
3.3.1. Borofen ve Ftalosiyanin-Borofen nanokompozitlerin analiz edilmesi.....	24
3.3.2. Borofen ve Ftalosiyanin-Borofen nanokompozitlerin test edilmesi	25

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI	26
4.1. Borofen ve Ftalosiyanin-Borofen Nanokompozitler ile İlgili Bulgular	26
4.2. Ftalosiyanin-Borofen Nanokompozit Esaslı Elektrokimyasal Sensörler Hakkında Bulgular	31

BÖLÜM 5.

TARTIŞMA VE SONUÇ	34
KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	51

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
Au	: Altın
Bi ₂ Te ₃	: Bizmut tellür
BN	: Bor nitrür
BP	: Bor fosfit
Cnt	: Karbon nano tüp
Co	: Kobalt
Co ⁺²	: Kobalt(II) iyonu
CO ⁻	: Karbon monoksit iyonu
CoPc	: Kobalt(II) ftalosiyanın
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Cu ⁺²	: Bakır(II) iyonu
CuK α	: Bakır radyasyonu
CuPc	: Bakır ftalosiyanın
CV	: Döngüsel voltametri
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DMF	: Dimetilformamid
DPV	: Diferansiyel puls voltametri
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
Fe	: Demir
Fe ⁺²	: Demir(II) iyonu
FFT	: Hızlı fourier dönüşümü
FTIR	: Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
GaN	: Galyum Nitrit

GDH	: Glikoz dehidrojenaz
GO	: Grafen oksit
GO _x	: Glikoz oksidaz
h-BN	: Altıgen bor nitrür
He	: Helyum
HRTEM	: Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu
<i>i</i>	: Akım
JEOL	: JEM 2100 elektron mikroskobu
LSV	: Doğrusal süpürme voltametri
M	: Geçiş metali atomu
M ⁿ⁺¹ AX ⁿ	: Altıgen katmanlı üçlü geçiş metali karbürleri
Mn	: Mangan
Mo	: Molibden
MoS ₂	: Molibden disülfür
MoSe ₂	: Molibden diselenid
MoTe ₂	: Molibden ditellürid
MPc	: Metaloftalosiyenin
MXen	: Mono geçiş metali
NbSe ₂	: Niyobyum diselenid
NH ⁺	: Amonyum katyonu
Ni	: Nikel
NiTe ₂	: Nikel ditellürid
NaOH	: Sodyum hidroksit
NMP	: <i>N</i> -Metil-2-pirolidon
PBS	: Fosfat tampon çözeltisi
Pt	: Platin
ReS ₂	: Renyum sulfur
S	: Sülfür
Se	: Selenyum
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Si	: Silisyum
Sn	: Kalay

t	: Zaman
Ta_4C_3	: Tantal karbür
$TaSe_2$	: Tantal selenit
Te	: Tellür
TEM	: İletim elektron mikroskobu
Ti	: Titanyum
Ti_3C_2	: Titanyum karbür
TMD	: Geçiş metali dikalkojenit
V	: Vanadyum
VOC	: Uçucu organik bileşikler
W	: Tungsten
WS_2	: Tungsten disülfür
X	: Kalkojen atomu
XRD	: X-Işını kırınım yöntemi
Zn	: Çinko
ZnPc	: Çinko ftalosiyenin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Bir elektrokimyasal sensörün şematik diyagramı	5
Şekil 2.2. Glikoz enzim sensörlerinin invazivden giyilebilirliğe kadar araştırma yönünün şematik diyagramı	6
Şekil 2.3. CV, LSV, DPV, akım-zaman eğrileri	8
Şekil 2.4. STM görüntüleri	13
Şekil 2.5. Au, Ag, Cu ve Ni altabanları ile desteklenen borofenlerin enerji spektrumları	14
Şekil 2.6. Dökme 2D malzemelerin eksfoliasyonu ve dispersiyonu için kullanılan organik çözücülerin kimyasal yapıları	19
Şekil 3.1. CuPc-borofen nanokompozitinin hazırlanmasının şematik gösterimi.....	24
Şekil 4.1. Hazırlanan borofen nano tabakaların TEM görüntüleri	27
Şekil 4.2. Hazırlanan borofenin XRD paterni ve XRD Kristalografi bilgi dosyası (CIF) görüntüsü	28
Şekil 4.3. Borofen ve CuPc-borofen nanokompozitinin Raman spektroskopi analiz sonuçları ve CuPc-borofen nanokompozitinin SEM sonuçları	29
Şekil 4.4. Hazırlanan β borofenin ve CuPc-borofen FTIR görüntüsü-Zeta potansiyel profili	30
Şekil 4.5. CuPc, CuPc-borofen nanokompozitinin sensör yanıtları ve CuPc ve CuPc-borofen nanokompozitinin üreye karşı karşılaştırmalı duyarlılıkları	33
Şekil 5.1. Borofen nano tabakaların TEM, SEM, görüntüleri, XRD desenleri ve FTIR spektrumları	35

ÖZET

Anahtar kelimeler: Borofen, ftalosiyanın, CuPc, nanokompozit, elektrokimyasal sensör, üre algılama

Bu çalışmada, borofen fiziksel eksfoliasyon yöntemi ile hazırlandıktan ve CuPc sentezlendikten sonra, sonokimyasal yöntemle CuPc-borofen nanokompozit hazırlanmıştır. Borofen ve CuPc-borofen nanokompozit X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), İletim Elektron Mikroskobu (TEM), Yüksek Çözünürlüklü TEM (HR-TEM), Zeta Potansiyeli Ölçümü, Raman Spektroskopisi gibi farklı tekniklerle karakterize edilmiştir. CuPc ve CuPc-borofen nanokompozit esaslı enzimatik olmayan elektrokimyasal biyosensörlerin üre algılama performansları oda sıcaklığında incelenmiştir. CuPc-Borofen nanokompozit tabanlı sensör, borofen katkı maddesinin yüksek yük taşıma avantajları nedeniyle 1 dakikalık voltametrik çevrimde $0.05 \mu\text{M}$ algılama limiti ile $(250-1000) \mu\text{M}$ 'ye karşı $10.43 \mu\text{A}/\text{mMcm}^2$ 'lik daha yüksek hassasiyet sergilemiştir. CuPc-borofen nanokompozit esaslı enzimatik olmayan elektrokimyasal biyosensörler, borofen katkı maddesinin yüksek yük taşıma avantajlarından dolayı daha yüksek hassasiyet ve stabilite ile üre tespit etmiştir. Bu sonuçlar, CuPc-borofen nanokompozit bazlı enzimatik olmayan elektrokimyasal biyosensörün, birçok hastalığının erken evre teşhisi için hassas, kararlı, hızlı, taşınabilir ve düşük maliyetli bir potansiyel üre biyosensörü olduğunu ortaya koymaktadır.

PREPARATION AND TESTING OF A NON-ENZYMATIC ELECTROCHEMICAL UREA SENSOR WITH NOVEL BOROPHENE: COPPER PHTHALOCYANINE NANOCOMPOSITE

SUMMARY

Keywords: Borophene, phtalociyanine, CuPc, nanocomposite, electrochemical sensor, urea detection

In this study, CuPc-borophene nanocomposite was prepared by the sonochemical method, after borofen was prepared by physical exfoliation method and CuPc was synthesized. Borophene and CuPc-borophene nanocomposite X-Ray Diffraction method (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR), Transmission Electron Microscope (TEM), High Resolution TEM (HR-TEM), Zeta Potential and Raman Spectroscopy techniques was by characterized. Urea detection performances of the CuPc and CuPc-borophene nanocomposite based non-enzymatic electrochemical biosensors were investigated at room temperature. The CuPc-Borofen nanocomposite-based sensor exhibited a higher sensitivity of $10.43 \mu\text{A}/\text{mMcm}^2$ against (250-1000) μM with a detection limit of 0.05 μM in a 1-minute voltammetric cycle due to the high charge carrying advantages of the borophene additive. CuPc-borophene nanocomposite based non-enzymatic electrochemical biosensors detected urea with higher sensitivity and stability due to high charge transport advantages of borophene additive. These results reveal that the CuPc-borophene nanocomposite based non-enzymatic electrochemical biosensor is a sensitive, stable, rapid, portable, and low-cost potential urea biosensor for early-stage diagnosis of many diseases.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Üre, vücutta protein metabolizması süreçleri ile üretilen ve idrarla atılan atık bir maddedir. Böbrek ve karaciğer fonksiyonlarını test etmek için önemli bir parametredir [1]. Ürenin son derece hassas tespiti, klinik teşhis, çevresel izleme ve gıda güvenliği uygulamaları gibi çok çeşitli alanlarda önemli ve gereklidir.

Ftalosiyaninler, yüksek elektronik yer değiştirme, yoğun absorpsiyon, yüksek termal ve fotokimyasal stabilite ve elektrokatalitik özelliklere sahip aromatik makrosiklik boyalardır [2–6]. Ftalosiyaninlerin bu özellikleri, Pc tabanlı gaz sensörlerinin ve biyosensörlerin yüksek performansını garanti eder [7–11].

Metalofthalosiyaninler, sahip oldukları π sistemleri sayesinde metal iyonlarına (örn. Cu, Ni, Co, Zn, Fe, Ti, V ve Mn) muhteşem bir redoks aktivitesi ve katalitik özellik sağlarlar [7]. CuPc boyalar, yüksek elektrokatalitik etki özelliklerinden dolayı kimyasal sensörler [8], yarı iletkenler [9], fotoiletkenler [12], elektrokromik ekranlar [10], elektro-optik malzemeler [11] gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

2015 yılından itibaren iki boyutlu bor nanoyapısı olan borofen nano tabaka üzerinde teorik ve deneysel araştırmalar yapılmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile tek tabakalı bir borofenin hazırlanması araştırılmıştır [28-32]. Islak kimya ile birkaç katmanlı borofenin hazırlanması 2018'de başlamıştır [33-36]. Borofenin sahip olduğu özellikler, elektrokimyasal enerji depolama cihazları için polimer-borofen nanokompozitleri ve Pc-borofen nanokompozitleri gibi borofen bazlı malzemelerin kullanımını için geniş bir uygulama alanı sağlar [28-36].

Sonokimyasal yöntem, fonksiyonel nano yapıları malzemelerin hazırlanması için son derece yararlıdır ve sıklıkla uygulanır. Bu yöntem, diğer nanokompozit hazırlama

yöntemlerine kıyasla büyük bir homojenliğe sahip fonksiyonel nanoyapılı malzemelerin hazırlanmasını ve sürecin daha kontrollü olmasını sağlar [37].

Bu çalışmada, borofen fiziksel eksfoliasyon yöntemi ile hazırlandıktan sonra, sonokimyasal yöntemle CuPc-borofen nanokompozit hazırlanmıştır. Borofen ve CuPc-borofen nanokompozit X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), İletim Elektron Mikroskobu (TEM), Yüksek Çözünürlüklü TEM (HR-TEM), Zeta Potansiyeli Ölçümü, Raman Spektroskopisi gibi farklı tekniklerle karakterize edilmiştir. CuPc ve CuPc-borofen nanokompozit esaslı enzimatik olmayan elektrokimyasal biyosensörlerin üre algılama performansları oda sıcaklığında incelenmiştir. CuPc-Borofen nanokompozit tabanlı sensör, borofen katkı maddesinin yüksek yük taşıma avantajları nedeniyle 1 dakikalık voltametrik çevrimde $0.05 \mu\text{M}$ algılama limiti ile $(250-1000) \mu\text{M}$ 'ye karşı $10.43 \mu\text{A}/\text{mMcm}^2$ 'lik daha yüksek hassasiyet sergilemiştir. CuPc-borofen nanokompozit esaslı enzimatik olmayan elektrokimyasal biyosensörler, borofen katkı maddesinin yüksek yük taşıma avantajlarından dolayı daha yüksek hassasiyet ve stabilite ile üre tespit etmiştir. Bu sonuçlar, CuPc-borofen nanokompozit bazlı enzimatik olmayan elektrokimyasal biyosensörün, birçok hastalığının erken evre teşhisi için hassas, kararlı, hızlı, taşınabilir ve düşük maliyetli bir potansiyel üre biyosensörü olduğunu ortaya koymaktadır.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ürenin Algılanmasının Gerekliliği ve Önemi

Kandaki yüksek üre seviyesi böbrek yetmezliği, mide ve bağırsak bozukluklarının bir işaretidir, düşük üre seviyeleri ise karaciğer yetmezliğinin bir işaretidir. İdrar ve kan serumu gibi vücut sıvılarındaki normal üre konsantrasyon seviyesi 2.7-7.5 mM arasındadır [1,23]. Bu nedenle, kandaki ürenin hızlı ve doğru bir şekilde belirlenmesi klinik olarak çok talep edilmektedir [24].

2.2. Ürenin Algılanmasında Kullanılan Teknikler

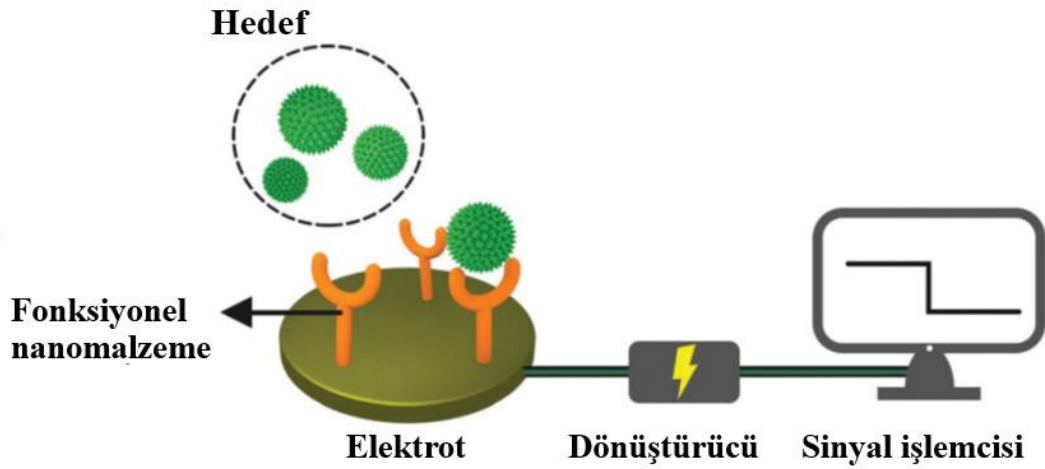
Üre tespiti için elektrokimyasal, kolorimetrik, floresan, kemilüminesans ve yüzey plazmon rezonans gibi birçok yöntem mevcuttur. En dikkat çekici yöntem, kolay kullanımı, kısa tepki süresi, yüksek duyarlılığı, sürekli takibi ve düşük maliyet avantajları nedeniyle enzimatik olmayan elektrokimyasal yöntemdir [25-29].

Kromatografi [30], yakın kızılötesi Raman spektroskopisi [25], akış enjeksiyon analizi [31] ve nükleer manyetik rezonans [26] gibi yöntemler oldukça hassas olmalarına rağmen yüksek maliyetli laboratuvar altyapısı gerektirirler. Bu nedenle araştırmacılar, hassas üre tespiti için hızlı, basit, düşük maliyetli ve taşınabilir bir biyosensör geliştirmek için araştırmalara odaklanmışlardır [27,32-34]. Enzimatik biyosensörlerin, çoğu enzim maliyetinin yüksek olması, biyosensör test durumlarının çok kritik olması ve immobilizasyon prosedürünün karmaşık olması nedeniyle bazı dezavantajları vardır [32-42]. Nanomalzemeler, yüksek yüzey alanları ve etkili gelişmiş fonksiyonel grupları nedeniyle biyosensör uygulamaları için uygundur. Farklı morfolojilere sahip nanomalzemeler, uygulamaya özel algılama özelliklerini uyarlamaya yardımcı olur. Bu sebeple araştırmacılar, nanomalzemelerin farklı

morfolojik yapıları ile hazırlanan biyosensörler ile farklı tespit prensiplerine dayalı sulu reaktif boyaların belirlenmesi için etkili tespit platformlarına (hassasiyet ve seçicilik) yönelir. Ayrıca, nano ölçekteki malzemeler, mikro ölçekte olduğundan daha yüksek çözünme ve daha yüksek çözünürlük sergiler. Üre algılama için metal nanomateriyaller, metal / çekirdek kabuk nanomateriyaller, metal oksit yarı iletkenler, karbon bazlı nanomateriyaller, grafen / grafen bazlı nanomalzemeler ve metal-organik yapılar gibi birçok nanomateriyal türü üzerine çalışmalar yapılmıştır [43-45].

2.3. Elektrokimyasal Sensörler

Sensör, bir maddenin fiziksel, kimyasal veya biyolojik değişikliklerini kaydeden ve bunları ölçülebilir sinyallere dönüştüren bir cihazdır. Bir sensör esas olarak: hassas dedektör, dönüştürücü(transdüser) ve sinyal işlemcisi şeklinde üç bölümden oluşur. Hassas dedektör esas olarak spesifik analite karşı seçici bir tepkiye sahiptir, dönüştürücü karşılık gelen sinyali üretir ve sinyal işlemcisi sinyali toplar, yükseltir ve sunar. Bir elektrokimyasal sensör, hedef madde tarafından üretilen değişiklikleri bir elektrik sinyali biçiminde veren bir tür sensördür. Diğer tespit yöntemleriyle karşılaştırıldığında, elektrokimyasal analiz, büyük analitik cihazlar gerektirmez, hızlı yanıt hızı, yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahiptir ve hedef analitlerin gerçek zamanlı izlenmesi için kullanılabilir. Bu avantajlara dayanarak, elektrokimyasal analiz, çevresel algılama, gıda endüstrisi ve biyomedikal alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [46-50]. Pratik elektriksel analiz ve tespitte, genellikle standart üç elektrotlu sistem kullanılır [51,52]. Çalışma elektrodu genellikle metal, metal oksit ve karbondan yapılır. Çıplak elektrot doğrudan elektrokimyasal deneylerde kullanılırsa, reaktan molekülleri elektrot yüzeyi ile doğrudan temas halinde olacak ve bu da uygulamasının kapsamını sınırlayacaktır. Elektrotun ölçülen malzemeye seçiciliğini arttırmak amacıyla, analiz gereksinimlerini karşılamak üzere elektrotu modifiye etmek için genellikle fonksiyonel nanomateriyaller kullanılır. Hedef moleküller elektrot yüzeyinde başarıyla tanımlandıktan sonra, konsantrasyon gibi hedef analiz bilgilerine karşılık gelen elektrokimyasal sinyalleri elde etmek için döngüsel voltametri ve kare dalga voltametri gibi elektrokimyasal ölçüm teknikleri kullanılır (Şekil 2.1.) [53,54].



