



Hidrotermal Yöntemle MoS₂ Modifiye Edilmiş PGE Kullanılarak ASV Metodu ile Gümüş Nanopartikül Tayini

Nanobilim ve Nanoteknoloji Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Müfide SOYSAL

ORCID 0000-0003-2364-3781

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Aziz Kolkıran

Haziran 2021

İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi **Müfide Soysal**, tarafından hazırlanan “**Hidrotermal Yöntemle MoS₂ Modifiye Edilmiş PGE Kullanılarak ASV Metodu ile Gümüş Nanopartikül Tayini**” başlıklı bu çalışma tarafımızca okunmuş olup, yapılan savunma sınavı sonucunda kapsam ve nitelik açısından başarılı bulunarak jürimiz tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

ONAYLAYANLAR:

Tez Danışmanı: **Dr. Öğr. Üyesi Aziz Kolkıran**
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi
Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi
Mühendislik Bilimleri Bölümü
Biyomühendislik Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Prof. Dr. Hüseyin Çelikkan
Gazi Üniversitesi
Fen Fakültesi
Kimya Bölümü
Analitik Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. Mustafa Can
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi
Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi
Mühendislik Bilimleri Bölümü
Biyomühendislik Anabilim Dalı

Savunma Tarihi : 22.06.2021

Yazarlık Beyanı

Ben, **Müfide Soysal**, başlığı **Hidrotermal Yöntemle MoS₂ Modifiye Edilmiş PGE Kullanılarak ASV Metodu İle Gümüş Nanopartikül Tayini** olan bu tezimi ve tezin içinde sunulan bilgilerin şahsıma ait olduğunu beyan ederim. Ayrıca:

- Bu çalışmanın bütünü veya esası bu üniversitede Yüksek Lisans derecesi elde etmek üzere çalıştığım süre içinde gerçekleştirilmiştir.
- Daha önce bu tezin herhangi bir kısmı başka bir derece veya yeterlilik almak üzere bu üniversite veya başka bir kuruma sunulduysa bu açık bir biçimde ifade edilmiştir.
- Başkalarının yayımlanmış çalışmalarına başvurduğum durumlarda bu çalışmalara açık biçimde atıfta bulundum.
- Başkalarının çalışmalarından alıntıladığımda kaynağı her zaman belirttim. Tezin bu alıntılar dışında kalan kısmı tümüyle benim kendi çalışmamdır.
- Kayda değer yardım aldığım bütün kaynaklara teşekkür ettim.
- Tezde başkalarıyla birlikte gerçekleştirilen çalışmalar varsa onların katkısını ve kendi yaptıklarımı tam olarak açıkladım.

İmza:

Tarih: 22.06.2021

Hidrotermal Yöntemle MoS₂ Modifiye Edilmiş PGE Kullanılarak ASV Metodu ile Gümüş Nanopartikül Tayini

ÖZ

Tıbbi biyouyumluluk, düşük toksisite, üstün elektriksel iletkenlik, yüksek elektrokatalitik aktivite gibi üstün özelliklere sahip olan gümüş nanopartikülün tanı ve görüntüleme tekniklerinde kullanımı oldukça önem arz etmektedir. Bu çalışma kapsamında, gümüş nanopartiküllerin elektrokimyasal tayini için grafen oksit ve MoS₂ esaslı bir elektrot malzemesi geliştirilmiştir. Mükemmel 2D malzemeler olarak çalışabildiği keşfi yakın zamanda gerçekleşen MoS₂, hidrotermal yöntem ile sentezlenerek grafen oksit ile modifiye edilmiş kalem grafit elektrodun (PGE) yüzeyine kaplanmıştır. AgNP'lerin elektrokimyasal tayininde çalışma elektrodu olarak hidrotermal MoS₂ elektrot kullanılırken, 3'lü elektrot sisteminde referans ve karşıt elektrot olarak ise grafen oksit modifiye PGE elektrotlar kullanılarak, hızlı kullan at platformlardaki sensör uygulamalarına yeni bir yaklaşım getirilmiştir. Elde edilen bu yeni nesil MoS₂ elektrodun gümüş nanopartiküle (AgNP) karşı duyarlı olduğu anodik sıyırma voltametri (ASV) ile tespit edilmiştir. AgNP iyonlarına karşılık ölçülen anodik yanıt ön biriktirme işlemiyle arttırılmış ve en uygun ortam şartında sinyalin 10 kat arttırdığı gözlemlenmiştir. Dizayn edilen elektrotun, grafen oksit ve MoS₂ yardımıyla elektrot performansının iyileştirilmesini öneren yenilikçi bir çalışmadır. Diğer kaplama yöntemlerinden farklı olarak, PGE'nin MoS₂ ile hidrotermal yöntemle sentezi, biyosensör uygulamaları için geliştirilen elektrotun tayin alt limitinde önemli bir iyileşme sağlamıştır. Hidrotermal MoS₂ elektrodu ile AgNP duyarlılığının şartlandırılmış PGE elektroda ve grafen oksit daldırma elektroda karşı duyarlılığı nanoamper seviyelerinden mikroamper seviyelerine taşıyarak yüksek duyarlılıkta AgNP tayini yapabildiği tespit edilmiştir. Duyarlılık çalışmaları

sonrasında anodik sıyırma yönteminin yüksek duyarlılığı nedeniyle ilgili yöntemin validasyonu çalışılmıştır. Anodik sıyırma voltametri için 16-75 pM doğrusal çalışma aralığı tespit edilmiştir. Belirlenen çalışma aralıkları için LOD seviyesi 9,43 pM seviyesinde tespit edilmiştir. LOQ değeri 31,45 pM olarak bulunmuştur. Belirlenen şartlar altında uygulanan yöntemin güvenilirliği, tekrarlanılabilirliği ve kesinliği yüksektir.

Anahtar Sözcükler: Gümüş Nanopartikül, Grafen Oksit, MoS₂, Hidrotermal Yöntem, Elektrokimyasal Analiz

Determination of Silver Nanoparticle By ASV Method Using Hydrothermally MoS₂ Modified PGE

Abstract

The use of silver nanoparticles, which has superior properties such as medical biocompatibility, low toxicity, superior electrical conductivity, and high electrocatalytic activity, in diagnostic and imaging techniques is very important. In this study, an electrode material based on graphene oxide and MoS₂ was developed for the electrochemical determination of silver nanoparticles. MoS₂, which was recently discovered to work as perfect 2D materials, was synthesized by hydrothermal method and coated on the surface of graphene oxide modified pencil graphite electrode (PGE). While a hydrothermal MoS₂ electrode is used as the working electrode in the electrochemical determination of AgNPs, a new approach has been brought to sensor applications in fast disposable platforms by using graphene oxide modified PGE electrodes as reference and counter electrodes in the 3 electrode system. It was determined by anodic stripping voltammetry (ASV) that this new generation MoS₂ electrode was sensitive to silver nanoparticle (AgNP). The measured anodic response to AgNP ions was enhanced by the pre-deposition process and it was observed that the signal increased 10 times under the most suitable environment condition. It is an innovative study that proposes to improve the electrode performance of the designed electrode with the help of graphene oxide and MoS₂. Unlike other coating methods, the hydrothermal synthesis of PGE with MoS₂ provided a significant improvement in the lower limit of detection of the electrode developed for biosensor applications. It has been determined that the sensitivity of AgNP with the hydrothermal MoS₂ electrode can carry out high sensitivity AgNP determination by moving the sensitivity from nanoampere levels to microampere levels against the conditioned PGE electrode and graphene oxide immersion electrode. After the sensitivity studies, the validation

of the relevant method was studied due to the high sensitivity of the anodic stripping method. A linear operating range of 16-75 pM was determined for the anodic stripping voltammetry. The LOD level was determined at 9.43 pM for the specified working ranges. The LOQ value was found to be 31.45 pM. The reliability, reproducibility and precision of the method applied under the specified conditions are high.

Keyword: Silver Nanoparticles, Graphene Oxide, MoS₂, Hydrothermal Method, Electrochemical Analysis

Aileme

Teşekkür

Tez çalışmamda rehberlik yapan, bilgi birikimini esirgemeyen danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Aziz KOLKIRAN'a teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans eğitim sürem boyunca deneyimlerini, yardımlarını ve bilgi birikimini esirgemeyen, çalışmaların tamamlanabilmesi adına gerekli maddi ve manevi tüm desteği veren değerli hocam Dr. Melike KARAKAYA'ya derin şükran duyduğumu belirtmek isterim. Tez çalışmalarımda yapıcı fikirleri ve sürekli destekleri için Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a araştırma boyunca bilgi deneyimlerinden yararlandığım için teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarım sürecinde TÜBİTAK-BİDEB'e sağladığı "2210-D Sanayiye Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı" finansal destek sağladığı için TÜBİTAK-BİDEB'e teşekkür ediyorum.

Sanayiye yönelik TÜBİTAK desteği ile yaptığım çalışmada cihaz, sarf ve kimyasal malzeme temini ve çalışma ortamı için yaptığı sanayi ortaklığı sponsorluğu için BioNanoGen Teknoloji Geliştirme Sanayi ve Ticaret A.Ş.'e teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisans yaparken çalışma imkanı bulduğum BioNanoGen A.Ş Ar-Ge laboratuvarında gerçekleştirilen TÜBİTAK destekli COVID-19 kit geliştirme projesinde yer alarak bana deneyim imkanı sağladıkları içinde teşekkürü borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarımın süresince ortak çalışmalarda bulunduğum Erkan YILDIRIM'a teşekkür ediyorum.

Beni bu yaşa getiren eğitimim için her türlü fedakarlığı yapmaktan geri durmayan değerli anneme, babama, abime ve özellikle halama verdikleri her türlü destek için çok teşekkür ederim.

İçindekiler

Yazarlık Beyanı.....	ii
Öz.....	iii
Abstract.....	v
Teşekkür.....	vii
Şekiller Listesi.....	xii
Tablolar Listesi.....	xv
Kısaltmalar Listesi.....	xvi
Semboller Listesi.....	xviii
1 Giriş.....	1
1.1 Molibden Sülfür.....	4
1.1.1 MoS ₂ Kristal Yapısı.....	4
1.1.2 MoS ₂ Elektronik Özellikleri.....	5
1.1.3 MoS ₂ Sentezleme Yöntemleri.....	6
1.1.3.1 Mekanik Eksfoliasyon.....	7
1.1.3.2 Sıvı Eksfoliasyon.....	8
1.1.3.3 Kimyasal Buhar Biriktirme.....	9
1.1.3.4 Hidrotermal Sentez.....	10
1.2 Elektrokimya.....	11
1.2.1 Elektroanalitik Yöntemler.....	11
1.2.2 Voltametri ve Esasları.....	13
1.2.3 Voltametrde Uyarma Sinyalleri.....	13
1.2.3.1 Dönüşümlü (üçgen) Voltametri (CV).....	14