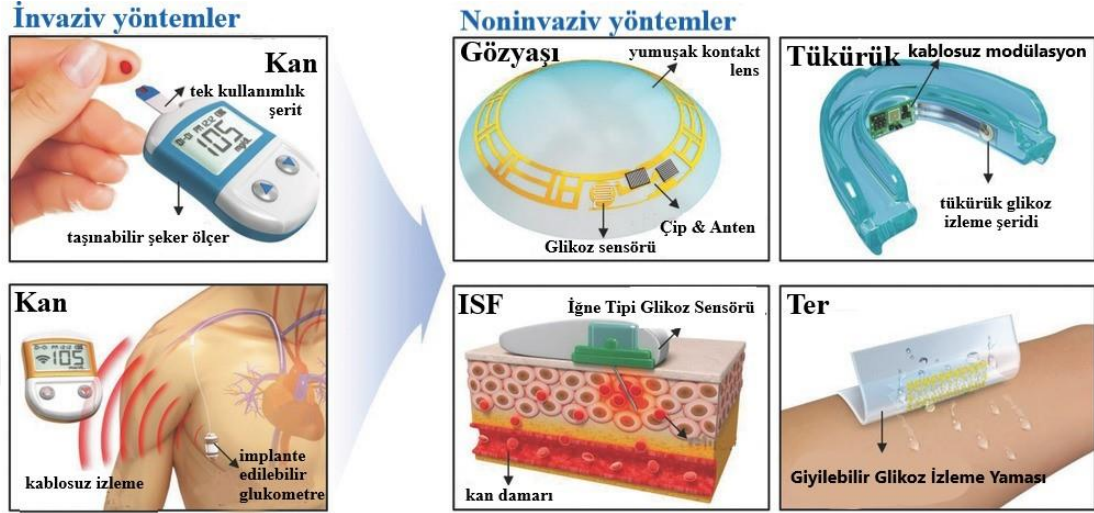
Şekil 2.1. Bir elektrokimyasal sensörün şematik diyagramı [53,54].

Glikoz, doğada en çok bulunan monosakkaritlerden biridir. Canlı hücrelerdeki ana enerji kaynağıdır ve biyolojide önemli bir rol oynar [55,56]. Alman kimyager Margraves 1717'de onu pancar köklerinden ayırdığından beri glikozun fiziksel ve kimyasal özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Normal insanların kan şekeri konsantrasyonu, açlık durumunda 3.9 ile 6.1 mmol L^{-1} arasında tutulur [57]. Hem hipoglisemi hem de hipergliseminin insanların sağlığı üzerinde olumsuz etkileri vardır [58-60]. Hipoglisemi, insanları aç ve bilinçsiz hissettirirken, hiperglisemi diyabet riskini bir dereceye kadar artırır. Ek olarak, meyve ve sebzelerde glikoz içeriğinin belirlenmesi de yetiştiriciliğinde referans olarak kullanılabilecek kalitesini belirleyen indekslerden biridir. Glikozun doğru, hızlı, basit ve gerçek zamanlı ölçümünün klinik teşhis, gıda endüstrisi ve diğer endüstriler için büyük önem taşıdığı görülmektedir [61,62].

Elektrokimyasal teknikler ve glikozun belirlenmesine duyulan ihtiyaç bir araya geldiğinde, glikoz konsantrasyonunun tespiti için yeni yollar meydana getirir. Önceki literatür raporlarında, glikoz için elektrokimyasal sensörler esas olarak enzim sensörleri ve enzim içermeyen sensörlere ayrılmıştır [63].

En yaygın olarak incelenen sensör olan glikoz enzimi bazlı sensörlerin araştırma yönü, invazivden giyilebilirliğe doğru ilerliyor (Şekil 2.2.) [64]. Geliştirme geçmişi

açısından, glikoz enzim sensörleri, tespit amacını tamamlamak için esas olarak glikoz oksidoredüktaz enzimlerine dayanan üç nesil geliştirme sürecinden geçmiştir [65,66].



Şekil 2.2. Glikoz enzim sensörlerinin invazivden giyilebilirliğe kadar araştırma yönünün şematik diyagramı [64].

Glikoz enzim sensörü yüksek seçiciliğe ve hassasiyete sahiptir ancak yapısında enzimlerin bulunması nedeniyle bazı kusurları da vardır. Örneğin, enzim fiksasyon aşaması karmaşıktır, enzimin kesin miktarının sağlanması zordur ve sıcaklık ve pH'tan kolayca etkilenir. Bu nedenle glikoz enzim içermeyen sensörler gittikçe daha fazla ilgi görmektedir. Enzim sensörleri ile karşılaştırıldığında, enzim içermeyen sensörlerin hazırlanması kolaydır, çevredeki ortamdan daha az etkilenir ve uzun süre saklanabilir.

Elektrokimyasal deneyler genellikle çalışan bir elektrot, referans elektrot ve yardımcı elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemle gerçekleştirilir. Devrede, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasındaki akım döngüsü ve çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki test döngüsü olmak üzere iki döngü vardır. Elektrokimyasal ölçüm teknolojisindeki ana değişkenler, bir dizi elektrokimyasal ölçüm yönteminin türetildiği potansiyel, akım, empedans ve zamandır. Örneğin, döngüsel voltametri (CV), doğrusal süpürme voltametri (LSV), diferansiyel puls voltametri (DPV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve amperometrik

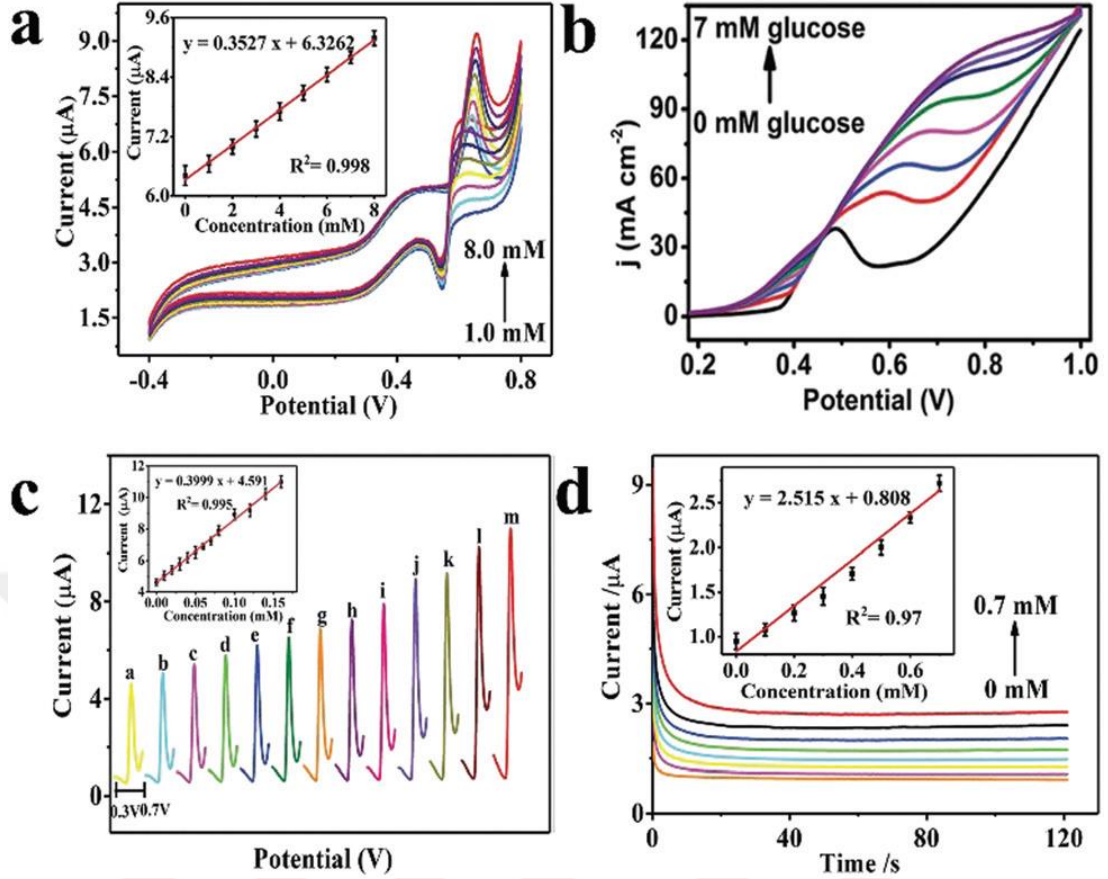
yanıt gibi elektrokimyasal sensörlerin araştırma yöntemlerini büyük ölçüde zenginleştiren yöntemlerdir (Şekil 2.3.) [69,70].

CV yöntemi, elektrokimyasal sistemin ölçümünü, en temel elektrokimyasal araştırma yöntemi olan üçgen dalga potansiyeli uygulayarak gerçekleştirir. Elektrokimyasal reaksiyonların özellikleri ve mekanizmalarının ve elektrot proseslerinin kinetik parametrelerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. CV yöntemi, elektrot işleminin tersine çevrilebilirlik derecesini değerlendirmek ve araştırmacıların reaksiyon mekanizmasını keşfetmelerine yardımcı olmak için kullanılabilir. CV yöntemi genellikle sensörün üretim sürecini karakterize etmek ve çalışan elektrotta analit katalizinin kinetik ayrıntılarını keşfetmek için kullanılır.

LSV yöntemi, farklı potansiyellerde karşılık gelen polarizasyon akımını ölçmek için bir yöntemdir. Çalışma elektrodundaki potansiyel, tarama hızı ile doğrusal olarak artar. Bununla birlikte, CV ile karşılaştırıldığında, LSV yöntemi enzim olmayan sensörle ilgili deneylerde daha az sıklıkla kullanılmaktadır. LSV eğrisi bir tepe eğrisidir ve Randles-Sevcik(Denklem 2.1) ile aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} A c \quad (2.1)$$

DPV yönteminin mekanizması, bir adım potansiyeli veya doğrusal bir potansiyele ve sabit bir genliğe sahip darbenin toplamı olarak uyarma sinyalini seçmektir. Akım, darbe sinyali kullanılmadan önce ve sonra iki kez örneklenir. Elektrolitik akım, iki akımın çıkarılmasıyla elde edilir. DPV yöntemi, düşük arka plan akımı, yüksek algılama hassasiyeti ve düşük algılama sınırı nedeniyle izleme analizi için uygundur. DPV teknolojisi genellikle sensörün doğrusal ilişkisini bulmak için sıklıkla kullanılır [71].



Şekil 2.3. (a) 1.0 ila 8.0 mM arasında çeşitli glikoz konsantrasyonları içeren 0.1 M NaOH içindeki Ni-Fe hibrit nanoküp/Nafion/GCE'nin CV eğrileri (50 mV s^{-1} 'de tarama hızı) [24]. (b) 0 ila 7 mM arasında değişen glikoz konsantrasyonlarının varlığında 0.1 M NaOH içinde Ni-MOF/NF için LSV eğrileri (30 mV s^{-1} 'de tarama hızı) [25]. (c) 0.1 M NaOH içinde Ni-Fe nanoküp/Nafion/GCE'nin çeşitli glikoz konsantrasyonları ile DPV eğrileri: 0.0 ila 1,6 mM potansiyel aralığı: 0,3–0,7 V [24]. (d) 0,1 M NaOH içinde 0 mM ila 0,7 mM arasında değişen artan glikoz konsantrasyonları için elde edilen 0,63 V'de akım-zaman eğrileri [69,70].

EIS, küçük genlikli sinüzoidal dalga kuralına göre alternatif akım değişikliğini yapmak için elektrotun alternatif akım potansiyelini kontrol ederek elektrotun alternatif akım empedansını ölçer. EIS deneyleri sayesinde, iletkenliğini belirlemek için karşılık gelen elektrotun direnci elde edilebilir. EIS teknolojisi esas olarak sensör montaj sürecini karakterize etmek için kullanılır ve empedans değişikliği, fonksiyonel nanomateryalin elektrot yüzeyine başarıyla yapışıp yapışmadığını göstermek için ölçülür.

Amperometrik yanıt yöntemi, zamanla akım değişiminin $i - t$ eğrisinin elde edildiği bir kontrol potansiyeli analizi yöntemidir. Bu yöntem, elektrotun dinamik reaksiyon sürecini yüksek hassasiyetle keşfetmek için kullanılabilir. Bu elektrokimyasal teknik,

yalnızca analit konsantrasyonu ile elektrokimyasal sinyal arasındaki doğrusal ilişkiyi bulmak için değil, aynı zamanda anti-girişim deneylerinde de kullanılabilen sensör çalışmalarında sıklıkla kullanılır [71].

2.4. Ürenin Elektrokimyasal Sensör Tekniğiyle Algılanması

Enzimatik elektrokimyasal üre sensörlerinde, genel olarak, üre saptama mekanizması iki reaksiyona dayalı olarak açıklanabilir: (a) Katalitik reaksiyon ve (b) Algılama materyalinin yükseltgenmesi / indirgenmesi [72-75]. Ürenin katalitik reaksiyonu, yüksüz üre, 2 NH_4^+ ve CO_3^{2-} 'dan üç iyon salar (Denklem 2.2 ve 2.3). Bu iyonlar, algılama malzemesinin iletim bandına daha fazla elektron sağlayarak algılama malzemesinin iletkenliğini artırmayı sağlar. Ayrıca atmosferik oksijen molekülleri, algılama malzemesinin yüzeyine adsorbe olur ve yüzeyde bir bölgeden diğerine geçerken iletim bandından bir elektron çıkarılarak iyonize olur ve böylece yüzeyde O_{ads}^- olarak iyonize olur.



Oda sıcaklığında fitalosiyanin bazlı enzimatik olmayan elektrokimyasal üre biyosensörü hakkında sadece bir rapor vardır [76]. Biyosensör, oda sıcaklığında Çinko Ftalosiyanin / Grafen oksit (ZnPc/GO) nanokompozit bazlı enzimatik amperometrik elektrokimyasal üre biyosensördür. Biyosensör, 0,034 μM saptama sınırı ile (0,4-22 μM) aralığında üre algılamıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda üre tespitine yönelik enzimatik olmayan biyosensörün hazırlanması için araştırılması gereken noktaların varlığı, proses adımları ve maliyeti düşürme ihtiyacı itici güç ve motivasyon olmaya devam etmektedir.

2.5. İki Boyutlu Nanomalzemeler

Atomik olarak ince iki boyutlu (2D) malzemelerin büyüleyici yapısı ve özellikleri, onlara on yıldan fazla bir süredir hem akademik hem de endüstriyel alanlardaki ilgiyi

arttırmıştır [77]. 2D nanomalzemelerin atomik kalınlığı, düzlem içi kimyasal bağları ve tek kristalli doğası, onlara yalnızca toplu muadillerinin temel özelliklerini değil, aynı zamanda özgün özellikleri de verebilir. Tipik bir 2D nanomateryal tek katmanlı grafenin teorik spesifik yüzey alanı, ışık geçirgenliği ve Young modülü sırasıyla $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $>97\%$ ve 1.0 TPa olduğu bilinmektedir [78]. Ek olarak, elektronların iki boyutta hapsedilmesi, olağanüstü elektronik taşıma olaylarını mümkün kılar. Grafendeki elektronlar, hatasız kristal yapısı sayesinde dağılmadan birkaç mikrometreden fazla hareket edebilir, böylece ultra yüksek şarjlı taşıyıcı hareketliliğine ve mükemmel elektrik iletkenliğine yol açmaktadır. Son zamanlarda 2D malzemelere olan heves, grafenin bu büyüleyici özelliklerinin gözlemlenmesiyle elde edilmiştir. 2D nanomalzemelerin ilginç fiziksel özelliklerinin diğer yararlı mikroyapısal özelliklerle rasyonel birleşimi, onları çeşitli uygulamalar için ideal hale getirmektedir.

Çeşitli tek kristalli 2D katmanlı malzemeler, bir dizi temel çalışma ve cihaz / sistem gösterileri için potansiyel platformlar sağlayan tek tabakalar için bir kaynak görevi görebilir. Bir karbon allotropu olarak grafen, diğer karbon malzemeler için bir yapı taşı olarak kullanılabilir. Örneğin, yuvarlanan grafen karbon nanotüpler üretir ve grafen levhaları dikey olarak istiflemek grafit ile sonuçlanır. Bu nedenle, tersine, grafen tabakaları karbon nanotüplerden ve çoğunlukla grafitten soyulabilir; bu tür yaklaşımlar yukarıdan aşağı olarak adlandırılır. Grafenin faydalı fiziksel özellikleri, katmanlı kristal özelliklere sahip diğer 2D malzemelerde büyük ilgi uyandırmıştır. Örneğin, geçiş metali dikalkojenitler(TMD'ler) (ör.MoS₂, WS₂, ReS₂), nitrürler (ör. BN), fosforenler (siyahfosfor (BP)) ve MXen'ler (Ti₃C₂, Ta₄C₃). TMD'ler, MX₂ formülüne sahip bir 2D yarı iletken malzeme ailesidir; burada M, molibden (Mo) veya tungsten (W) gibi bir geçiş metalidir ve X, sülfür (S), selenyum (Se) veya tellür (Te) gibi bir kalkojendir. Kararlı, tek katmanlı TMD'ler, iki kalkojen atomu (X) katmanı arasına bir geçiş metali atomu (M) katmanı eklenerek oluşturulabilir. Bu üç tabakalı tabakalardaki düzlem içi bağlanma kovalent iken, bitişik tabakalar van der Waals etkileşimleri yoluyla bir 3D yığın kristal oluşturmak için istiflenir. Bu nedenle, bir tetragonal (1T), iki altıgen (2H) ve üç eşkenar dörtgen (3R) simetri gibi polimorfik yapılara yol açan farklı tipte katman

yığınları meydana gelir. Molibden disülfür (MoS_2), toplu olarak 1,29 eV dolaylı bant aralığı ve 1,8 eV doğrudan tek tabakalardaki bant aralığı, en yoğun olarak incelenen TMD'dir. Benzer katmanlı bir yapıya sahip bir grafen izomorfı olan altıgen bor nitrür (h-BN), düzlem içi yönde kovalent olarak bağlanmış bor ve nitrojen atomlarından oluşur [79]. Fosfor elementinin en kararlı allotropu olan BP, aynı zamanda van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulan yığılmış büzüşmüş yapı katmanlarından oluşur [80]. İzole edilmiş bir BP tek tabakasına fosforen denir. MXen'ler, A katmanının toplu MAX fazlarından aşındırılmasıyla üretilir ve grafene yapısal benzerliklerini vurgulamak için "en" soneki eklenmiştir. MAX fazları, $\text{M}^{n+1}\text{AX}^n$ formülüne sahip büyük bir altıgen katmanlı üçlü geçiş metali karbürleri, karbonitrürler ve nitrürler ailesidir; burada M, erken bir geçiş metalidir (örneğin, Ti, V, Cr, vb.), A, bir grup A elementidir. (örneğin, Al, Si, Sn, vb.), X, karbon ve / veya nitrojendir ve $n = 1, 2$ veya 3. Belirli MXen'leri sentezlemek için birkaç aşındırma işlemi geliştirilmiştir [81].