1.2.3.2	Diferansiyel Puls Voltametri (DPV).....	15
1.2.3.3	Sıyırma Voltametri (SV).....	16
1.2.4	Voltametik Sistemlerde Kullanılan Elektrotlar.....	18
1.3	Yüzey Analiz Teknikleri.....	19
1.3.1	FTIR (Fourier Dönüşümlü Kıızılötesi Spektrumu).....	19
1.3.2	XRD (X Işını Kırınımı).....	19
1.3.3	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	20
2	Literatür Araştırması.....	21
3	Materyal ve Yöntem.....	27
3.1	Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	27
3.2	Kullanılan Cihazlar.....	28
3.3	Kullanılan Çözeltiler ve Elektrotların Hazırlanışı.....	33
3.3.1	Asetat Tamponunun Hazırlanması.....	33
3.3.2	Borik Asitin Hazırlanması.....	34
3.3.3	Sodyum Klorürün Hazırlanması.....	35
3.3.4	Potasyum Permanganat (KMnO ₄) Hazırlanması.....	35
3.3.5	Grafit Elektrotun Temizlenme Aşaması.....	36
3.3.6	Grafit Elektrotun Şartlandırılması.....	36
3.3.7	Grafen Oksit (GO) Hazırlanması.....	37
3.3.8	Grafen Oksit Modifiye Elektrotun Hazırlanması.....	38
3.3.9	MoS ₂ Kaynağı Kullanılacak Malzemenin Hazırlanması.....	38
3.3.9.1	MoS ₂ 'nin PGE Yüzeyine Tohumlama Aşaması.....	38
3.3.9.2	Hidrotermal Reaktöre Yerleştirilecek Olan Çözeltinin Hazırlanması.....	39
3.3.9.3	MoS ₂ Hidrotermal Yöntemle Elektrot Yüzeyine Biriktirilmesi.....	40
3.3.10	Gümüş Nanopartikül Konsantrasyonu.....	40
3.4	Elektrokimyasal Deneylerin ve Ölçümlerin Yapılışı.....	41

4	Deneyisel Bulgular ve Tartışma.....	43
4.1	PGE Elektrotların FTIR Görüntüleri.....	43
4.2	PGE Elektrotlarının SEM Görüntüleri.....	44
4.3	PGE Elektrotların XRD Görüntüleri.....	47
4.4	PGE Elektrotların Fiziksel Görüntüsü.....	49
4.5	Hidrotermal Yöntemle Modifiye Edilen Elektrotlarla Elektrokimyasal Çalışmalar.....	50
4.5.1	Tarama Hızının Etkisi.....	50
4.5.2	Tarama Potansiyel Aralığı Etkisi.....	51
4.5.3	Biriktirme Süresi Etkisi.....	54
4.6	Elektrokimyasal Çalışmalar ile AgNP Tayini.....	56
4.6.1	Şartlandırılmış PGE için AgNP Tayini.....	56
4.6.2	Daldırılmış Grafen Oksit PGE için AgNP Tayini.....	58
4.6.3	Hidrotermal MoS ₂ PGE için AgNP Tayini.....	60
4.7	Elektrokimyasal Çalışmanın Validasyonu.....	63
4.7.1	Tekrarlanabilirlik.....	63
4.7.2	Seçicilik.....	64
4.7.3	Duyarlılık.....	65
4.7.4	Gözlenebilme Sınırı.....	65
4.7.5	Tayin Sınırı.....	66
5	Sonuçlar.....	67
	Kaynaklar.....	70
	Özgeçmiş.....	75

Şekiller Listesi

Şekil 1.1	TMDC'lerin periyodik tabloda gösterimi. Tabloda M ile gösterilen pembe renk ile tam ve yarım boyanmış elementler geçiş metalleri, X ile gösterilen sarı renk elementler kalkojenleri temsil etmektedir.....	2
Şekil 1.2	Katmanlı MoS ₂ kristal yapısının şeması.....	4
Şekil 1.3	Yapısal olarak politip şekilleri.....	5
Şekil 1.4	MoS ₂ 'ün mekanik eksfoliasyon tekniği ile oluşturma diyagramı.....	8
Şekil 1.5	Sıvı eksfoliasyon yöntemi (a) Katmanlar arası iyon ekleme (interkalasyon), (b) iyonları değiştirme, (c) ultrasonik banyoda birbirinden ayırma.....	9
Şekil 1.6	Kimyasal buhar biriktirme ile tek tabakalı MoS ₂ büyütülmesi.....	10
Şekil 1.7	Hidrotermal sentez ile MoS ₂ büyütülmesi.....	11
Şekil 1.8	Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması.....	12
Şekil 1.9	Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri.....	14
Şekil 1.10	Dönüşümlü voltametri de tarama ve akım eğrisi.....	14
Şekil 1.11	(a) DPV'de kullanılan uyarma sinyali, (b) Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen akım-potansiyel grafiği.....	16
Şekil 1.12	Sıyırma yöntemlerinde potansiyel-zaman profili.....	18
Şekil 1.13	Voltametrik yöntemlerde hücre (a) Karbon pasta elektrot(CPE), (b) Perde baskılı karbon (grafit) elektrot (SPCE), (c) Kalem grafit elektrot(PGE).....	19
Şekil 3.1	Potansiyostat cihazı.....	28
Şekil 3.2	Elektrokimyasal çalışmalarda elektrot standı.....	29
Şekil 3.3	Hassas terazi.....	29
Şekil 3.4	Ultra saf su cihazı.....	29
Şekil 3.5	Ultrasonik banyo.....	30
Şekil 3.6	Etüv.....	30