2.5.1. Borofen ve genel özellikleri

Periyodik tablonun 3A grubunda bulunan, sembolü “B” simgesi olan Bor'un, atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81, yoğunluğu 2.84 g/cm³, ergime noktası 2200 oC ve kaynama noktası 2250 oC'dır. Bor siyah renktedir ve yalnızca üç değerlik elektronu vardır: [He] 2s² 2p¹. 2p elektronu ve yörünge yarıçapı 2s durumuna yakındır ve bu durum ona metalle ametal arası yarı iletken özellik verir. Borun sahip olduğu bu özel elektronik yapı, çok çeşitli bağ oluşumunu güçlendirir ve olağanüstü bağ oluşumunu kolaylaştırır[82- 89]. Bor elementinin 8B, 10B, 11B, 12B, 13B şeklinde izotopları vardır ve en kararlı izotopları 10B ve 11B'dir. Ülkemizde en çok 10B izotopu bulunmaktadır. Borun 10B izotopunun sahip olduğu yüksek termal nötron tutma özelliği sebebiyle nükleer malzemelerde ve nükleer santrallerde kullanılmaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır. Ancak saf bor ise, bu durumdan farklı olarak karbon gibi elektrik iletkenidir. Bor, cam, seramik, temizleme sanayilerinde, alev geciktiricilerde, bitki besin kaynağı olarak tarım uygulamalarında, uzay ve havacılık endüstrisinde, çimento üretiminde ve enerji sektörü gibi birçok alanda bulunmaktadır [90].

Borofen, borun iki boyutlu bir allotropudur. Bor tabakası şeklinde de adlandırılan borofen ilk olarak 1990'lı yıllarda araştırmalara konu olmuştur. Fizikçiler ve kimyacılar tarafından farklı çalışmalarda yer alan borofen, elektriği ve ısıyı iletebilmesinin yanında yüksek hidrojen tutma kapasitesine sahip olup, bir süperiletken olarak karşımıza çıkmaktadır [91].

İlk keşfedilen 2 boyutlu malzeme olan grafen ile birlikte, bor nitrür, silisen, almanen, fosforen, arsenen, antimonen, geçiş metali diklorojenitler gibi iki boyutlu (2D) malzemeler, son on yılda çarpıcı biçimde artan bir ilgiye sahiptir [92-95]. Söz konusu iki boyutlu malzemelerin birçoğu teknik alanda yer alan çalışmalar ile sentezlenmiş veya malzeme özellikleri sadece teorik olarak hesaplanıp modellenmesi yapılmıştır [96, 97]. 2D malzemeler elektronik cihazlar, nanomühendislik, enerji dönüşümü ve fotonik gibi alanlarda fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle geniş bir uygulama potansiyeli sergilemektedir [98-102]. Bu özellikler:

- Fermi seviyesine yakın doğrusal bant yapısı,
- Yüksek elektriksel iletkenlik,
- Isıl iletkenlik ve
- Sertlik

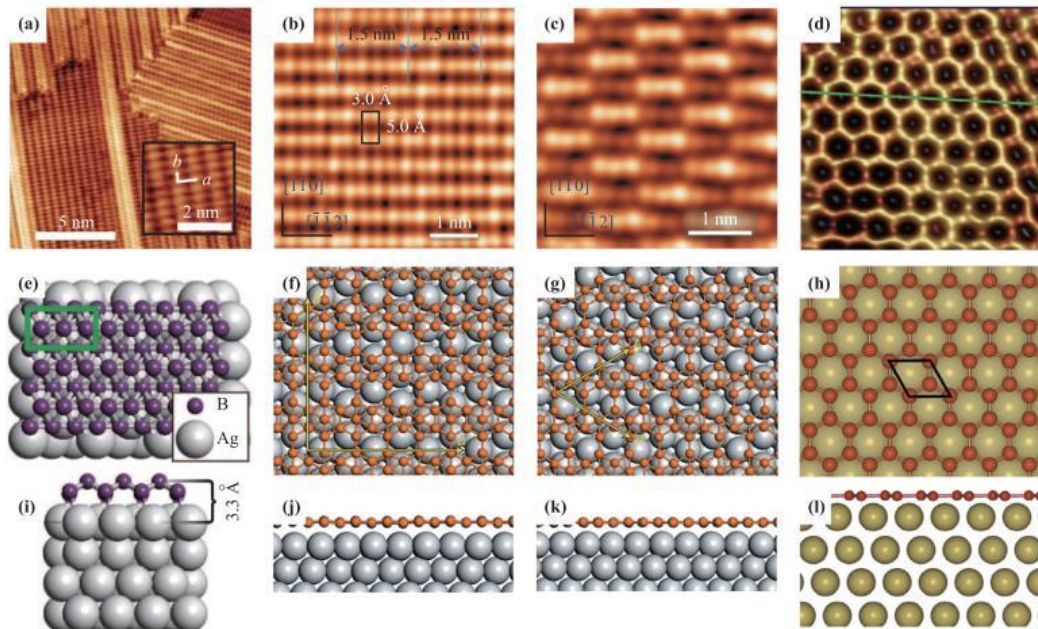
şeklinde sıralanabilir.

Borofenin mekanik özellikleri özellikle ilginç ve önemlidir. İlk olarak, borofenin kütle yoğunluğu düşüktür. İdeal mukavemetinin ve düzlem içi sertliğinin tatmin edici derecede yüksek olması koşuluyla borofen, kompozitlerin tasarlanmasında yardımcı elemanlar olarak kullanılabilir. İkinci olarak, borofen, düzlem dışı deformasyona karşı yüksek esneklik standartları nedeniyle esnek nano cihazlar üretmek için uygundur [103-105]. Dahası, borofendeki güçlü anizotropik yapı nedeniyle, manyetik ve elektronik özellikleri birden çok uygulama için etkili bir şekilde kontrol edilebilir [106-108]. Bor atomları bağ konfigürasyonları açısından zengin olduğundan, borofen polimorfiktir. Bu özellik onu diğer 2D malzemelerden daha da farklılaştırır [109, 110]. Borun düşük kütle yoğunluğu ayrıca, yüksek kritik sıcaklıkta fonon aracılı süperiletkenliğe neden olan 10-20 K kapsamında güçlü elektron-fonon

bağlanmasına da sebebiyet verir [111, 112]. Kısacası, borofen kaynaklar açısından zengindir, düşük atom ağırlığına sahiptir, hafiftir, düşük maliyetlidir ve mükemmel elektriksel performansa sahiptir. Bu özellikler, sensörler, katalizörler, piller ve süperkapasitörler gibi elektrokimyasal enerji depolama cihazları için polimer-borofen nanokompozitler ve ftalosiyanın-borofen nanokompozitler gibi borofen bazlı malzemelerin geniş bir uygulama yelpazesini önermektedir [13-21].

2.5.2. Borofenin hazırlanması

İki boyutlu yeni malzemelerden biri olan ve malzeme özellikleri sadece teorik olarak az sayıda çalışmada hesaplanıp modellenmesi yapılan tek bir bor atomu tabakasına sahip borofen sentezlenebilmiştir. 2015 yılında, 2D bor tabakası argentum (Ag) substratları üzerinde başarıyla üretilmiştir [113]. Günümüze kadar borofenin dört fazının teorik hesaplamaları ve modellemeleri yapıp çok yüksek vakum koşullarında Ag veya Al (III) alttabanlarında dört faz borofen sentezlenmiştir. Sentezlenen borofenlerin dört fazının metalik olduğu bildirilmiştir (Şekil 2.4.). Bu fazlar, 2-Pmmn, β 12, α 3 ve grafen benzeri fazlarıdır.

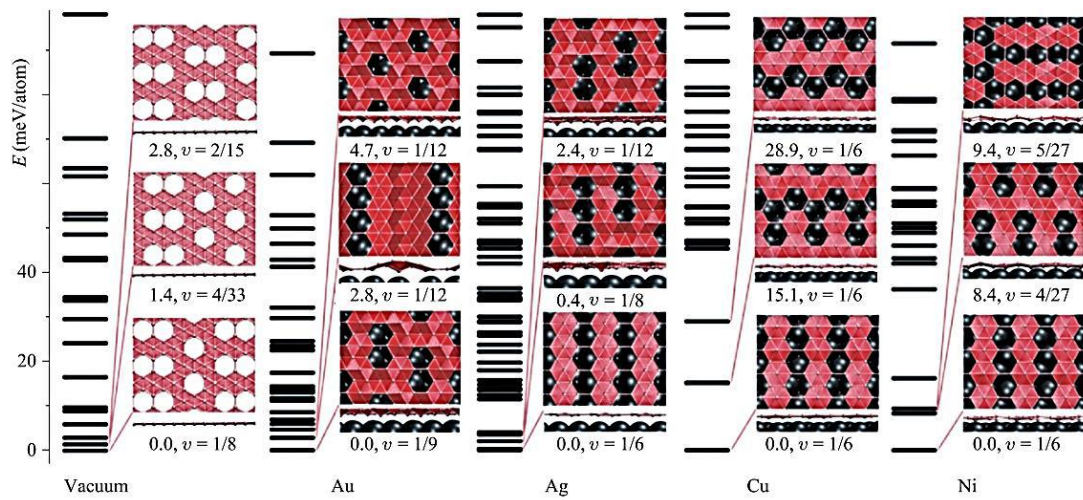


Şekil 2.4. STM (Tarama tünel mikroskopu) topografya görüntüleri (a–d), yukarıdan bakış (e–h) ve yandan bakış (i–l) Ag/Al(III) alttabanda 2-Pmmn, β 12, α 3 ve grafen benzeri fazlarını için [114].

2-Pmmn borofen fazı, zikzak doğrultusu boyunca dalgalanan bitişik sıra bor atomları ile bükülmüş bir yapıya sahiptir. Diğer düzlem yönünde (armchair yönü), atomik yapı oluklu değildir. Poisson'ın her iki düzlem içi yöndeki oranları negatiftir. Yüksek anizotropik mekanik özellikler gözlenmektedir. Borofen için Young modülü (armchair yönü boyunca olan modülü), grafenin Young modülünden bile daha büyük olan 398 N/m değerindedir, zikzak yönündeki Young modülü ise 170 N/m'dir.

Borofen, yüksek anizotropik kristal yapısından dolayı elektronik band yapısına sahiptir. Armchair yönü boyunca, band yapısı metalik karakter gösterir; zikzak yönü boyunca ise geniş bir band aralığına sahiptir. Armchair yönünde çok yüksek hızlı yüzey iyon transferi olduğu bildirilmiştir.

Metal substratlar borofenlerin stabilitesinde anahtar bir rol oynamaktadır. Şekil 2.5'te gösterildiği gibi, Ag (III) yüzeyinde, borofenin $\beta 12$ fazı ($x = 1/6$) en kararlı haldedir.



Şekil 2.5. Au, Ag, Cu ve Ni altabaları ile desteklenen borofenlerin enerji spektrumları [114].

Borofen'in 2-Pmmn fazı, oluklu konfigürasyondur. Ag (III) alttaban üzerinde iki borofen, $\beta 12$, $\alpha 3$ fazlı borofenler sentezlenmiştir. Bu iki borofen, dikey dalgalanmalar olmadan düzlemseldir; ancak, deneylerde ve ilk prensip

hesaplamalarında farklı periyodik bor boşluk dağılım düzenleri gözlenmiştir. Son zamanlarda, Al (III) alttaban üzerinde grafen benzeri bir bal peteği borofen sentezi yapılmıştır. Grafen benzeri borofenin Al (III) yüzeyinde Ag (III) yüzeyinden daha enerjik olarak kararlı (stabil) olması çok ilginçtir. Grafen ile karşılaştırıldığında, her bor atomu bir elektron eksiktir. Al (III) alttabanından grafen benzeri borofene yük transferi neredeyse bir elektrondur. Bununla birlikte, Ag (III) alttabanından grafen benzeri borofene yük transferi önemsizdir. Bu sebepten, grafen benzeri borofen, Al (III) yüzeyinde Ag (III) yüzeyinde olduğundan enerjik olarak daha kararlıdır. Teorik hesaplamalar yapılarak çok sayıda iki boyutlu bor allotropu literatürde bildirilmiştir. Sonuçlar, borofenin kararlılığının (stabilitesinin), altıgen bor boşluğu konsantrasyonu, alttaban yüzeyinin yapısı ve kimyasal modifikasyonla yakından ilişkili olduğunu göstermektedir. Bor boşluğu konsantrasyonuna ve metal alttabanın etkisine ek olarak, işlevselleştirme iki boyutlu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini ayarlamak için etkili bir yaklaşımdır [114].

Borofenin metal alttabanlar üzerine ultra yüksek vakumda hazırlanması, borofenin ticarileştirilmesine yönelik potansiyel pek çok uygulamayı kısıtlayan bir dezavantajdır. Bu nedenle, yüksek kalitedeki az katmanlı borofenin ticari uygulamalara yönelik olarak büyük miktarlarda sentezlenmesi için kolay ve etkili bir sentez prosedürünün geliştirilmesi son derece önemlidir. Bugüne kadar, hem kimyasal eksfoliasyon (örneğin, lityum interkalasyon ve oksidasyonu) ve hem de sonikasyon destekli sıvı faz eksfoliasyonu ile büyük miktarlarda iki boyutlu malzemelerin üretiminin mümkün olduğu literatürde bildirilmiştir. Kimyasal eksfoliasyon ile karşılaştırıldığında, ara kimyasal tepkimeleri içermeyen sonikasyon yardımcı sıvı faz eksfoliasyonun iki boyutlu borofenin sentezlenmesinde daha ümit verici bir seçenek olduğuna inanılmaktadır [115].

2.5.3. Ultrasonik yöntem

Kusursuz, tek katmanlı grafen ilk olarak Novoselov ve Geim tarafından, grafitten Scotch bant ile mekanik bir soyma yöntemi kullanılarak üretilmiştir [116]. Tek ve az katmanlı fosforenler de sadece yapışkan bant kullanılarak BP(siyah fosfor)'den

eksfoliye edilmiştir [117]. Ne yazık ki, böyle bir mikromekanik ayrılma yaklaşımı, düşük maliyetle büyük ölçekli malzeme üretimine izin vermemektedir. Mekanik ayrılmanın yanı sıra, sıvı eksfoliasyon [118], interkalasyon [119] ve ardından eksfoliasyon [120], kimyasal buhar biriktirme (CVD) [121], ve yaş kimyasal sentezler [122] gibi iki boyutlu nanomalzemelerin üretimi için çeşitli sentetik stratejiler geliştirilmiştir. Bu yöntemler iki kategoriye ayrılabilir: aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımlar. 2D nanomalzemelerden tam olarak yararlanmak için bu yöntemlerle seri üretim gerçekleştirmek çok önemlidir. Bu bakış açısına göre, yukarıdan aşağıya eksfoliasyon yaklaşımları, düşük maliyetle iki boyutlu nanomalzemelerin büyük ölçekli üretimi için güçlü bir potansiyele sahiptir. Ayrıca eksfoliye 2D nanomalzemelerin hazırlanmasında kullanılan ara maddelerle işlevselleştirilebileceğini belirtmek de önemlidir.