Şekil 3.7	Mikropipet.....	31
Şekil 3.8	Isıticılı manyetik karıştırıcı.....	31
Şekil 3.9	Hidrotermal reaktör.....	31
Şekil 3.10	FTIR analiz cihazı.....	32
Şekil 3.11	X ışını kırınım (XRD) cihazı.....	32
Şekil 3.12	Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	33
Şekil 3.13	Grafitelektrotun bazik suda bekletilmesi.....	36
Şekil 3.14	Grafitelektrotun grafen oksit (daldırma) ile modifiye edilmesi.....	37
Şekil 3.15	Grafitelektrotun reaktöre yerleştirilmeden önceki hali.....	38
Şekil 4.1	İşlem görmemiş grafit elektrot için FTIR spektrumu.....	43
Şekil 4.2	Hidrotermal MoS ₂ ile hazırlanan elektrot için FTIR spektrumu.....	44
Şekil 4.3	İşlem görmemiş grafit elektrot SEM görüntüsü.....	45
Şekil 4.4	Şartlandırılmış grafit elektrot SEM görüntüsü.....	45
Şekil 4.5	Grafen oksit (daldırma) modifiye elektrot SEM görüntüsü.....	46
Şekil 4.6	Hidrotermal MoS ₂ ile hazırlanan elektrot SEM görüntüsü.....	46
Şekil 4.7	İşlem görmemiş grafit elektrot için XRD spektrumu.....	47
Şekil 4.8	Şartlandırılmış grafit elektrot için XRD spektrumu.....	48
Şekil 4.9	Grafen oksit (daldırma) modifiye elektrot için XRD spektrumu.....	48
Şekil 4.10	Hidrotermal MoS ₂ ile hazırlanan elektrot için XRD spektrumu.....	49
Şekil 4.11	PGE Elektrotların kaplama görüntüleri a) Şartlandırılmış grafit elektrot b) Grafen oksit (daldırma) modifiye elektrot c) Hidrotermal MoS ₂ modifiye elektrot.....	50
Şekil 4.12	Hidrotermal MoS ₂ modifiye elektrotta 0.5V, 0.1V, 0.05V ve 0.025V tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	51
Şekil 4.13	Hidrotermal MoS ₂ modifiye elektrotta (-0.8 V, +0.8 V) potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltagramlar.....	52
Şekil 4.14	Hidrotermal MoS ₂ modifiye elektrotta (-0.3V, +0.4V) ve (-0.4V, +0.4) potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	53
Şekil 4.15	Hidrotermal MoS ₂ modifiye elektrotta (-0.3V, +0.4V) ve (-0.4V, +0.4) potansiyel aralığında alınan kalibrasyon grafiği.....	54

Şekil 4.16	Zaman optimizasyonu tepe akım sonuçları.....	55
Şekil 4.17	Biriktirme süresi ile değişim grafiği.....	55
Şekil 4.18	Şartlandırılmış PGE AgNP konsantrasyon miktarı.....	57
Şekil 4.19	Şartlandırılmış PGE ASV’de alınan AgNP tayini.....	58
Şekil 4.20	Grafen oksit (daldırma) modifiye AgNP konsantrasyonu.....	59
Şekil 4.21	Grafen oksit (daldırma) modifiye ASV’de alınan AgNP tayini.....	60
Şekil 4.22	Hidrotermal MoS ₂ için AgNP konsantrasyon miktarı.....	61
Şekil 4.23	Hidrotermal MoS ₂ modifiye ASV’de alınan AgNP tayini.....	62
Şekil 4.24	Hidrotermal MoS ₂ için AgNP için aynı gün içinde alınan voltamogramlar.....	64
Şekil 4.25	Hidrotermal yöntemle MoS ₂ modifiye edilmiş elektrotta, destek elektrolit çözeltisinde AgNP eklendiği ve eklenmediği durumda alınan voltamogram.....	65

Tablolar Listesi

Tablo 1.1	MoX ₂ bileşiminin bant yapısı.....	6
Tablo 3.1	Kullanılan kimyasal maddeler.....	27
Tablo 4.1	Hidrotermal MoS ₂ PGE -0.3V ila +0.4V'de AgNP için voltaj değerleri.....	53
Tablo 4.2	Hidrotermal MoS ₂ PGE -0.4V ila +0.4V'de AgNP için voltaj değerleri.....	53
Tablo 4.3	Ön koşullandırma pik akımı.....	55
Tablo 4.4	Şartlandırılmış PGE'de AgNP için voltaj değerleri.....	57
Tablo 4.5	Daldırılmış grafen oksit PGE'de AgNP için voltaj değerleri.....	59
Tablo 4.6	Hidrotermal MoS ₂ PGE'de AgNP için voltaj değerleri.....	61
Tablo 4.7	Hidrotermal MoS ₂ için tekrarlanabilirlik verileri.....	63