Atomik kalınlıkta 2D malzemeler elde etme stratejileri, aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımlar olarak kategorize edilebilir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımlar, öncü atomlarla 2D nanomalzemelerin doğrudan oluşumuna dayanır. Aşağıdan yukarıya sentetik stratejiler arasında CVD, fiziksel buhar biriktirme, moleküler ışın epitaksi, atomik katman epitaksi ve ıslak kimyasal sentezler bulunur. Bu yöntemler genellikle sert reaksiyon koşulları (ör., Yüksek sıcaklık, yüksek vakum) ve karmaşık işlem sonrası aşamalar (ör., Substrat transferi ve saflaştırma) gerektirir. Grafen tipik bir örnek olarak düşünüldüğünde, hazırlanması için aşağıdan yukarıya yollar geliştirmek için çok çaba sarf edilmiştir. Temsili olarak, bakır veya nikel gibi katalitik metal substratlar üzerindeki CVD, geniş alanlı, yüksek kaliteli grafen üretmek için zengin bir potansiyel göstermiştir. Bununla birlikte, CVD büyümesi, yüksek bir reaksiyon sıcaklığı, gözden çıkarılabilir metal katalizör ve çok aşamalı substrat transfer işlemi gerektirir. Karıştırma oranı, besleme hızı ve kaynak gazların miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve soğutma hızı gibi parametreler de dahil olmak üzere yüksek kaliteli grafen üretmek için birçok değişken hassas bir şekilde kontrol edilmelidir. Kimyasal sentez daha düşük bir sıcaklıkta (<200 °C) gerçekleştirilebilir ve atomik seviyede daha iyi kontrol sağlayabilir. Bununla birlikte, bu tür aşağıdan yukarıya yöntemlerle geniş alanlı 2D nanomalzemelerin sentezleri hala daha fazla geliştirilmeye ihtiyaç duymaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımlar

özellikle ilgi çekicidir, çünkü ölçeklenebilir, ortam koşullarında gerçekleştirilebilir ve kimyasal veya fiziksel tekniklerle tek ve birkaç katmanlı pul/tabaka dispersiyonları üretebilirler. Bu yaklaşımlar genellikle katmanlı yığın kristallerin tek veya birkaç katmanlı tabakalar halinde pul pul dökülmesine(ekfoliasyona) dayanır, burada istiflenmiş katmanlar arasındaki zayıf van der Waals etkileşimlerini kırmak için çeşitli kimyasal / fiziksel itici güçler kullanılabilir. Yukarıdan aşağıya sentetik stratejiler arasında mikromekanik bölünme, kimyasal eksfoliasyon ve fiziksel eksfoliasyon bulunur. El değmemiş, tek katmanlı 2D malzemeler, "Scotch tape" yöntemi gibi mikromekanik bölünme teknikleri kullanılarak elde edilebilir. Bununla birlikte, bu tür işlemler emek yoğun ve düşük verim ve çıktılarla zaman alıcıdır ve endüstriyel uygulamalar için ölçeklenemeyebilir. Kimyasal eksfoliasyon tipik olarak interkalasyon ve ardından bir kimyasal reaksiyonla elde edilebilir ve düşük maliyet ve ölçeklenebilirlik avantajlarını sağlar. Bununla birlikte, çoğu kimyasal eksfoliasyon yöntemi, kaçınılmaz olarak malzeme mikro yapısının ve özelliklerinin geri döndürülemez bir şekilde değişmesine neden olur. Ayrıca, ara katkı maddelerinden(interkalantlardan) ve yükseltgeyici/indirgeyici maddelerden kaynaklanan artık safsızlıklar, pul pul dökülmüş ürünlere kovalent olarak bağlanabilir veya fiziksel olarak emilebilir, bu da sonraki işlemlere müdahale eder. Bu problemleri aşmak için, katmanlı bileşiklerin sıvı fazda(sadece çözücü, Ko-çözücü karışımları, yüzey aktif madde veya stabilizatör çözeltileri, biyomoleküller ve iyonik sıvılar) doğrudan pul pul dökülmesi, 2D nanomalzemelerin büyük ölçekli üretimi için umut verici bir yol gibi görünmektedir [123].

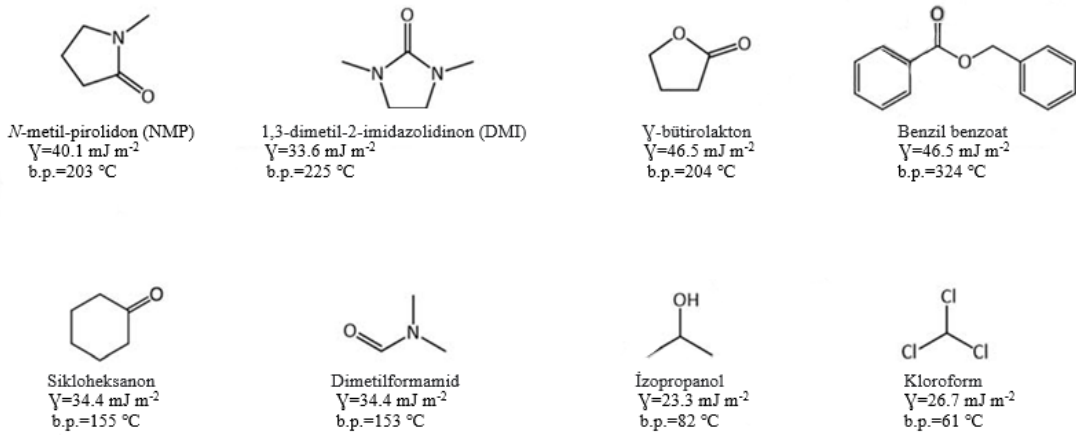
Genel olarak, eksfoliasyon, tabakalı materyallerin dış faktörler (yani kimyasal veya fiziksel kuvvetler) tarafından genişletilerek ara katmanlar arası kovalent olmayan etkileşimleri zayıflattığı ve sonuçta bunları tek veya birkaç katmanlı tabakalara ayırdığı bir işlemdir. Eksfoliasyon yöntemleri kimyasal veya fiziksel yaklaşımlar olarak kategorize edilebilir. Kimyasal eksfoliasyon, 2D nanomateryal öncülünün kimyasal yapısının uygun reaksiyon yollarıyla değiştirilmesine dayanır. Öte yandan fiziksel eksfoliasyon, eksfoliye 2D nanomalzemelerin önemli özelliklerini ciddi bir bozulmaya neden olmadan koruyabilir. Çünkü her iki eksfoliasyon yaklaşımı da basit ve etkilidir ve büyük miktarlarda 2D nanomalzemeler üretebilir. Sonuç olarak,

eksfoliye 2D nanomalzemeler, özellikle enerji ve çevre alanlarında birçok uygulama bulmuştur. Ortaya çıkan 2D nanomalzemelerin mikro yapısı ve özellikleri, büyük ölçüde eksfoliasyon yaklaşımına bağlıdır ve bu da ilgili uygulama alanları için istenen özellikleri kolaylaştırır.

2.5.3.1. Fiziksel eksfoliasyon

Önemli bir şekilde, fiziksel eksfoliasyon yöntemleri 2D nanomalzemelerin büyük ölçekli üretimine izin vermiş ve böylece pratik uygulamalar için birçok fırsat sağlamıştır. Kimyasal eksfoliasyonun aksine, fiziksel eksfoliasyon kimyasal olarak modifiye edilmemiş 2D nanomalzemelerin ana malzemelerden ayrılmasını sağlar. 2D malzemelerin tek veya birkaç kat halinde fiziksel olarak pul pul dökülmesi esas olarak sonikasyon, kesme karıştırma ve süper kritik çözümlerin hızlı genişlemesi gibi harici itici kuvvetler kullanılarak elde edilmiştir. Uygun çözücüler, 2D nanomateriyalleri dağıtmak için tek ortam olarak kullanılabilir, ancak gerektiğinde moleküler yüzey aktif maddeler veya polimer stabilizatörler de kullanılabilir [124].

Tipik olarak, katmanlı malzeme sıvı faza daldırılır ve 2D nanomateriyaller, fiziksel bir itici güç kullanılarak eksfoliye edilir. Sonikasyon, sıvıda mikro boşlukların oluşumuna yol açan yüksek frekanslı basınç değişimleri üretir. Bu boşlukların çökmesi, ara katman van der Waals kuvvetlerinin üstesinden gelerek katmanlı dökme malzemedan 2D nanomateriyalleri soyarak yüksek kesme kuvvetleri üretir. Daha sonra, yapraksız kalıntılar tipik olarak santrifüjleme yoluyla çıkarılır. Kesme karıştırma ve süper kritik akışkan [125] tekniklerinin de 2D nanomalzemelerin büyük ölçekli üretimi için uygun olduğu gösterilmiştir. Eksfoliye 2D nanomalzemelerin boyutu ve konsantrasyonu, eksfoliasyonkoşullarının ve izolasyon prosedürlerinin akılcıca ayarlanmasıyla kontrol edilmiştir.



Şekil 2.6. Dökme 2D malzemelerin eksfoliasyonu ve dispersiyonu için kullanılan organik çözücülerin kimyasal yapıları [126].

2D nanomalzemelerin, herhangi bir yüzey aktif madde veya stabilizatör kullanılmadan uygun bir çözücü içinde kendi yığın ana malzemelerinden doğrudan pul pul dökülmesi(eksfoliasyon) ideal olacaktır. Organik çözücüler çoğunlukla pul pul dökülme için kullanılmıştır. (Şekil 2.6.) Tipik bir örnek olarak, grafenin sıvı eksfoliasyonunda N-metil-pirolidonun (NMP) en etkili çözücü olduğu bulunmuştur. NMP, karbon nanotüp demetlerini dağıtmak için de kullanılmıştır, bu da NMP molekülleri ve nanotüp yan duvarları arasındaki güçlü etkileşimlerin, tekli nanotüplerin parçalanmasını ve daha sonra çözülmesini kolaylaştırdığını göstermektedir [127]. Nmp çözücü molekülleri ve grafen arasında da benzer etkiler gözlenmiştir. Coleman grubu, hangi çözücülerin grafeni etkili bir şekilde pul pul dökebileceğini ve dispersiyon prosedürlerini optimize edebileceğini belirlemek için önemli çabalar sarf etmiştir [128]. Sonikasyon ve ardından santrifüjleme yoluyla nmp, benzilbenzoat, γ -butirolakton ve 1,3-dimetil-2 imidazolidinonda önemli miktarlarda tek tabakalar içeren <5 tabakalı çok katmanlı grafenin elde edildiğini bildirmişlerdir. NMP'de grafit tozunun uzun süreli (460 saate kadar) hafif sonikasyonu, ağırlıkça % 4 tek tabakalı 1.2 mg mL^{-1} dispersiyonlar verdi; burada eksfoliye pulların boyutu, sonikasyon süresinin ters karekökü ile azaldı ($t^{-1/2}$) [129]. Ayrıca, hangi çözücü özelliklerinin grafitin eksfoliasyonunu kolaylaştırdığına dair teorik bilgi sağlanmıştır. Net enerji maliyeti eksfoliasyondan önce ve sonra oldukça küçük olduğunda, termodinamik olarak uygun olabilir. Eksfoliasyon işlemi sırasındaki enerji dengesi, birim hacim başına karıştırma entalpisi olarak ifade edilir:

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V_{mix}} \approx \frac{2}{T_{sheet}} (\delta g - \delta sol) 2\varphi, \quad (2.4)$$

$\delta i = \sqrt{E_{sur}^i}$, faz i 'nin yüzey enerjisinin kareköküdür, T_{sheet} bir grafen tabakasının kalınlığıdır ve φ grafen hacim oranıdır. Karışmanın entalpisi, grafen yüzey enerjisi ile çözücü yüzey enerjisi arasındaki farka, yani $\delta g - \delta sol$ eşitliğine bağlıdır. Grafit için yüzey enerjisi, iki tabakayı birbirinden ayırırken van der Waals kuvvetlerinin üstesinden gelmek için gereken birim alan başına enerji olarak tanımlanır. Grafenin eksfoliasyonu için gereken minimum enerji, yüzey enerjisi grafeninki ile eşleşen çözücüler için Denklem 2.4 kullanılarak tahmin edilebilir. Grafenin eksfoliasyon kabiliyetlerini değerlendirmek için çok çeşitli çözücüler test edildi. Ardından, çözücü yüzey enerjisinin bir fonksiyonu olarak dağıtılan grafen tabakalarının miktarı (yüzey geriliminden hesaplanır), soğurmada gelen konsantrasyonu belirlemek için soğurma katsayısı (660 nm) kullanılarak hafif santrifüjlemeden sonra optik soğurma ölçülerek nicelendirildi. Tahmin edildiği gibi, yüzey enerjisi nanotüpler/grafit için bildirilenlere çok yakın olan çözücüler için güçlü bir absorpsiyon piki gözlemlendi. (~ 70 ila 80 mJ m^{-2}) Bu sonuç, uygun çözücüler içinde dağılmış grafit için karıştırma entalpisinin sıfıra yakın olduğunu ve çözücü-grafit etkileşiminin kovalent bağdan ziyade van der Waals olduğunu doğruladı. Grafitin grafene eksfoliasyonu için uygun çözücülerin 40 ila 50 mJ m^{-2} bölgesindeki yüzey gerilimleri ile karakterize edildiği makul bir şekilde tahmin edilmiştir. En iyi çözücü olarak benzilbenzoat, santrifüjlemeden sonra ana malzemenin kütlece % 8.3'lük bir tortusunu verdi; bu, NMP'den (% 7.6) daha yüksektir [126].

MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , TaSe_2 , NbSe_2 , NiTe_2 , BN ve Bi_2Te_3 gibi çeşitli katmanlı bileşiklerin yaygın çözücülerde (örneğin, NMP, izopropil alkol) dağıtılması için çok çaba harcanmıştır. Ayrıca, 3,3'-iminobis(n,n-dimetilpropilamin), N-[3-(dimetilamino)propil] metakrilamid, 2-(T-butilamino)etil metakrilat ve 2-(dimetilamino)etil metakrilat gibi yeni çözücülerin eksfoliasyon verimini ve stabilitesini arttırdığı gösterilmiştir [130]. Çözücüler ve 2D nanomateriyaller arasındaki etkileşimlerin daha iyi anlaşılması, çok çeşitli sistemlerde 2D malzemelerin eksfoliasyonunu büyük ölçüde kolaylaştıracak ve sıvı eksfoliasyon için

geniş bir çözücü seçeneği sunarak daha geniş bir uygulama yelpazesine izin verecektir.

2.6. Ftalosiyanınlar

Ftalosiyanınlar (Pc), bivalent, tetradentat, düzlemsel, 18 π - π konjuge elektron aromatik halka sistemlerine sahip bir makrosiklik bileşikler sınıfıdır. Tipik olarak, dört N=C grubu, pirol halkasına bağlı dört pirol biriminden oluşur. Dört aza köprüsüne ve dört fenilen halkasına sahiptirler. Ftalosiyanınların merkezi boşluğuna yaklaşık yetmiş farklı element iyonu sokulabilir ve kimyasal ve fiziksel özellikleri, merkezi boşlukta bulunan seçilen iyondan büyük ölçüde etkilenir. Ftalosiyanınlar genellikle Cu^{+2} , Co^{+2} ve Fe^{+2} gibi +2 oksidasyon durumu ile birçok iyonu sıkı bir şekilde tutan bir Pc^{-2} olarak bulunur. Tüm makrosiklik yapıları tahrip etmeden metalik iyonların çoğunu ftalosiyanın merkezi boşluğundan uzaklaştırmak çok zor hatta imkânsızdır. Ftalosiyanın monomerindeki molekülün merkezi boşluğunda, çeşitli atomik iyonlarda kalabilme yeteneği ile yaygın olarak bilinir. Metal içermeyen ftalosiyanınlar olarak adlandırılan iki H atomu, $\text{H}_2\text{-Pc}$ 'yi barındırabilir [131–133]. 1990'lı yıllardan itibaren MPc ailesinin keşfinden bu yana tekstil endüstrisinde ve diğer malzemelerde yani kağıt üzerine boya ve pigment uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. MPc'deki süstitüe metal iyonları yüksek oranda etkilenmiş ve redoks kimyasal reaksiyonu sırasında renkte bir değişikliğe neden olmuştur [134]. Mevcut kimyasal kararlılık ve değişken renk tonları nedeniyle, MPc'ler organik elektronikte de kullanılır ve birçok uygulamada olağanüstü potansiyele sahiptir. Ftalosiyanınların sahip olduğu, yüksek elektronik yer değiştirme, yoğun emilim, yüksek termal ve fotokimyasal stabilite ve elektrokatalitik özellikler ftalosiyanın bazı gaz sensörlerinin ve biyosensörlerin yüksek performansını sağlar [135-137].

Metaloftalosiyanınlar (MPc'ler), metal iyonları (örn. Cu, Ni, Co, Zn, Fe, Ti, V ve Mn) için bir N4-koordinasyon alanına ve onlara mükemmel redoks aktivitesi ve katalitik özellik kazandıran genişletilmiş π sistemlerine sahiptir [8]. CuPc boyalar, yüksek elektrokatalitik etki özelliklerinden dolayı kimyasal sensörler [9], yarı iletkenler [10], fotoiletkenler [12], elektrokromik ekranlar [137], elektro-optik

malzemeler [11] gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Biyosensör uygulamalarında ftalosiyanın ailesinden sadece birkaç ftalosiyanın kullanılmıştır. CoPc, enzimatik glikoz biyosensörlerinde redoks mediatörleri olarak kullanılmıştır [138]. ZnPc'nin zayıf elektrokimyasal aktivitesi ve düşük elektriksel iletkenliği nedeniyle biyosensörde stabil olmadığı bildirilmiştir [139]. Bu nedenle, grafen nanotabakalar ve karbon nanotüpler (Cnt'ler), MPc'nin elektron transferini ve elektriksel iletkenliğini arttırmak için metaloftalosiyanınlerde (MPc) katkı maddesi olarak kullanılmıştır [140-142]. Ayrıca, MPc ve grafen oksit (GO) birleştirildiğinde, MPc ve GO arasında güçlü bir $\pi - \pi$ etkileşimi olduğu ve böylece biyosensörün kararlı bir tepki gösterdiği bildirilmiştir.



BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

DMF (-% 99.8) Merck'ten satın alındı. Bor tozu ($\geq$ % 95, ortalama partikül boyutu 1.5 μ m) Nanografi, Türkiye'den satın alındı.

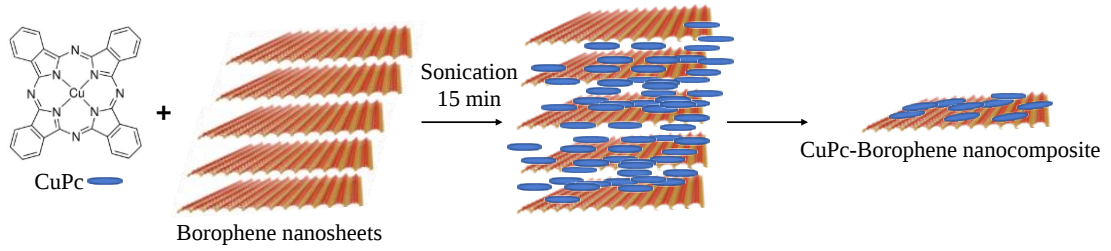
3.2. Yöntem

3.2.1. Borofenin ultrasonik yöntemle hazırlanması

90 mg bor tozu 90 ml DMF içinde oda sıcaklığında 4 saat 200 W uygulanarak sonike edildi. Sonike edilen bor çözeltisi, 5.000 rpm/dak'da 15 dakika süreyle santrifüjlendi ve daha sonra süpernatant, 15 dakika boyunca 12.000 rpm/dak'da santrifüjlendi. İkinci santrifüjlemeden sonra borofen toplandı ve borofen elde etmek için 50 °C'de 5 saat vakumlu bir fırında kurutuldu.

3.2.2. Ftalosiyanin-Borofen nanokompozitlerin hazırlanması

1 mg CuPc, 3 ml kloroform içinde çözüldü ve CuPc çözeltisini elde etmek için oda sıcaklığında 5 dakika karıştırıldı. CuPc çözeltisine 1 mg borofen ilave edildi, hızla karıştırıldı ve kontaminasyonu önlemek için bir nitrojen atmosferi altında oda sıcaklığında 15 dakika boyunca 50 W'da sonikasyona tabi tutuldu (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. CuPc-borofen nanokompozitinin hazırlanmasının şematik gösterimi.

3.2.3. Ftalosiyenin-Borofen nanokompozit esaslı elektrokimyasal sensörlerin hazırlanması

CuPc ve CuPc-borofen nanokompoziti, damla döküm yöntemi kullanılarak altın elektrokimyasal dönüştürücüler üzerine kaplandı ve hazırlanan filmler, CuPc ve CuPc-borofen nanokompozit bazlı enzimatik olmayan elektrokimyasal sensörler elde etmek için 40 °C'de kurutuldu. Analit hazırlama sürecinde, üre saptama ölçümleri için fosfat tampon çözeltisinde (PBS) üre konsantrasyon aralığı (250–1000) μM olan üre analitleri hazırlandı.

3.3. Analizler

3.3.1. Borofen ve Ftalosiyenin-Borofen nanokompozitlerin analiz edilmesi

Hazırlanan borofen nano tabakaların TEM görüntüleri JEOL (JEM 2100) kullanılarak gerçekleştirildi. Atomik pikler gözlemlendi. Bor atomlarının atomlar arası mesafesi yaklaşık 4.1 Å'dir. Hazırlanan borofen nano tabakaların XRD paterni(deseni), monokromatik bir $\text{CuK}\alpha$ radyasyon kaynağı olan bir Bruker D8 Discover (Billerica, MA, ABD) kullanılarak gerçekleştirildi. Hazırlanan borofen nano tabakaların yapısal özelliği XRD tarafından incelendi. β -rhombohedral borun düzlemine karşılık gelen karakteristik borofen piklerini göstermektedir (birim hücre parametreleri: $a=10.925$ Å, $b=10.925$ Å ve $c=23.814$ Å). Hazırlanan β borofenin kristal sistemi $R\bar{3}m$ 'dir. Borofen nano tabakaların parçacık boyutu dağılım profili, bir zeta boyutlandırıcı (Nano-ZS; Malvern Instruments Ltd, Malvern, İngiltere) kullanılarak gerçekleştirildi. Sonuç, serbest duran borofen nano tabakaların, bor

mikropartiküllerinin ultrason destekli fiziksel eksfoliasyonu ile elde edildiğini ortaya koymaktadır.

Nanokompoziti karakterize etmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve X-ışını Kırınımı (XRD) analiz yöntemleri kullanıldı. Elektrokimyasal altın transdüserler ve Voltammetrik elektrokimyasal İş İstasyonu Ebtron Electronics'ten satın alındı.

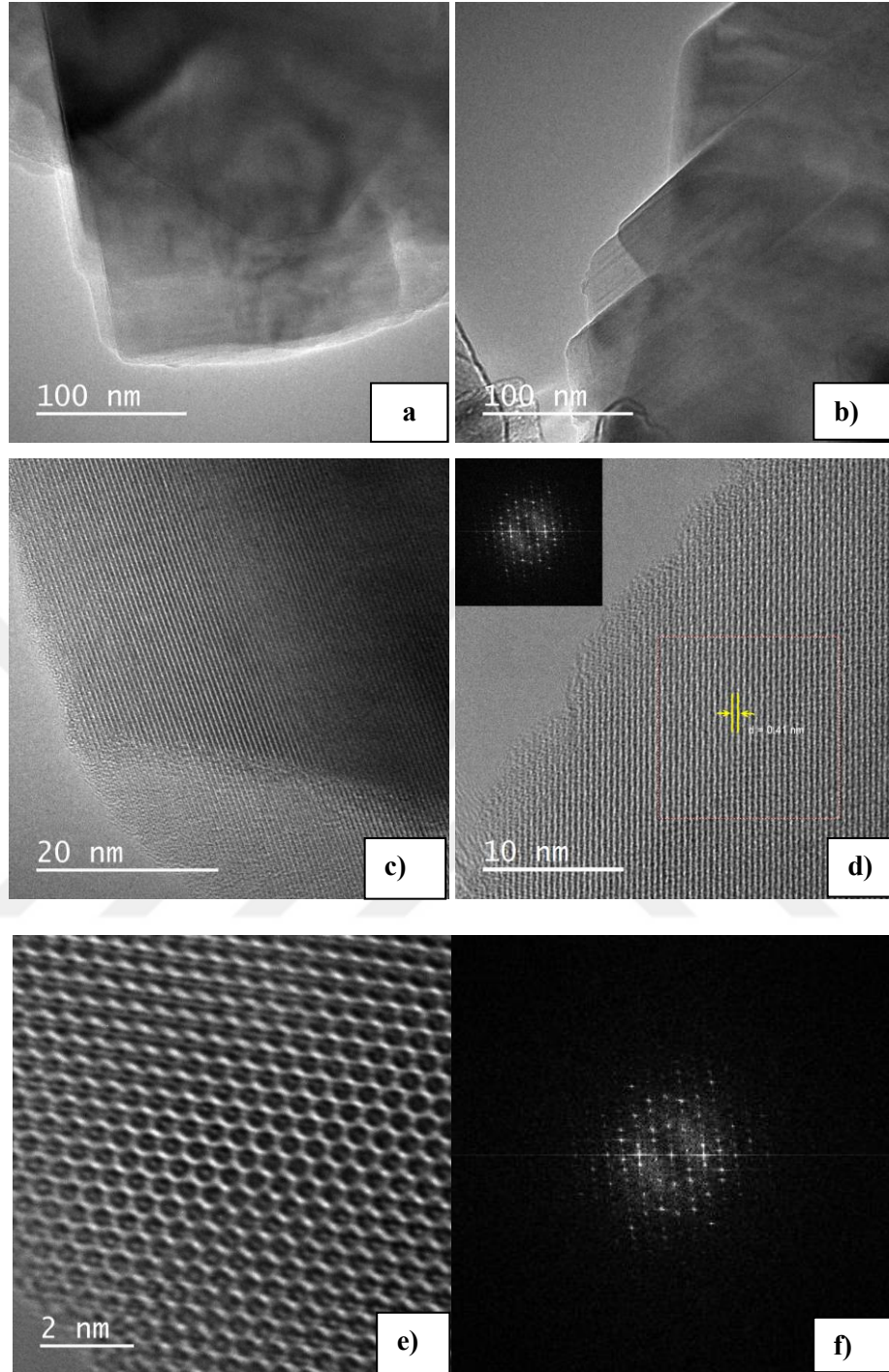
3.3.2. Borofen ve Ftalosiyanin-Borofen nanokompozitlerin test edilmesi

Hazırlanan biyosensörler, tüm elektrokimyasal testler için 3 elektrotlu döngüsel voltametri yöntemi (Ebtron Voltammetrik Elektrokimyasal İş İstasyonu) kullanılarak test edildi. Bu yöntem, hazırlanan sensörlerin seçiciliğini ve hassasiyetini belirlemek için bir çözeltideki redoks işlemlerine (indirgenme veya oksidasyon reaksiyonu) dayalı olarak akım yanıtının ölçülmesine dayanmaktadır. Biyosensör testleri, her bir sensörün elektrokimyasal iş istasyonuna yerleştirilmesi, düşük konsantrasyonlu analitten başlayarak ardışık olarak her bir analitin algılama kaplamaları üzerine bırakılması ve her analit düşüşünden sonra $[-0,6, + 0,6]$ V aralığında farklı tarama hızları uygulanması ve sensör malzemesinin I-V özelliklerinin kaydedilmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Her testten önce sensörler distile su ile yıkandı. Kloroform ve aseton gibi Pc'yi çözebilen çözücülerle işlemiden kaçınıldı.

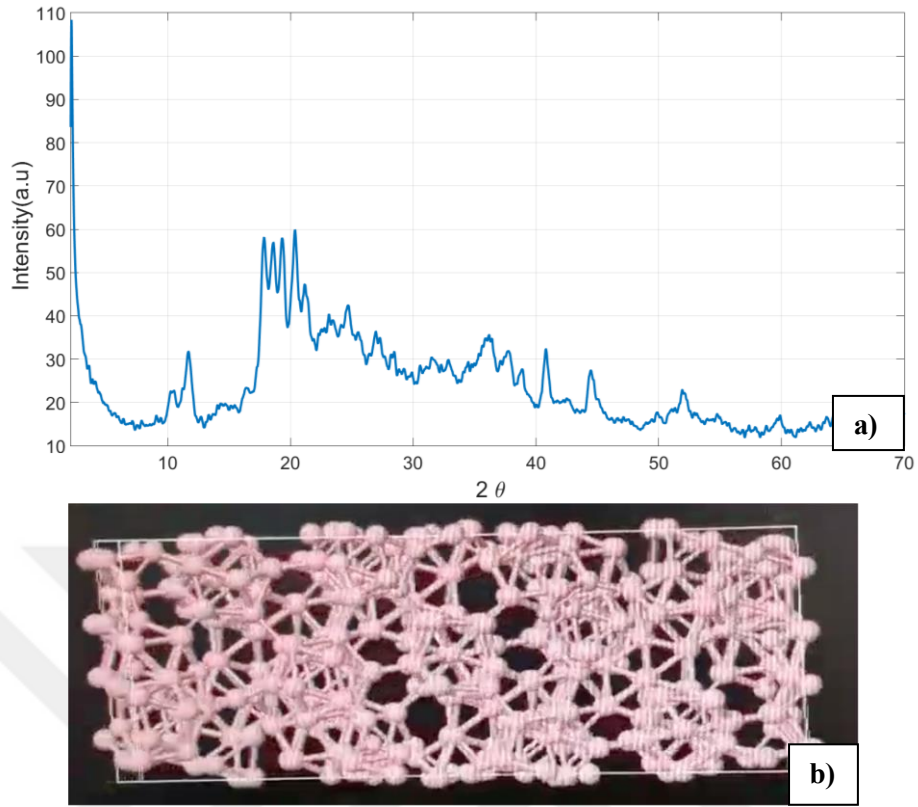
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Borofen ve Ftalosiyenin-Borofen Nanokompozitler ile İlgili Bulgular

CuPc, borofen ve yeni CuPc-borofen nanokompozitinin kimyasal ve morfolojik kimlikleri belirlendi. Hazırlanan borofenin HRTEM ve XRD analizi Şekil 4.1.-4.2.'de verilmiştir. HRTEM sonuçları, DMF ortamında bağımsız borofen nano tabakaların olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 4.1.(a)). Görüntüler, borofen nano tabakaların paralel atomik piklerini göstermektedir (Şekil 4.1.(b-c)). Borofen nano tabakalar ayrıca 0,41 nm kafes aralığı ile kristal yapıya sahiptir. Ayrı bir borofen nano tabaka, ekte (Şekil 4.1.(c)) gösterildiği gibi Hızlı Fourier Dönüşümü (FFT) kırınım modeli aracılığıyla incelenmiştir. Ayrıca borofen nano tabakalarının kristallliği ve fazı XRD ile belirlenmiştir (Şekil 4.2.). Şekil 4.2.(a), β -rhombohedral borunun (0001) düzlemini göstermektedir (birim hücre parametreleri: $a=10.925 \text{ Å}$, $b=10.925 \text{ Å}$ ve $c=23.814 \text{ Å}$). Hazırlanan β borofenin kristal sistemi R-3m'dir (Şekil 4.2.(b)).

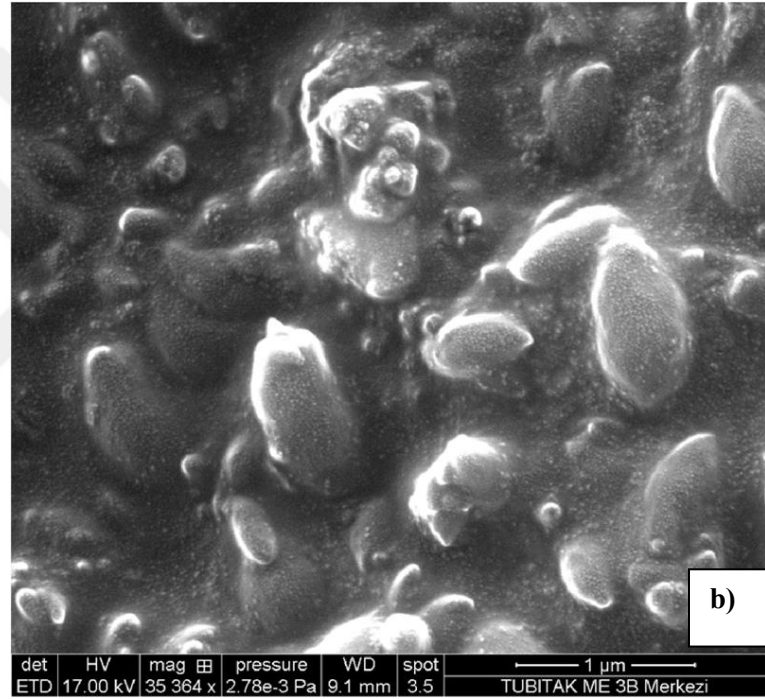
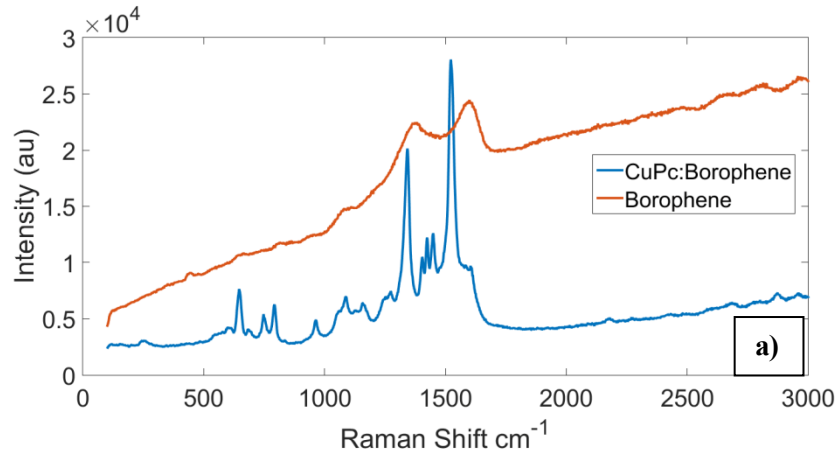


Şekil 4.1. Hazırlanan borofen nano tabakaların TEM görüntüleri. (a) Bağımsız borofen nano tabakalar, (b) Bireysel borofen nano tabakaların paralel atomik pikleri, (c) FFT kırınım modeli ile ayrı borofen nano tabakaları HRTEM görüntüsü.

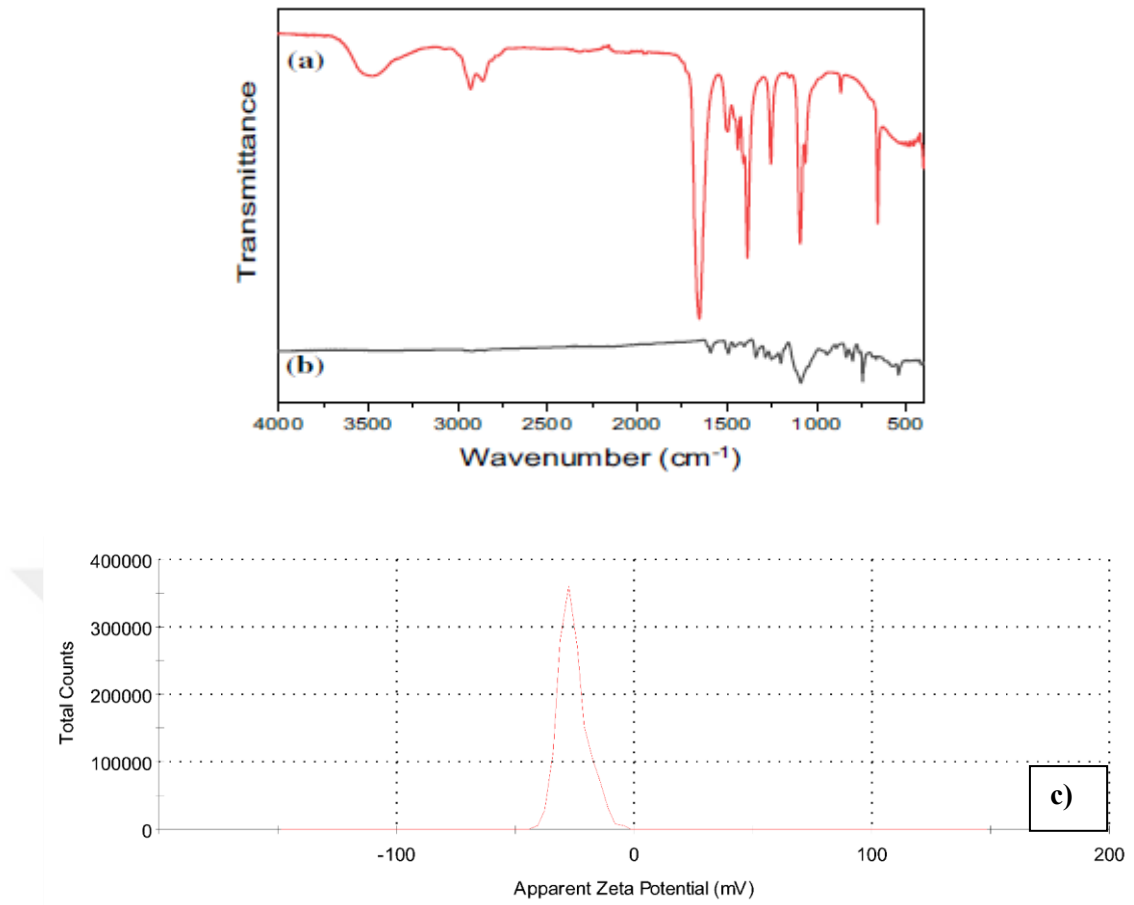


Şekil 4.2. (a) XRD paterni(deseni) ve (b) hazırlanan borofenin XRD Kristalografi bilgi dosyası (CIF) görüntüsü.