Kısaltmalar Listesi

0D	Sıfır Boyutlu
2D	İki Boyutlu
AdSV	Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
AgNP	Gümüş Nanopartikül
ASV	Anodik Sıyırma Voltametrisi
BSS	Bağıl Standart Sapma
CV	Dönüşümlü Voltametri
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
CKE	Camsı Karbon Elektrot
CPE	Karbon Pasta Elektrot
DCE	Damlayan Civa Elektrot
DMF	N,N-dimetilformamid
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu
GO	Grafen Oksit
Gr	Grafen
IR	Kızılötesi Işın
KSV	Katodik Sıyırma Voltametrisi
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LSV	Doğrusal Taramalı Voltametri
MoS ₂	Molibden Sülfür

MoO ₃	Molibden Trioksit
PGE	Kalem Grafit Elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPCE	Perde Baskılı Karbon Elektrot
SV	Sıyırma Voltametrisi
TMDC	İki Boyutlu Geçiş Metal Dikalkojenleri
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
XRD	X Işını Kırınımı Spektroskopisi

Semboller Listesi

A	Elektrot yüzey alanı [cm^2]
Å	Angström
C	Ana çözeltideki elektroaktif maddenin analitik derişimi [mol/cm^3]
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
d	Atomlar arası uzaklık
D	Difüzyon kat sayısı [cm^2/s]
E	Uygulanan potansiyel
e^-	Elektron
E_p^k	Katodik pik potansiyeli [V]
E_p^a	Anodik pik potansiyeli [V]
eV	Elektron Volt
F	Faraday sabiti [$96485 \text{ C}/\text{mol } e^-$]
i_p	Pik akımı [A]
i_p^a	Anodik pik akımı [A]
i_p^k	Katodik pik akımı [A]
mg	miligram
n	Dalga boyu sayısı
n	Aktarılan elektron sayısı
nm	Nanometre
t	Zaman [s]
ΔI_{PULS}	Puls voltametrisinde puls öncesi ve puls sonrası ölçülen akımların farkı [A]
μm	Mikrometre
μL	Mikrolitre

π	Pi sayısı
γ	Gama ışını
λ	Saçılan X ışını dalga boyu

Bölüm 1

Giriş

MoS₂, WS₂, MoSe₂ gibi iki boyutlu (2D) nanomalzemelerin yeni bir sınıfı olan geçiş metali dikalkojenürleri (TMDC'ler), geniş bir alanda yararlı özelliklerine sahip olmasıyla birlikte son zamanlarda biyomedikal uygulamalarında kullanımı artmıştır. Yüksek elektron hareketliliği, iyonik iletkenlik, aktif bölgeler ve katmana bağlı bant boşluğu nedeniyle, bir geçiş metali dikalkojenürlerinden (TMD'ler) olan Molibden Sülfür (MoS₂), elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesi için ilgi çekici bir 2D nanomateryal olduğu bulunmuştur [1]. Hızlı elektron transfer özellikleri, geniş yüzey alanı, termal iletkenlik, çok düşük yük taşıma direncine sahip olması nedeniyle yeni nesil elektrokimyasal sensörlerin üretiminde MoS₂ kullanılmaya başlanmıştır. MoS₂'ün idrar, glikoz, kan ve DNA gibi birçok organik moleküle karşı güçlü elektrokatalitik aktiviteye sahiptir. Elektrokimyasal sensör uygulamalarında elektrotların kimyasal olarak modifiye edilmesinin, bu moleküllerin tayininde önemli performans artışlarına neden olduğu ortaya konmuştur. Geçiş metal dikalkojenürlerinden olan MoS₂ elektrik, mekanik, termal, elektronik ve optik gibi birçok alanda uygulama bulmuşlardır. Bunlardan bazıları; transistörler, nanoelektronikte, hidrojen evrim reaksiyonları, katalizörlerde, yağlayıcılarda, güneş pilleri gibi alanlarda kullanılmaktadır [2]. Geçiş metal dikalkojenler MX₂ bileşiğine sahip bir malzeme grubudur. Burada bulunan M, elementlerin periyodik tablosunda B bloğunda bulunan elementlerden IV. Grupta bulunan elementlerden Ti, Zr ve Hf, V. Grupta bulunan elementlerden V, Nb ya da Ta, VI. Grupta bulunan elementlerden Mo, W, vb. elementi temsil etmektedir. X atomu ise bir kalkojeni temsil etmektedir (S, Se veya Te). Elementlerin periyodik tablosunda geçiş metal dikalkojenlerin gösterimine ilişkin görsel Şekil 1.1'de gösterilmiştir [3].

ELEMENTLERİN PERİYODİK TABLOSU

1	ELEMENTLERİN PERİYODİK TABLOSU																18																											
1	H																	2	He																									
3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																			
11	Na	12	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																			
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr									
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe									
55	Cs	56	Ba	57-71	Lanthanides										72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89-103	Actinides										104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og
57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu															
89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr															

Şekil 1.1: TMDC'lerin periyodik tabloda gösterimi. Tabloda M ile gösterilen pembe renk ile tam ve yarım boyanmış elementler geçiş metalleri, X ile gösterilen sarı renk elementler kalkojenleri temsil etmektedir