XRD desenleri, merkez simetrik β -rhombohedral borofen kristal yapısına R-3m uzay grubu ile indekslendi. Bu sonuçlar, hazırlanan borofenin HRTEM analizi(Şekil 4.1.(c)) ile iyi bir uyum göstermektedir.



Şekil 4.3.(a) Borofen ve CuPc-borofen nanokompozitinin Raman spektroskopisi analiz sonuçları. (b) CuPc-borofen nanokompozitinin SEM sonuçları.



Şekil 4.4. (a) Hazırlanan β borofenin (b) CuPc-borofen FTIR görüntüsü (c) hazırlanan β borofenin Zeta potansiyel profili.

Borofenin zeta potansiyeli, borofenin yüzey yükünün tahmin edilmesini ve fiziksel kararlılığının belirlenmesini sağladı. Sonuç, hazırlanan β borofenin iyi bir fiziksel stabilite elde etmek için yeterli elektrostatik itmeye sahip olduğunu gösterdi (Şekil 4.4.(c)).

Borofen ve CuPc-borofen nanokompozit numunelerin kimyasal bağlarını ve fonksiyonel gruplarını belirlemek için FTIR tekniği kullanıldı ve sonuçlar Şekil 4.4.(a- b)'de verildi. FTIR piklerine göre β 12 borofenin karakteristik pikleri 3585 cm^{-1} , 2968 cm^{-1} , 2938 cm^{-1} , 1424 cm^{-1} , 1263 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} dir. Hazırlanan CuPc-borofen nanokompozitinin karakteristik pikleri 1591 cm^{-1} (C=N), 1491 cm^{-1} (C-C halka gerilmesi), 1338 cm^{-1} (benzen halkalarının C=C'si), 1284 cm^{-1} (Köprü bölgelerinde C=N-C), 1199 cm^{-1} (Cu-N) ve 799 cm^{-1} (C-H düzlemsel olmayan titreşimler (düzlem dışı bükülme))'de gözlemlendi. Ayrıca, hazırlanan CuPc-borofen

nanokompozitinin B–O'yu sürekli kullandığı, bor bakımından zengin (veya karbon bakımından zengin) B–C bağlarının gerilme titreşiminin, B–CR ve B–O–B gerilme karakteristik zirvelerinin 1455, 1250, 1087 ve 742 cm^{-1} civarında ortaya çıktığı gözlemlendi.

Borofen'de 2968 cm^{-1} ve 2938 cm^{-1} 'de iki pik tespit edilirken, bu pikler CuPc-borofen nanokompozitinde gözlenmedi. Ek olarak, yaklaşık 3510 cm^{-1} –3780 cm^{-1} 'de uzanan geniş bir -OH zirvesi kayboldu. Borofenin karakteristik piklerinin kaybolmasının ve polimer matrisinin karakteristik piklerinin ortaya çıkmasının, borofenin polimer matrisinde başarılı bir şekilde kapsüllendiğini gösterdiği sonucuna varıldı. FTIR sonuçları ile SEM sonuçları uyumlu bulundu.

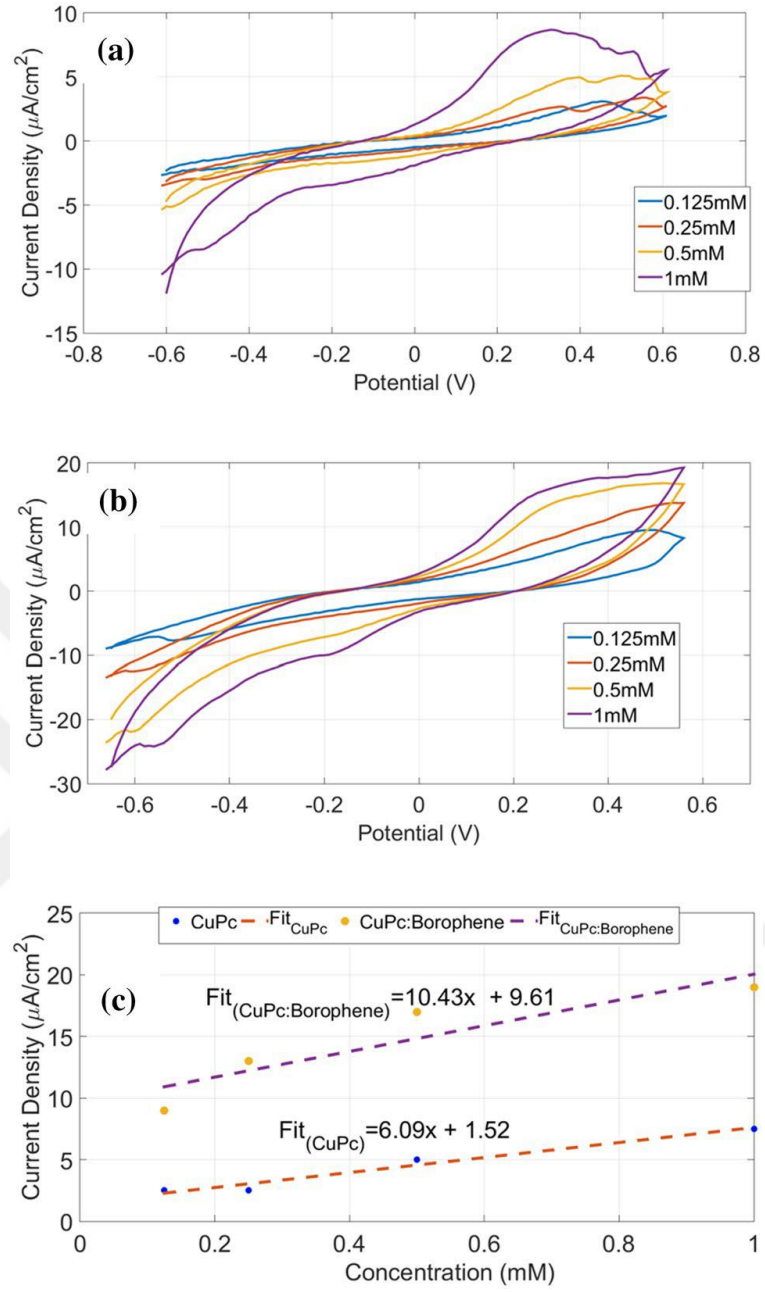
Borofen ve CuPc-borofen nanokompozitinin Raman spektroskopisi analiz sonuçları Şekil 4.3.(b)'de verildi. CuPc'nin Raman spektrumundaki 1129-1402 cm^{-1} 'deki bantlar, izoindol ve pirol kısımlarındaki bükülme titreşimlerine atfedilebilirken, CuPc'nin 1613-1425 cm^{-1} 'lik bantları benzen deformasyonu olarak gözlemlendi. Borofenin Raman spektrumundaki 1400 ve 1600 cm^{-1} arasındaki bantlar, ikosahedronlar arası bağlara atfedilebilir. Borofenin Raman bantları, CuPc-borofen nanokompozitinin Raman spektrumunda gözlemlendi.

4.2. Fitalosiyanin-Borofen Nanokompozit Esaslı Elektrokimyasal Sensörler Hakkında Bulgular

Hazırlanan biyosensörler (250–1000) μM aralığında üreye karşı test edildi. Ölçümler 0.125 mM üre konsantrasyonu ile başladı ve üre sürekli olarak eklenerek 1 mM'ye kadar devam etti. Hazırlanan CuPc-üre ve CuPc-borofen nanokompozit-üre arasında bir redoks reaksiyonunun meydana gelmesiyle I–V karakteristiğinde redoks pikleri durumunda biyosensörlerin duyarlılığı, tepki süresi ve algılama sınırı belirlendi (Şekil 4.5.). Ürenin elektrokatalitik oksidasyonu, sensör bazlı CuPc-borofen nanokompozitinin elektrokimyasal özelliklerinin değerlendirilmesine izin vererek, döngüsel voltametri tarama hızı değiştirilerek deneyler yoluyla gerçekleştirildi. Şekil 4.5.'de açıklanan sonuçlara dayanarak, biyomimetik sensör için bir mekanizma

önermek mümkün olduğu görüldü. Başlangıçta, üre ve indirgenmiş CuPc molekülü arasındaki kimyasal adım, Şekil 4.2.(a)'da ürenin oksidasyonunu ve ftalosiyanın içindeki bakırın indirgenmesini destekledi. Elektrot yüzeyindeki bu kimyasal oksidasyona bağlı elektrokimyasal adımda, CuPc'deki metalin (Cu^+ ile Cu^{2+}) yeniden oksidasyonu, ölçüm hücresinde üre bulunması nedeniyle gözlenen anodik akımın elde edilmesine yol açtı. Bununla birlikte, sensör yüzeyi CuPc-borofen nanokompozit ile modifiye edildiğinde sensör tepkisi arttı. Borofen nanokompoziti, CuPc'nin elektriksel iletkenlik özelliklerini geliştirdiği gözlemlendi (Şekil 4.5.(b)). CuPc tabanlı sensörün ve CuPc-borofen nanokompozit tabanlı sensörün hassasiyetleri Şekil 4.5.(c)'de gösterilmektedir. Grafik, CuPc tabanlı sensörün $6,09 \mu\text{A}/\text{mMcm}^2$ değerinde iyi bir duyarlılığa sahip olduğunu ve CuPc-borofen nanokompozitinin $0,05 \mu\text{M}$ algılama sınırı ile 1 dakikalık voltametrik döngüde $10,43 \mu\text{A}/\text{mMcm}^2$ değerinde daha yüksek duyarlılığa sahip olduğunu göstermektedir. CV tipi sensör ölçümlerinde geri kazanım süresi CV'nin toplam ölçüm süresi ile ilgilidir. Bu nedenle net bir geri kazanım süresinden söz edilemez. Geri kazanım süresi ve algılama mekanizması CV tipi sensörlerle ilişkilendirilebilir. Bu nedenle mekanizmanın hızı, tepki ve geri kazanım süresini belirleyen en önemli faktördür. Bu çalışmada 1 döngü CV yaklaşık 1 dakikada tamamlanır.

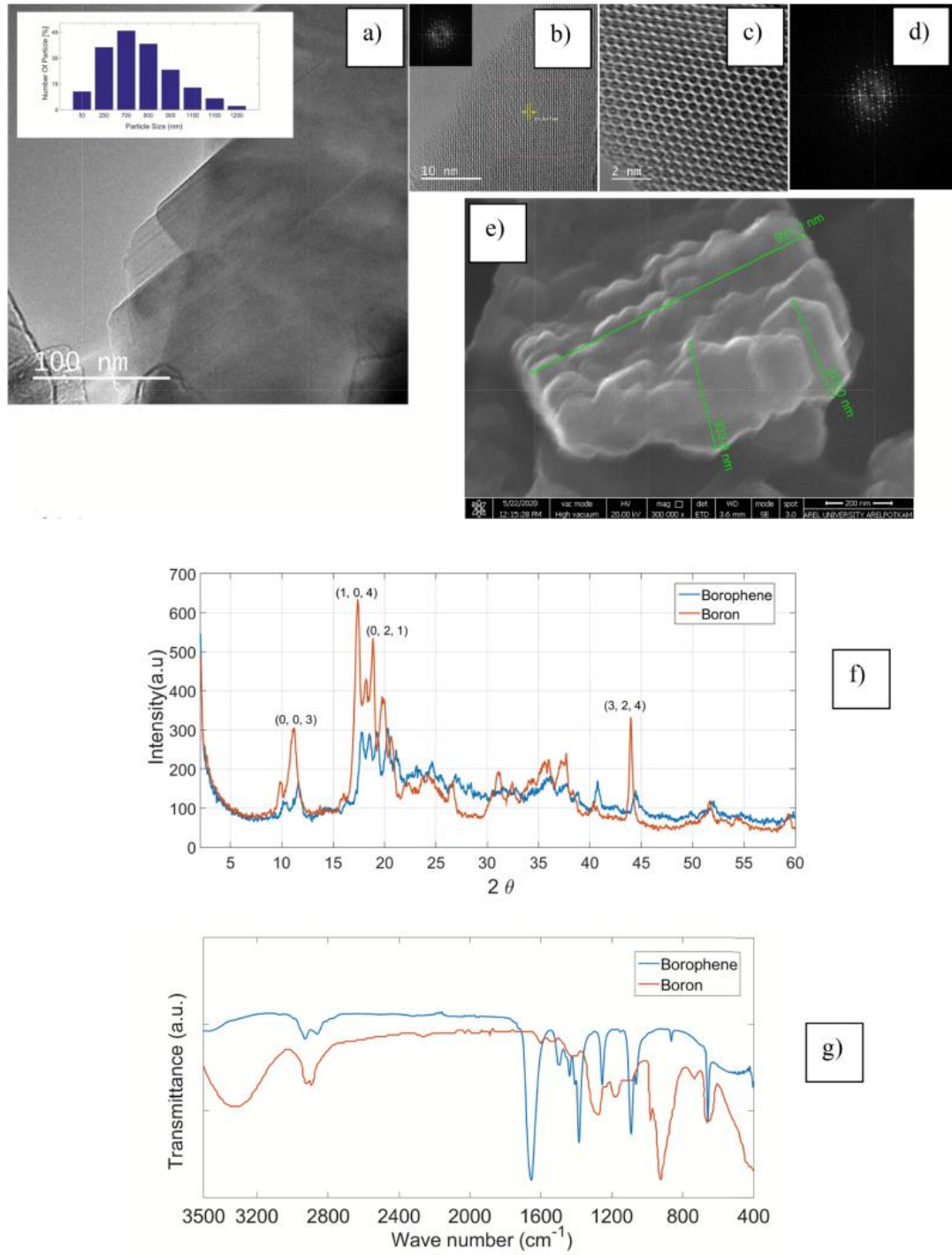
Sensörde algılama materyali olarak kullanılan Pc ve borofen elektrokimyasal sensör olarak çalışabilmektedir. Sensör uygulaması sırasında yapısal bir değişikliğe uğramazlar ve elektrokimyasal etkileşim tersinir bir işlemdir. Bu, Şekil 4.5.'deki CV grafiklerinde görülebilir. Sensör ölçümleri sonunda sensör malzemelerine kimyasal olarak bağlanmış bir analit bulmak mümkün değildir. Ayrıca, dört ayrı sensör benzer koşullarda hazırlandı ve sensörün tekrarlanabilirliğini araştırmak için aynı konsantrasyonlarda üreye karşı test edildi. Sensör sonuçları, biyosensörün tekrarlanabilirliğinin kabul edilebilir olduğunu göstermiştir. Biyosensörün stabilitesi 2 ay sonra araştırıldı ve üre için tepe akımları değişmedi, sensörler iyi stabiliteye sahipti.



Şekil 4.5. (a) CuPc, (b) CuPc-borofen nanokompozitinin sensör yanıtları ve (c) CuPc ve CuPc-borofen nanokompozitinin üreye karşı karşılaştırmalı duyarlılıkları.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Hazırlanan borofen nano tabakaların yapısal ve kimyasal özellikleri, yüksek vakum ve yüksek büyütme modu ile yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) (JEOL JEMARM200CFEG UHR-TEM), Quick Coater SC-701 püskürtme sistemini (Sany Electron) kullanan ince bir altın tabaka ile Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (FEI FEG QUANTA 450), tarama hızı $20 \cdot \text{min}^{-1}$ olan Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ile X-Ray kırınımı (XRD) (PAN analitik Xpert-Pro) ve 1 cm^{-1} çözünürlüğe ve $4000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde 20 taramaya sahip Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) (Perkin Elmer, Spectrum Two modeli) gibi farklı teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. (a-d) HRTEM histogram sonucu ile borofen nano tabakaların TEM görüntüleri, (e) Borofen nano tabakaların SEM görüntüsü, (f) bor ve borofen nano tabakaların XRD desenleri ve (g) bor ve borofen nano tabakaların FTIR spektrumları.

Hazırlanan borofen nano tabakaların HRTEM, SEM, FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 5.1., hazırlanan borofen nano tabakalarının HRTEM, HRTEM histogramı ve XRD analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekil 5.1. (a-d), DMF'deki

borofen nano tabakaların HRTEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 5.1.(a), DMF'de bağımsız borofen nano tabakalarını gösterir. Şekil 5.1. (b-c), bireysel borofen nano tabakanın Hızlı Fourier dönüşümü (FFT) kırınım modelini gösterir. HRTEM görüntüsünden Şekil 5.1.(d)'de gösterildiği gibi, borofen nano tabakaları altıgen nano gözenekler sergilediği görülmektedir. Daha önceki çalışmalarda bildirildiği gibi, hazırlanan β -eşkenar dörtgen borofen, eşkenar dörtgen birim hücrede B atom bölgeleriyle karmaşık bir yapıya sahiptir. Bor kristalleri, B12 ikosahedronuna dayandırılıyordu [143,144]. Şekil 5.1.(e)'de borofen nano tabakalarının SEM görüntüsü verilmiştir. SEM mikrofina göre, hazırlanan borofen nano tabakalar birkaç katmandan 30 katmana kadar oluştuğu gözlemlendi ve bu sonuçlar önceki çalışmalara benzer olduğu görülmüştür [145]. Ayrıca hazırlanan β borofenin çapı 333,9 nm ile 1 μ m arasında değişmektedir. Hazırlanan β borofen nano tabakalarının kalınlığı 3 ila 10 nm arasındaydı. Bor ve hazırlanan β borofen nano tabakalarının kimyasal fonksiyonel gruplarını belirlemek için FTIR tekniği kullanılmıştır. (a) bor ve (b) hazırlanan β borofen nano tabakalarının FTIR spektrumları Şekil 5.1.(g)'de verilmiştir. FTIR sonuçlarına göre borun karakteristik pikleri 3400 cm^{-1} (–OH germe titreşimi), 2950 cm^{-1} (B-B), 1372 cm^{-1} (B-H) ve 1196 cm^{-1} (B-O) de gözlenmiştir. Ayrıca hazırlanan β borofen nano tabakaların karakteristik pikleri 2968 cm^{-1} (B-B), 2938 cm^{-1} (B-H), 1424 cm^{-1} (B-H), 1263 cm^{-1} (B-O), 1015 cm^{-1} 'de gözlemlendi. (B – O – B titreşimleri) ve 541 cm^{-1} (sp^2 bağlı h-BN) [147, 148]. Sonuç olarak, hazırlanan β borofen nano tabakalarının FTIR spektrumları, sonikasyon işleminden sonra borofenin karakteristik piklerinin ortaya çıktığını göstermektedir. FTIR sonuçlarının SEM mikrofina ve HRTEM sonuçları ile uyumlu olduğu bulunmuştur. β -rhombohedral bor, rombohedral birim hücrede 20 tip B atom bölgesi ile karmaşık bir yapıya sahiptir. Bor kristalleri, B12 ikosahedronuna dayanmaktadır. İkosahedron, Öklid uzayının dış bükey çokyüzlülerindeki beş düzenli çokyüzlüden biridir: düzenli dört yüzlü, düzenli altı yüzlü (küp), düzenli sekiz yüzlü, düzenli on iki yüzlü ve düzenli ikosahedron. Düzenli ikosahedron beş, üç ve iki simetri eksenine sahiptir [143].