2007 senesinde sentezi gerçekleşen ve bulk olarak farklı özellikler sergileyen iki boyutlu yapısı sayesinde birçok çalışmaya yön veren grafen literatüre kazandırılmıştır. Grafen, yapısındaki sp^2 -ye bağlı karbon moleküllerinin birbiri ile bağ yapması sonucunda karbon allotropları içinde düzlemsel yapıya sahip bir bileşiktir [4]. Grafen şahane bir malzeme olarak literatürde yer alsa da yasak bant boşluğunun sıfır olması bazı elektronik denemelerde grafen ile çalışılmasını kısıtlamıştır. İki boyutlu malzemeler üzerinde daha çok çalışma yapılarak katmanlar arası geçişin daha kolay olduğu birbirinden ilginç optik ve elektriksel nitelikler sunan çalışmalarda yoğun ilgi odağı haline gelmiştir. Grafenin getirmiş olduğu üstün başarı ile iki boyutlu malzemelerde farklı bir bakış açısı getirmiştir. Grafen ve MoS_2 gibi malzemelerle elektrotların elektrokatalitik özelliklerin geliştirilmesiyle günümüzde biyolojik moleküllerin tayininde önem kazanan nano malzemelerin kullanılması yönünde çalışmalar oldukça önem arz etmektedir.

Biyouyumluluk, düşük toksisite, üstün elektriksel iletkenlik, yüksek elektrokatalitik aktivite gibi özel özellikleri nedeniyle sıfır boyutlu (0D) nanopartiküller olarak gümüş nanopartiküller ($AgNP$ 'ler) büyük ilgi gösterilmiştir [5]. Gümüş nanopartiküllerin

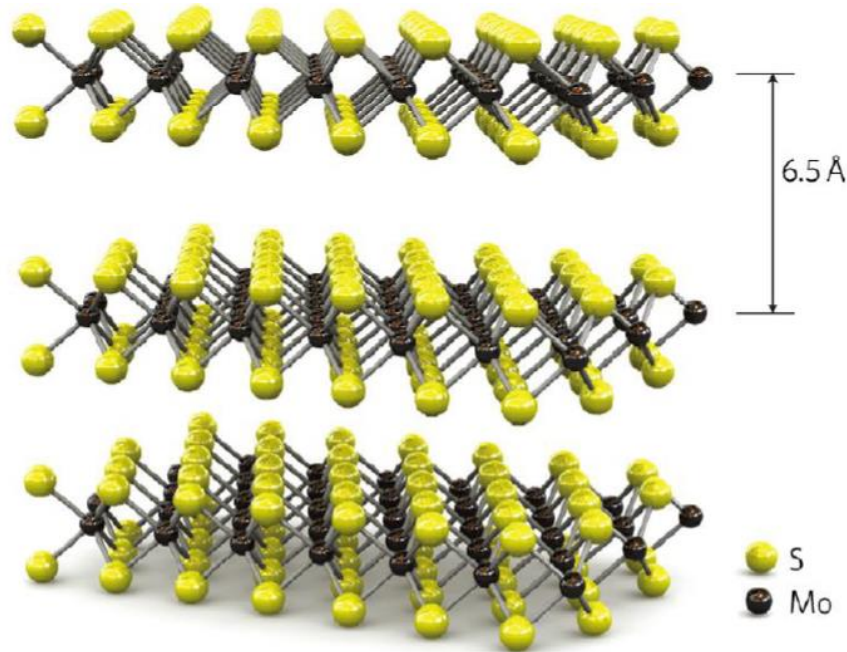
sahip olduğu bu özellikler sayesinde tanı ve görüntüleme tekniklerinde araştırmacıların ilgi odağı haline gelmektedir. Yüzey modifikasyon olayında gümüş nanopartiküllerin indirgenmesi veya yüzeye birikimiyle ultra hassas sensörlerin meydana getirilmesi mümkündür [6]. Gümüş, önemli bir değerli metal olarak, farklı fizikokimyasal özellikleri ve nispeten düşük toksisitesi nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Son yıllarda hem gümüş hem de nanomalzemelerin özelliklerini birleştiren gümüş nanopartiküller, çeşitli alanlarda üssel olarak artan üretim göstermektedir. Örneğın boyutlarına ve şekillerine bağlı olarak optik, elektriksel ve manyetik özelliklerinden dolayı uygulama alanları olarak biyomedikalde, sağlık endüstrisinde, antibakteriyal maddeler olarak, tekstil kaplamalarında, sensörlerde, kompozit fiberlerde, elektrokimyasal analizlerde ve elektronik bileşenlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [7]. Ayrıca AgNP'ler elektronik iletkenlikleri ve elektroaktiviteleri sayesinde biyoalgılama analizleri için de kullanılmaktadır. Katalik özellikleri nedeniyle hibridizasyon olayının amplifikasyonu için DNA hibridizasyon algılamasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Hastalıkların tanısında da tek zincirli DNA'lar ile hibridizasyon sonrası biyolojik örneklerde spesifik nükleik asit tayinin yapılmasında da kullanılmaktadır [8]. Birçok alanda bu tarz özelliklerinden dolayı gümüş tayini yapılan çalışmalara dayanarak aslında oldukça önemli bir malzeme olduğunu kanıtlamıştır.

Bu çalışmada, tıbbi uygulamalarda ve biyosensör yaklaşımlarında oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan gümüş nanopartikülün elektrokimyasal tayini için grafen oksit ve MoS₂ esaslı bir elektrot malzemesi geliştirilmiştir. Anodik sıyırma voltametri yöntemi ile hidrotermal yöntemle modifiye edilen kalem grafit elektroduyla AgNP tayini yapılmıştır. AgNP'nin verdiği anodik yanıtla karşı biriktirme için en uygun ortam şartları belirlenmiştir. AgNP'nin elektrokimyasal tayini için üçlü elektrot sistemi kullanılarak ASV uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Dizayn edilen elektrotun grafen oksit ve MoS₂ yardımıyla elektrot performansının iyileştirilmesini öneren yenilikçi bir çalışma olmuştur.

1.1 Molibden Sülfür

1.1.1 MoS₂ Kristal Yapısı

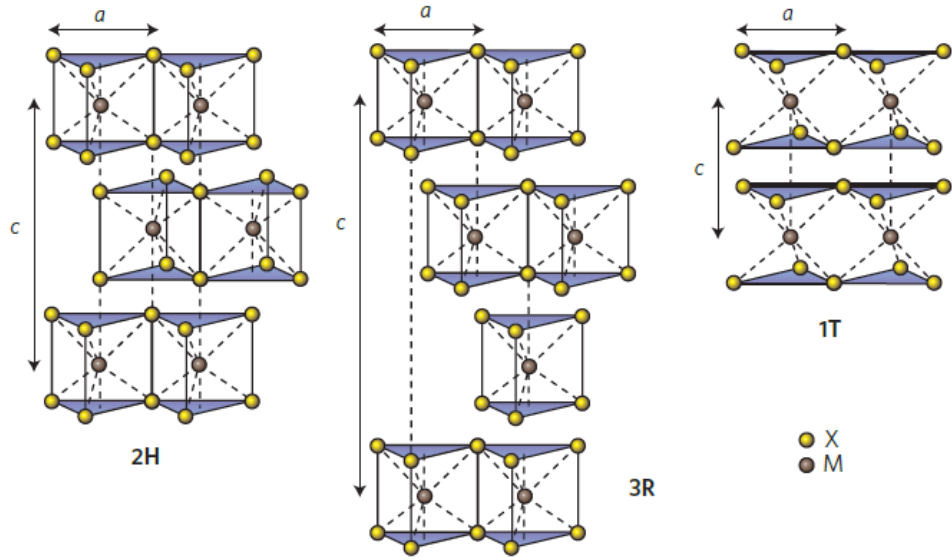
İki boyutlu (2D) nanomalzemeleer sınıfından olan molibden sülfür, çok çeşitli özelliklere sahip olan geçiş metali dikalkojenürlerdendir. Bu geçiş metalleri genellikle +4 oksidasyon değerliliğine sahiptir ve Şekil 1.2’de gösterildiği gibi iki kalkojen atomu ile kovalent bağ yaparak bağlanır. S-Mo-S katmanları arasında metal atomu yoktur ve zayıf Van der Waals bağları (S~S) ile bir arada tutar. MoS₂ bu bağlamda hegzagonal kafes yapısına sahiptir [9]. Van der Waals etkileşimleri, iki boyutlu geçiş metal dikalkojenürlerin istifleme dizisi ve atomların oluşturduğu koordinasyonuna göre farklı politiplerde kristalin oluşmasını sağlar.



Şekil 1.2: Katmanlı MoS₂ kristal yapısının şeması

Şekil 1.3’de gösterildiği gibi yapısal olarak MoS₂’ün 2H, 1T ve 3R olmak üzere üç polimorfu vardır. Buradaki fazlar kristalografik birim hücredeki sayısını ve simetri tipini belirtir. T dörtgen oktahedral, H altıgen trigonal prizmatik ve R eşkenar dörtgen trigonal prizmatik grubunu temsil eder. 1T formu metalik davranış gösterirken 2H ve

3R formları yarı iletken davranış sergiler. 2H fazı MoS₂ sistemindeki en kararlı fazdır [10]. 2H fazında MoS₂ doğada ana yapıya sahipken, 3R fazı MoS₂ yüksek basınç ve sıcaklıkla meydana gelmektedir. 1T MoS₂, hafif tavlama koşullarında (98°C) 2H MoS₂'ye geri gevşeyen yarı kararlı bir fazdır [11]. Geçiş metal dikalkojenürlerinden olan MoS₂ elektrik, mekanik, termal, elektronik ve optik gibi birçok alanda uygulama bulmuşlardır. Bunlardan bazıları; transistörler, nanoelektronikte, hidrojen çevrim reaksiyonları, katalizörlerde, yağlayıcılarda, güneş pilleri gibi alanlarda kullanılmaktadır [2].



Şekil 1.3: Yapısal olarak politip şekilleri

1.1.2 MoS₂ Elektronik Özellikleri

MoS₂ ve grafen gibi iki boyutlu malzemelerin çeşitli spektroskopik cihazlar ile incelendiğinde genel özelliklerinin birbirine çok benzer bant yapılarından oluştuğu tespit etmişlerdir. Molibden sülfürün geniş absorpsiyon spektrumu, yüksek taşıyıcı hareketliliği ve iyi yanıt verme süresi nedeniyle optoelektronik uygulamalarda ilgi çekmiştir. Ayrıca katman sayısı ve mühendislik kusurlarını kontrol ederek elektriksel ve optik özelliklerini ayarlama imkanı sunar [12]. Deneysel ve teorik çalışmalara göre MoS₂ bulk 2H formu ~1.2eV yasak bant boşluklu ve yarı iletkendir. Öte yandan

MoS₂'nin 1T fazı, 2H fazının iletkenliğinde 107 kat daha yüksek metalik özellik gösterir. 2H ve 1T fazlarında bu tür farklı elektronik davranış sergilemesinin nedeni Mo atomlarının koordinasyonlarındaki farklılıktan kaynaklanır. MoS₂'de katman sayısı azaldıkça dolaylı olarak yasaklı banttaki boşluk artar ve tek katman olarak direk olarak geçiş özelliğini gösterir. Tek katman MoS₂'ün yasak bant boşluğunun ~1.9eV'a sahip olduğu görülmüştür [13]. X bir kalkojen atomu olmak üzere aşağıdaki Tablo 1.1'de MoX₂ bileşiğinin elektronik yasak bant yapılarını göstermektedir [14].