Borofen, bor mikropartiküllerinin kimyasal eksfoliyasyonu veya fiziksel eksfoliyasyonu ile hazırlanır. Kimyasal pul pul dökülme, 2D nanomalzeme öncüsünün

kimyasal yapısının uygun reaksiyon yolları ile değiştirilmesine dayanır. Fiziksel eksfoliasyon 2D nanomalzemelerin büyük miktarlarda üretilmesine izin verir. Fiziksel pul pul dökülme, pul pul dökülmüş 2D nanomalzemelerin önemli özelliklerini ciddi bozulmaya neden olmadan koruyabilir. Her iki pul pul dökülme yaklaşımı da basit ve verimli olduğundan, büyük miktarlarda 2D nanomalzemeler üretebilirler. Tipik olarak, fiziksel pul pul dökülme yönteminde, katmanlı dökme malzeme bir sıvı faza daldırılır ve 2D nanomalzemeler fiziksel bir itici güç kullanılarak pul pul dökülür. Sonikasyon, sıvıda mikro boşlukların oluşumuna yol açan yüksek frekanslı basınç değişimleri üretir. Bu boşlukların çökmesi, ara katman Van der Waals kuvvetlerinin üstesinden gelerek katmanlı dökme malzemedan 2D nanomalzemeleri eksfoliye ederek yüksek kesme kuvvetleri üretir. Daha sonra, tipik olarak santrifüjleme yoluyla pul pul dökülmemiş kalıntılar uzaklaştırılır [149]. Bu çalışmada, fiziksel eksfoliasyonda öncü malzeme olarak bor mikropartikülleri kullanıldı. Sonuç olarak, bor mikropartiküllerinden borofen oluşurken fiziksel eksfoliasyon sürecinde herhangi bir faz değişikliğine uğramadı. Şekil 5.1.'de gösterildiği gibi, bor mikropartikülleri ve borofen, β -eşkenar dörtgen faza ve aynı kristallığe sahiptir. Ayrıca hazırlanan borofen nano tabakaların kristallığı ve fazı XRD ile belirlendi (Şekil 5.1.(f)). Borofen nano tabakaların XRD tepe noktaları, öncü bor mikro parçacıkları ile aynı karakteristik tepe noktalarına sahiptir. Öncü bor mikropartikülleri ve hazırlanan borofen nano tabakaları aynı β -eşkenar dörtgen kristal yapıya sahiptir. Borofenin XRD modeli, borofenin HRTEM analizi ile uyumlu olduğu görülmektedir [146]. Analiz, PDF31-0207 kartına göre β -eşkenar dörtgen bor (003), (104), (021) ve (324) düzlemlerine karşılık gelen borofenin karakteristik piklerini göstermiştir (birim hücre parametreleri: $a=10.925\text{\AA}$, $b=10.925\text{\AA}$ ve $c=23.814\text{\AA}$). XRD desenleri, R-3m (No. 166) uzay grubu ile sentrosimetrik β -eşkenar dörtgen borofen kristal yapısına endekslenmiştir. XRD desenleri, merkez simetrik β -eşkenar dörtgen borofen kristal yapısına endekslenmiştir [150]. Bu sonuçlar, hazırlanan borofenin HRTEM analizi ile iyi bir uyum içindedir.

Pc'lerin dezavantajlarından biri düşük iletkenlikleridir. Borofen gibi yüksek iletkenliğe sahip bir malzeme ile CuPc'nin birleştirilmesiyle oluşturulan hibrit bir malzemenin sensörlerin hassasiyetini geliştirdiği görülmektedir. Geliştirilen bu

yöntem, üre tespiti için diğer geleneksel yöntemlere avantajlı bir alternatif teşkil edebilir. Ucuz, basit, taşınabilir, doğru, hızlı belirleme ve minimum miktarda reaktif/çözücü numunesi nedeniyle, çevre dostu bir analitik yöntem olarak kabul edilebilir. CuPc: Borofen nanokompozit bazlı, enzimatik olmayan voltametrik elektrokimyasal sensör, 1 dakikalık voltametrik döngüde $10.43 \mu\text{A}/\text{mMcm}^2$ 'lik daha yüksek hassasiyete sahiptir. Yeni CuPc-borofen nanokompozit ve CuPc-borofen nanokompozit bazlı enzimatik olmayan elektrokimyasal üre sensörünü ticarileştirmek mümkün olabilir. Bu çıktılar küresel pazara girebilir ve gelecekteki verimli biyomedikal elektronikler için bir fırsat sağlayabilir.



KAYNAKLAR

- [1] Dutta, D., Chandra, S., Swain, A.K., Bahadur, D., SnO₂ quantum dots-reduced graphene oxide composite for enzyme-free ultrasensitive electrochemical detection of urea. *Anal. Chem.*, 86, 5914-5921, 2014.
- [2] Hu, S., Tian, R., Dong, Y., Yang, J., Liu, J., Cao, S., *RSC Adv.* 3, 21447, 2013.
- [3] Shi, M., Zhao, Y., Xu, H., Mack, J., Yin, L., Wang, X., Shen, Z., *RSC Adv.* 6, 71199, 2016.
- [4] Master, A.M., Livingston, M., Oleinick, N.L., Sen Gupta, A., *Mol. Pharm.* 9, 2331, 2012.
- [5] Hayashi, H., Nishishi, W., Umeyama, T., Matano, Y., Seki, S., Shimizu, Y., Imahori, H., *Am. J. Chem. Soc.* 133, 10736, 2011.
- [6] Kumar, A., Brunet, J., Varenne, C., Ndiaye, A., Pauly, A., *Sens. Actuators, B Chem.* 230, 320, 2016.
- [7] Yao, C.B., Zhang, Y.D., Li, J., Chen, D.T., Yin, H.T., Yu, C.Q., Yuan, P., *Opt. Mater.* 37, 80, 2014.
- [8] Salvo-Comino, C., García-Hernández, C., García-Cabezón, C., Rodríguez-Méndez, M.L., *Sensors* 18, 2716, 2018.
- [9] Radhakrishnan, S., Deshpande, S.D., *Sensors* 2, 185, 2002.
- [10] Schwieger, T., Peisert, H., Golden, M.S., Knupfer, M., Fink, J., *Phys. Rev. B* 66, 155207, 2002.
- [11] Mali, S.S., Dalavi, D.S. Bhosale, P.N., Betty, C.A., Chauhan, A.K., Patil, P.S., *RSC Adv.* 2, 2100, 2012.
- [12] Della Pirriera, M., Puigdollers, J., Voz, C., Stella, M., Bertomeu, J., Alcubilla, R., *J. Phys. D Appl. Phys.* 42, 145102, 2009.
- [13] Zhang, Z., Shirodkar, S.N., Yang, Y., Yakobson, *Undefined* 56, 15421, 2017.

- [14] L. Liu, Z. Zhang, X. Liu, X. Xuan, B.I. Yakobson, B.I., Hersam, M.C., Guo, W., *Undefined* 20, 1315, 2020.
- [15] Zhang, Z., Mannix, A.J., Liu, X., Hu, Z., Guisinger, N.P., Hersam, M.C., Yakobson, B.I., *Sci. Adv.* 5, 9, 2019.
- [16] Zhang, Z., Yang, Y., Penev, E.S., Yakobson, B.I., *Adv. Func. Mater.* 27, 1605059, 2017.
- [17] Zhang, Z., Penev, E.S., Yakobson, B.I., *Chem. Soc. Rev.* 46, 6746, 2017.
- [18] Ranjan, P. Sahu, T.K., Bhushan, R., Yamijala, S.S.R.K.C., Late, D.J., Kumar, P., Vinu, A., *Adv. Mater.* 31, 1900353, 2019.
- [19] Ma, D., Zhao, J., Xie, J., Zhang, F., Wang, R., Wu, L., Liang, W., Li, D., Ge, Y., Li, J., Zhang, Y., Zhang, H., *Nanoscale Horizons* 5, 705, 2020.
- [20] Ma, D., Wang, R., Zhao, J., Chen, Q., Wu, L., Li, D., Su, L., Jiang, X., Luo, Z., Ge, Y., Li, J., Zhang, Y., Zhang, H., *Nanoscale* 12, 5313, 2020.
- [21] Li, H., Jing, L., Liu, W., Lin, J., Tay, R.Y., Tsang, S.H., Teo, E.H.T., *ACS Nano* 12, 1262, 2018.
- [22] Tanhaei, M., Mahjoub, A. R., Safarifard, V., *Ultrasonics Sonochemistry* 41, 189, 2018.
- [23] Sharma, A., Rawat, K., Bohidar, H.B., Solankia, P.R. Studies on clay-gelatin nanocomposite as urea biosensor. *Appl. Clay Sci.* 146, 297-305 (2017).
- [24] Kaushika, A., Solanki, P.R., Ansari, A.A., Sumana, G., Ahmad, S., Malhotra, B.D., Iron oxide-chitosan nanobiocomposite for urea sensor, *Sens. Actuat. B* 138, 572–580, 2009.
- [25] Khan, K.M., Krishna, H., Majumder, S.K., Gupta, P.K., Detection of urea adulteration in milk using near-infrared Raman spectroscopy. *Food Anal. Methods* 8, 93-102, 2015.
- [26] Liu, L., Mo, H., Wei, S., Raftery, D., Quantitative analysis of urea in human urine and serum by ¹H nuclear magnetic resonance. *Analyst* 137, 595-600, 2012.
- [27] Tran, T.Q., Yoon, S.W., Park, B.J., Yoon, H.H. J., *Electroanal. Chem.* 818, 76-83, 2018.
- [28] Buron, C.C., Quinart, M., Vrlinic, T., Yunus, S., Glinel, K., Jonas, A.M., Lakard, B., Application of original assemblies of polyelectrolytes, urease and electrodeposited polyaniline as sensitive films of potentiometric urea biosensors, *Electrochim. Acta* 148, 53–61, 2014.

- [29] Yang, Z.-P., Liu, X., Zhang, C.-J., Liu, B.-Z., A high-performance nonenzymatic pie- zoelectric sensor based on molecularly imprinted transparent TiO₂ film for detec- tion of urea, *Biosens. Bioelectron.* 74, 85–90, 2015.
- [30] Clark, S., Francis, P.S., Conlan, X.A., Barnett, N.W., Determination of urea using high-performance liquid chromatography with fluorescence detection after automated derivatisation with xanthidol. *J. Chromatogr. A* 1161, 207-213, 2007.
- [31] Hu, X.C., Takenaka, N., Kitano, M., Bandow, H., Maeda, Y., Hattori, M., Determination of trace amounts of urea by using flow injection with chemiluminescence detection. *Analyst* 119, 1829-1833, 1994.
- [32] Raabo, B. E., Terkildsen, T., On the enzymatic determination of blood urea. *Scandinavian journal of clinical and laboratory investigation*, 12, 402-407, 1960.
- [33] Wilson, R., Turner, A., Urea oxidase: an ideal enzyme. *Biobiosensors and Bioelectronics*, 7, 165-185, 1992.
- [34] Huggett, A.S.G., Nixon, D., Use of urea oxidase, peroxidase, and O-dianisidine in determination of blood and urinary urea. *The Lancet*, 270, 368-370, 1957.
- [35] Luo, J., Jiang, S., Zhang, H., Jiang, J., Liu, X., A novel non-enzymatic urea biosensor based on Cu nanoparticle modified graphene sheets electrode. *Analytica Chimica Acta*, 709, 47-53, 2012.
- [36] Ansari, S.A., Husain, Q., Potential applications of enzymes immobilized on/in nano materials: a review. *Biotechnology Advances*, 30, 512-523, 2012.
- [37] Park, S., Boo, H., Chung, T. D., Electrochemical non-enzymatic urea biosensors. *Analytica Chimica Acta*, 556, 46-57, 2006.
- [38] Cherevko, S., Chung, C.-H., Gold nanowire array electrode for non-enzymatic voltammetric and amperometric urea sensing”, *Biosensors and Actuators B: Chemical*, 142, 216-223, 2009.
- [39] Ryu, J., Kim, K., Kim, H.-S., Hahn, H.T., Lashmore, D., Intense pulsed light induced platinum–gold alloy formation on carbon nanotubes for non-enzymatic urea sensing. *Biobiosensors and Bioelectronics*, 26, 602-607, 2010.

- [40] Cui, H.-F., Ye, J.-S., Zhang, W.-D., Li, C.-M., Luong, J. H. T., Sheu, F.-S., Selective and sensitive electrochemical sensing of urea in neutral solution using platinum-lead alloy nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites". *Analytica Chimica Acta*, 594, 175-183, 2007.
- [41] Gao, F., Zhou, F., Yao, Y., Zhang, Y., Du, L., Geng, D., Wang, P., Ordered assembly of platinum nanoparticles on carbon nanocubes and their application in the non-enzymatic sensing of urea. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 803, 165-172, 2017.
- [42] Park, S., Chung, T.D., Kim, H.C., Nonenzymatic urea sensing using mesoporous platinum. *Analytical chemistry*, 75, 3046-3049, 2003.
- [43] Hou, S.C., Zhang, A.Y., Su, M., Nanostructures for biosensing applications. *Nanostructures*, 6, 58, 2016.
- [44] Rowland, C.E., Brown, C.W., Delehanty, J. B., Medintz, I. L. Nanostructure-based biosensors for the sensing of biological threat agents. *Mater. Today*, 19, 464-477, 2016.
- [45] SoYoon, S., Ramadoss, A., Saravanakumar, B. and Kim, S. J., Novel Cu/CuO/ZnO hybrid hierarchical nanostructures for non-enzymatic urea biosensor application. *J. Electroanal. Chem.*, 717, 90-5, 2014.
- [46] Zhang, L., Wang, J., Liu, F., Xiong, Y., Liu, Z., Jiang, D., Li, Y., Tu, D., Wang, Y., Pu, X., *RSC Adv.*, 7, 12576–12585, 2017.
- [47] Li, K., Liu, W., Ni, Y., Li, D., Lin, D., Su, Z., Wei, G., *J. Mater. Chem. B*, 5, 4811–4826, 2017.
- [48] Mohammadniaei, M., Yoon, J., Lee, T., Bharate, B. G., Jo, J., Lee, D., Choi, J.-W., *Small*, 14, 1703970, 2018.
- [49] Ya, Y., Jiang, Mo, C. W. L. X., Li, T., Xie, L. P., He, J., Tang, L., Ning, D. J., Yan, F. Y., *Food Anal. Methods*, 10, 1479-1487 2017.
- [50] Fu, Y., An, Q., Ni, R., Zhang, Y., Li, Y., Ke, H., *Colloids Surf., A*, 559, 289–296, 2018.
- [51] Ferrari, A. G. M., Amor-Gutierrez, O., Costa-Rama, E., Fernandez-Abedul, M. T., *Sens. Actuators, B*, 253, 1207–1213, 2017.
- [52] Jin, J., Kim, J., Lee, J., Min, N., *Analyst*, 136, 1910–1915, 2011.
- [53] Niu, Q., Bao, C., Cao, X., Liu, C., Wang, H., Lu, W., *Biosens. Bioelectron.*, 141, 111445, 2019.

- [54] Pandikumar, A., Soon How, G. T., See, T. P., Omar, F. S., Jayabal, S., Kamali, K. Z., Yusoff, N., Jamil, A., Ramaraj, R., John, S. A., Lim, H. N., Huang, N. M., *RSC Adv.*, 4, 63296–63323, 2014.
- [55] Galant, A. L., Kaufman, R. C., Wilson, J. D., *Food Chem.*, 188, 149–160 2015.
- [56] Wiercigroch, E., Szafraniec, E., Czamara, K., Pacia, M. Z., Majzner, K., Kochan, K., Kaczor, A., Baranska, M., Malek, K., *Spectrochim. Acta, Part A*, 185, 317–335, 2017.
- [57] Sud, M., Wang, X., Austin, P. C., Lipscombe, L. L., Newton, G. E., Tu, J. V., Vasan, R. S., Lee, D. S., *Eur. Heart J.*, 36, 924–931, 2015.
- [58] Amiel, S. A., Frier, B. M., Heller, S. R., McCrimmon, R. J., Khunti, K., Aschner, P., Childs, B., Cryer, P. E., Gonder-Frederick, L., Seaquist, E. R., de Galan, B. E., Jones, T., Zoungas, S., Leiter, L. A., Luo, Y. Y., Pedersen-Bjergaard, U.G., The Int Hypoglycaemia Study, *Lancet Diabetes Endocrinol.*, 7, 385–396 2019.
- [59] Heinemann, L., Freckmann, G., Ehrmann, D., Faber-Heinemann, G., Guerra, S., D. Waldenmaier, D., Hermanns, N., *Lancet*, 391, 1367–1377, 2018.
- [60] Buse, J. B., Wexler, D. J., Tsapas, A., Rossing, P., Mingrone, G., Mathieu, G., Alessio, D. A. D., Davies, M. J., *Diabetologia*, 63, 221–228, 2020.
- [61] Papandreou, D., Magriplis, E., Abboud, M., Taha, Z., Karavolia, E., Karavolias, C., Zampelas, A., *Nutrients*, 11, 2171, 2019.
- [62] Mirmiran, P., Hosseinpour-Niazi, S., Moghaddam-Banaem, L., Lamyian, M., Goshtasebi, A., Azizi, F., *Int. J. Vitam. Nutr. Res.*, 89, 37–44, 2019.
- [63] Wang, H., Lee, A. R., *J. Food Drug Anal.*, 23, 191–200, 2015.
- [64] Lee, H., Hong, Y. J., Baik, S., Hyeon, T., Kim, D. H., *Adv. Healthcare Mater.*, 7, 1701150, 2018.
- [65] Ferri, S., Kojima, K., Sode, K., *Diabetes, J., Sci. Technol.*, 5, 1068–1076, 2011.
- [66] Wang, J., *Chem. Rev.*, 108, 814–825, 2008.
- [67] Okuda-Shimazaki, J., Yoshida, H., Sode, K., *Bioelectrochemistry*, 132, 107414, 2020.
- [68] Clark Jr., L. C., Lyons, C., Ann, N. Y., *Acad. Sci.*, 102, 29–45, 1962.

- [69] Bao, C., Niu, Q., Cao, X., Liu, C., Wang, H., Lu, W., *New J. Chem.*, 43, 11135–11140, 2019.
- [70] Lu, W., Wu, X., *New J. Chem.*, 42, 3180–3183, 2018.
- [71] Wei, M., Qiao, Y., Zhao, H., Liang, J., Li, T., Luo, Y., Lu, S., Shi, X., Lu, W., Sun, X., *Royal Society of Chemistry*, 56, 14553, 2020.
- [72] Hao, W., Das, G., Yoon, H.H., Fabrication of an amperometric urea biosensor using urease and metal catalysts immobilized by a polyion complex, *J. Electroanal. Chem.* 747, 143–148, 2015.
- [73] Rahmanian, R., Mozaffari, S.A., Electrochemical fabrication of ZnO-polyvinyl alcohol nanostructured hybrid film for application to urea biosensor, *Sens. Actuat.* 207, 772–781, 2015.
- [74] Dervisevic, M., Dervisevic, E., Şenel, M., Design of amperometric urea biosensor based on self-assembled monolayer of cystamine/PAMAM-grafted MWCNT/Urease, *Sens. Actuat.* 254, 93–110, 2018.
- [75] Ansari, S.G., Wahab, R., Ansari, Z.A., Kim, Y.S., Khang, G., Al- Hajry, A., Shin, H.S., Effect of nanostructure on the urea sensing properties of sol–gel synthesized ZnO, *Sens. Actuat. B* 137, 566–573, 2009.
- [76] Selvarajan, S., Suganthi, A., Rajarajan, M., A simple sonochemical approach to fabricate a urea biosensor based on zinc phthalocyanine/graphene oxide/urease bioelectrode. *Ultrasonics- Sonochemistry* 42, 183–192, 2018.
- [77] Zhang, H., *ACS Nano*, 9, 9451-9469, 2015.
- [78] Chabot, V., Higgins, D., Yu, A., Xiao, X., Chenand, Z., Zhang, J., *EnergyEnviron. Sci.* 7, 1564-1596, 2014.
- [79] Zhang, K., Feng, Y., Wang, F., Yangand J, Z., *J. Mater. Chem. C*, 5, 11992-12022, 2017.
- [80] Khandelwal, A., Mani, K., Karigerasi, M. H., Lahiri, I., *Mat. Sci. Eng.: B*, 221, 17-34, 2017.
- [81] Verger, L., Xu, C., Natu, V., Cheng, H.-M., Ren, W., Barsoum, M. W., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 23, 149-163, 2019.
- [82] Zhang, Z., Penev, E. S., Yakobson, B. I., “Two-dimensional boron: structures, properties and applications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 46, 22, 6746–6763, 2017.
- [83] Xie, S.Y., Wang, Y., Li, X.B., “Flat boron: a new cousin of graphene,” *Advanced Materials*, 31, 36, 1900392, 2019.

- [84] Huang, W., Xie, Z., Fan, T., “Black-phosphorus-analogue tin monosulfide: an emerging optoelectronic twodimensional material for high-performance photodetection with improved stability under ambient/harsh conditions,” *Journal of Materials Chemistry C*, 6, 36, 9582– 9593, 2018.
- [85] Golberg, D., Bando, Y., Huang, Y., “Boron nitride nanotubes and nanosheets,” *ACS Nano*, 4, 6, 2979– 2993, 2010.
- [86] Ishii, T., Sato, T., Sekikawa, Y., Iwata, M., “Growth of whiskers of hexagonal boron nitride,” *Journal of Crystal Growth*, 52, 285–289, 1981.
- [87] Nag, A., Raidongia, K., Hembram, K. P. S. S., Datta, R., Waghmare, U. V., Rao, C. N. R., “Graphene analogues of BN: novel synthesis and properties,” *ACS Nano*, 4, 3, 1539–1544, 2010.
- [88] Wentorf, R. H., “Cubic form of boron nitride,” *Journal of Chemical Physics*, 26, 4, 956, 1957.
- [89] Liao, J. H., Zhao, Y. C., Zhao, Y. J., Xu, H., Yang, X. B., “Phonon-mediated superconductivity in Mg intercalated bilayer borophenes,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 43, 29237–29243, 2017.
- [90] www.boren.gov.tr, Erişim Tarihi: 20.10.2020.
- [91] www.technologyreview.com.tr, Erişim Tarihi: 20.10.2020.
- [92] Katsnelson, M. I., “Graphene: carbon in two dimensions,” *Materials Today*, 10, 1-2, 20–27, 2007.
- [93] Gupta, A., Sakthivel, T., Seal, S., “Recent development in 2D materials beyond graphene,” *Progress in Materials Science*, 73, 44–126, 2015.
- [94] Zhang, H., He, J., Zhai, C., Zhu, M., “2D Bi₂WO₆/MoS₂ as a new photo-activated carrier for boosting electrocatalytic methanol oxidation with visible light illumination,” *Chinese Chemical Letters*, 30, 12, 2338–2342, 2019.
- [95] Zheng, B., Qiao, L., Yu, H.T., Wang, Q.Y., Xie, Y., Qu, C.Q., “Enhanced field-emission properties of buckled α -borophene by means of Li decoration: a first-principles investigation,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 22, 15139–15148, 2018.
- [96] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., A. Kis, A., Coleman, J. N., Strano, M. S., “Electronics and optoelectronics of twodimensional transition metal dichalcogenides,” *Nature Nanotechnology*, 7, 11, 699–712, 2012.

- [97] Xing, C., Xie, Z., Liang, Z., “2D nonlayered selenium nanosheets: facile synthesis, photoluminescence, and ultrafast photonics,” *Advanced Optical Materials*, 5, 24, 1700884, 2017.
- [98] Mannix, A. J., Zhang, Z., Guisinger, N. P., Yakobson, B. I., Hersam, M. C., “Borophene as a prototype for synthetic 2D materials development,” *Nature Nanotechnology*, 13, 6, 444–450, 2018.
- [99] Fan, T., Xie, Z., Huang, W., Li, Z., Zhang, H., “Two-dimensional non-layered selenium nanoflakes: facile fabrications and applications for self-powered photo-detector,” *Nanotechnology*, 30, 11, 114002, 2019.
- [100] Xie, Z., Peng, Y. P., Yu, L., “Solar-inspired water purification based on emerging 2D materials: status and challenges,” *Solar RRL*, 4, 3, 1900400, 2020.
- [101] Zhou, Y., Zhang, M., Guo, Z., “Recent advances in black phosphorus-based photonics, electronics, sensors and energy devices,” *Materials Horizons*, 4, 6, 997–1019, 2017.
- [102] Bhattacharyya, G., Mahata, A., Choudhuri, I., Pathak, B., “Semiconducting phase in borophene: role of defect & strain,” *Journal of Physics D Applied Physics*, 50, 40, 405103, 2017.
- [103] Zhang, Z., Yang, Y., Penev, E. S., Yakobson, B. I., “Elasticity, flexibility, and ideal strength of borophenes,” *Advanced Functional Materials*, 27, 9, 1605059, 2017.
- [104] Kong, L., Liu, L., Chen, L., “One-dimensional nearly free electron states in borophene,” *Nanoscale*, 11, 33, 15605–15611, 2019.
- [105] Yang, J., Quhe, R., Feng, S., Zhang, Q., Lei, M., Lu, J., “Interfacial properties of borophene contacts with two-dimensional semiconductors,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 35, 23982–23989, 2017.
- [106] Peng, B., Zhang, H., Shao, H., Xu, Y., Zhang, R., Zhu, H., “The electronic, optical, and thermodynamic properties of borophene from first-principles calculations,” *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 16, 3592–3598, 2016.
- [107] Krsti, P., “A computational study of hydrogen detection by borophene,” *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 22, 5426–5433, 2017.
- [108] Vishkayi, S. I., Tagani, M. B., “Freestanding χ^3 -borophene nanoribbons: a density functional theory investigation,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 15, 10493–10501, 2018.
- [109] Zhao, Q., Xie, Z., Peng, Y. P., “Current status and prospects of memristors based on novel 2D materials,” *Materials Horizons*, 2020.

- [110] Liu, X., Wang, L., Li, S., Rahn, M. S., Yakobson, B. I., Hersam, M. C., “Geometric imaging of borophene polymorphs with functionalized probes,” *Nature Communications*, 10, 1, 1642, 2019.
- [111] Li, D., He, J., Ding, G., “Stretch-driven increase in ultrahigh thermal conductance of hydrogenated borophene and dimensionality crossover in phonon transmission,” *Advanced Functional Materials*, 28, 31, 1801685, 2018.
- [112] Verma, S., Mawrie, A., Ghosh, T. K., “Effect of electronhole asymmetry on optical conductivity in 8-Pmmn borophene,” *Physical Review B*, 96, 15, 2017.
- [113] Mannix, A. J., Zhou, X. F., Kiraly, B., “Synthesis of borophenes: anisotropic, two-dimensional boron polymorphs,” *Science*, 350, 6267, 1513–1516, 2015.
- [114] Wang, Z.-Q., Lü, T.-Y., Wang, H.-Q., Feng, Y., & Zheng, J.-C., Review of borophene and its potential applications. *Frontiers of Physics*, 14(3), 33403, 2019.
- [115] Wang, Z., Lu, T., Wang, H., Feng, Y., & Zheng, J., High Anisotropy of Fully Hydrogenated Borophene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(46), 31424, 2016.
- [116] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., *Science*, 306, 666-669, 2004.
- [117] Kou, L., Chenand, C., Smith, S. C., *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 2794-2805, 2015.
- [118] Li, H., Lu, G., Wang, Y., Yin, Z., Cong, C., He, Q., Wang, L., Ding, F., Yuand, T., Zhang, H., *Small*, 9, 1974-1981, 2013.
- [119] Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M. G., Strano, M. S., Coleman, J. N., *Science*, 340, 1226419, 2013.
- [120] Viculis, L. M., Mack, J. J., Mayer, O. M., Hahn, H. T., Kaner, R. B., *J. Mater. Chem.*, 15, 974-978, 2005.
- [121] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., Ruoff, R. S., *Science*, 324, 1312-1314, 2009.
- [122] Murray, C. B., Kagan, C. R., Bawendi, M. G., *Annu. Rev. Mater. Res.*, 30, 545-610, 2000.

- [123] Tao, H., Zhang, Y., Gao, Y., Sun, Z., Yan, C., Texter, J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 921-960, 2017.
- [124] Paton, K. R., Varrla, E., Backes, C., Smith, R. J., Khan, U., O'Neill, A., Boland, C., Lotya, M., Istrate, O. M., King, P., Higgins, T., *Nat. Mater.*, 13, 624-630, 2014.
- [125] Sun, Z., Fan, Q., Zhang, M., Liu, S., Tao, H., Texter, J., *Adv. Sci.*, 6, 1901084, 2019.
- [126] Le, T. H., Oh, Y., Kim, Y., Yoon, H., *Exfoliation of 2D Materials for Energy and Environmental Applications*, *Eur. J. Chem.*, 26(29), 6360-6401, 2020.
- [127] Furtado, C. A., Kim, U. J., Gutierrez, H. R., Pan, L., Dickey, E. C., Eklund, P. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 6095-6105, 2004.
- [128] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, M. F., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., Coleman, J. N., *Nat. Nanotechnol.*, 3, 563-568, 2008.
- [129] Khan, U., O'Neill, A., Lotya, M., De, S., Coleman, J. N., *Small*, 6, 864-871, 2010.
- [130] Sun, Z., Huang, X., Liu, F., Yang, X., Rösler, C., Fischer, R. A., Muhler, M., Schuhmann, W., *Chem. Commun.*, 50, 10382- 10385, 2014.
- [131] Robertson, J. M., *An X-ray study of the phthalocyanines. part II. quantitative structure determination of the metal-free compound*, *J. Chem. Soc.* 1195–1205, 1936.
- [132] Sakamoto, K., Okumura, E.O., *Syntheses and functional properties of phthalocyanines*, *Materials* 2, 1127–1179, 2009.
- [133] Lokesh, K., Uma, N., Achar, B., *Synthesis and physico-chemical characterization of metal free, sodium and potassium phthalocyanine complexes*, *J. Non-Cryst. Solids* 353, 384–389, 2007.
- [134] Lin, C.L., Lee, L.C., Ho, K.C., *Spectroelectrochemical studies of manganese phthalocyanine thin films for applications in electrochromic devices*, *J. Electroanal. Chem.* 524–525, 81–89, 2002.
- [135] Yaoa, C.-B., Zhangb, Y.D., Lib, J., Chenc, D.T., Yina, H.T., Yub, C.Q., Yuanb, P., *Study of the nonlinear optical properties and behavior in phenoxy-phthalocyanines liquid at nanosecond laser pulses*, *Opt. Mater.* 37, 80–86, 2014.

- [136] Ouyang, M., Hu, X., Shao, X., Chen, L., Li, W., Bai, R., Zhang, L., Lv, X., Tameev, A., Zhang, C., *RSC Adv.* 9, 34382, 2019.
- [137] Rajkumar, D., Chelladurai, K., Chen, S.M., Selvakumar, P., Lou, B.S., Ali, M.A., Al-Hemaid, F.M.A., A sensitive and selective enzyme-free amperometric glucose biosensor using a composite from multi-walled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine, *RSC Adv.* 5, 26762–26768, 2015.
- [138] Liu, D., Long, Y.T., Superior catalytic activity of electrochemically reduced graphene oxide supported iron phthalocyanines toward oxygen reduction reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 24063–24068, 2015.
- [139] Wang, Y., Hu, N., Zhou, Z., Xu, D., Wang, Z., Yang, Z., Wei, H., Kong, E.S., Zhang, Y.F., Single-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine derivative hybrid material: preparation, characterization and its gas sensing properties, *J. Mater. Chem.* 21, 3779–3787, 2011.
- [140] Wang, B., Zhou, X.Q., Wu, Y.Q., Chen, Z.M., He, C.Y., Lead phthalocyanine modified carbon nanotubes with enhanced NH₃ sensing performance, *Sens. Actuat. B* 171–172, 398–404, 2012.
- [141] Malig, J., Jux, N., Kiessling, D., Cid, J.J., Vazquez, P., Torres, T., Guldi, D.M., Towards tunable graphene/phthalocyanine–PPV hybrid systems, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 3561–3565, 2011.
- [142] Zhou, X., Wang, X., Wang, B., Chen, Z., He, C., Wu, Y., Preparation, characterization and NH₃-sensing properties of reduced graphene oxide/copper phthalocyanine hybrid, *Sens. Actuat. B* 193, 340–348, 2014.
- [143] Fundamentals and Applications and related materials boron boride (new materials and new materials series) (2008) ISBN: 4882319551 [Japanese Import]: 9784882319559: Amazon.com: Books, (n.d.). <https://www.amazon.com/Fundamentals-Applications-related-materials-boride/dp/4882319551> (accessed December 5, 2021).
- [144] R. Uno, K. Kimura, Physical and Chemical Properties of Boron Solids, 2D Boron: Boraphene, Borophene, Boronene. (2021) 121–158. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49999-0_6.
- [145] W. Auwärter, Hexagonal boron nitride monolayers on metal supports: Versatile templates for atoms, molecules and nanostructures, *Surf. Sci. Rep.* 74 (1) (2019) 1–95.
- [146] B. Callmer, An accurate refinement of the β -rhombohedral boron structure, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry.* 33 (1977) 1951–1954. <https://doi.org/10.1107/s0567740877007389>.

- [147] A.L. James, K. Jasuja, Chelation assisted exfoliation of layered borides towards synthesizing boron based nanosheets, *RSC Adv.* 7 (4) (2017) 1905–1914, <https://doi.org/10.1039/C6RA26658D>.
- [148] S.K. Das, A. Bedar, A. Kannan, K. Jasuja, Aqueous dispersions of few-layer-thick chemically modified magnesium diboride nanosheets by ultrasonication assisted exfoliation, *Sci Rep* 5 (1) (2015), <https://doi.org/10.1038/srep10522>.
- [149] T.-H. Le, Y. Oh, H. Kim, H. Yoon, Exfoliation of 2D Materials for Energy and Environmental Applications, *Chemistry – A, European Journal*. 26 (29) (2020) 6360–6401.
- [150] G. Sachdeva, S. Kaur, R. Pandey, S.P. Karna, First-Principles Study of Linear and Nonlinear Optical Properties of Multi-Layered Borophene, *Computation* 2021, Vol. 9, Page 101. 9 (2021) 101. <https://doi.org/10.3390/COMPUTATION9090101>.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Saliha Güngör

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya/Fizikokimya	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği	2018
Lise	TES-İş Adapazarı Anadolu Lisesi	2010

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2020-2021	Maltepe Üniversitesi	Proje Asistanı

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER

- 1.Copper phthalocyanine-borophene nanocomposite-based non-enzymatic electrochemical urea biosensor
- 2.Volatile Organic Compound Detection Performance of Borophene and PANI: β Borophene Nanocomposite Based Sensors

HOBİLER

Piyano, Ebru