Tablo1.1: MoX₂ bileşiğinin bant yapısı

Metal Atomu	Kalkojen Atomu(X)		
	S ₂	Se ₂	Te ₂
Mo	Tek katman:1.8 eV	Tek katman: 1.5 eV	Tek katman: 1.1 eV
	Bulk:1.2 eV	Bulk: 1.1 eV	Bulk: 1.0 eV

Tek katman MoS₂'nin yasak bant boşluğu dış etmenlere karşı çok hassastır. Grafen ile kıyaslama yapıldığında tek katman yapısına sahip olan MoS₂'deki bant boşluğunu değiştirmenin daha kolay olduğu görülmüştür [15].

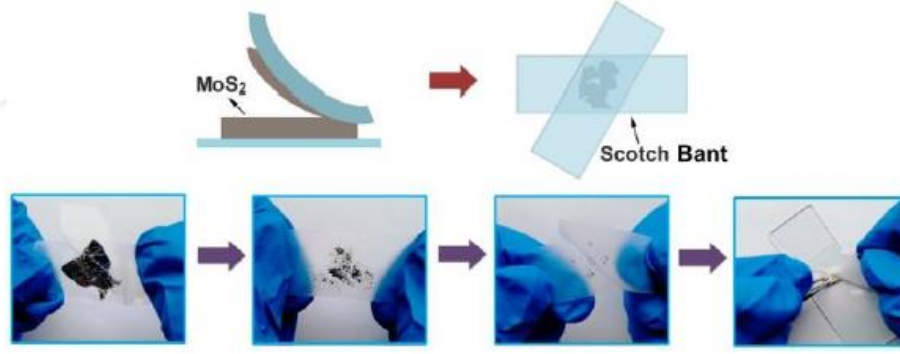
1.1.3 MoS₂ Sentezleme Yöntemleri

Farklı teknikler ile MoS₂ nanotabakaları, katmanlar arası Van der Waals nedeniyle fiziksel veya kimyasal olarak sentezlenebilir. Aşağıdan yukarıya sentezlenme yöntemleri; kimyasal buhar biriktirme (CVD), hidrotermal yöntemleri yer alır. Yukarıdan aşağı sentezleme yöntemleri; mekanik eksfoliasyonla, sıvı eksfoliasyonla, elektrokimyasal eksfoliasyon, mekanik eksfoliasyonla yapılan ilk çalışmalarda birkaç katman olacak şekilde MoS₂ mekanik olarak katmanları ayırarak hazırlanmıştır. Bu yöntemde elle ayrılması gerektiği için pratik olmamakla birlikte kontrolsüz boyutların varlığı substrat üzerinde görüldüğü tespit edilmiştir. Aynı zamanda bu teknik zaman alıcı ve verimli bir ürün elde edilmemesinden dolayı bu yöntemin en büyük dezavantajıdır. Sıvı eksfoliasyon tekniğinde katmanları birbirinden ayırabilmek için MoS₂ bir çözücü yardımıyla sonikasyon işlemi yapılarak tabakalar birbirinden etkili bir şekilde ayrılmıştır. Fakat bu yöntemde çözücünün zor buharlaşması dezavantajıdır.

Yavaş çözücü buharlaştırma esnasında agregasyon meydana getirebilmektedir. Elektrokimyasal eksfoliasyon tekniğinde lityum iyonlarının sandiviç misali entegre olmasıyla grafen yapısında MoS₂ oluşturmak için lityum iyonu anot yapılarak iki boyutlu nanomateryal yapılabilir. Bu teknikte katmanlar arasına giren fazla lityumun uzaklaştırılması gerekmektedir. Yöntemin dezavantajıdır [16]. MoS₂ katmanları oluşturmak için bir diğer yöntem kimyasal buhar biriktirme yöntemidir. Bu teknikte yüksek vakum ve yüksek derecede sıcaklık gerekmektedir. Bu yöntemle molibden ve kükürt reaktanları kullanılarak Mo tabakası ince bir film şeklinde meydana getirilerek yüksek sıcaklıkta S buharı ile tepkimeye sokulur. Kükürt için buharlaşma işleminin yavaş olması yöntemin dezavantajıdır [17]. Hidrotermal reaksiyon yönteminde maddeleri çözmek ve sulu çözeltilerden kristalize edilmesi işlemidir. Yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilen reaksiyonlardır. Bu ıslak kimyasal sentez iki boyutlu nanomateryallerin tabakalarında yüksek verim, kontrol edilebilir boyut ve düzgün kalınlıkta sentezlemektedir. Bununla birlikte reaksiyonlar kapalı bir hidrotermal reaktörün içinde meydana geldiği için büyüme mekanizması gözlemlemek zor olabiliyor [18].

1.1.3.1 Mekanik Eksfoliasyon

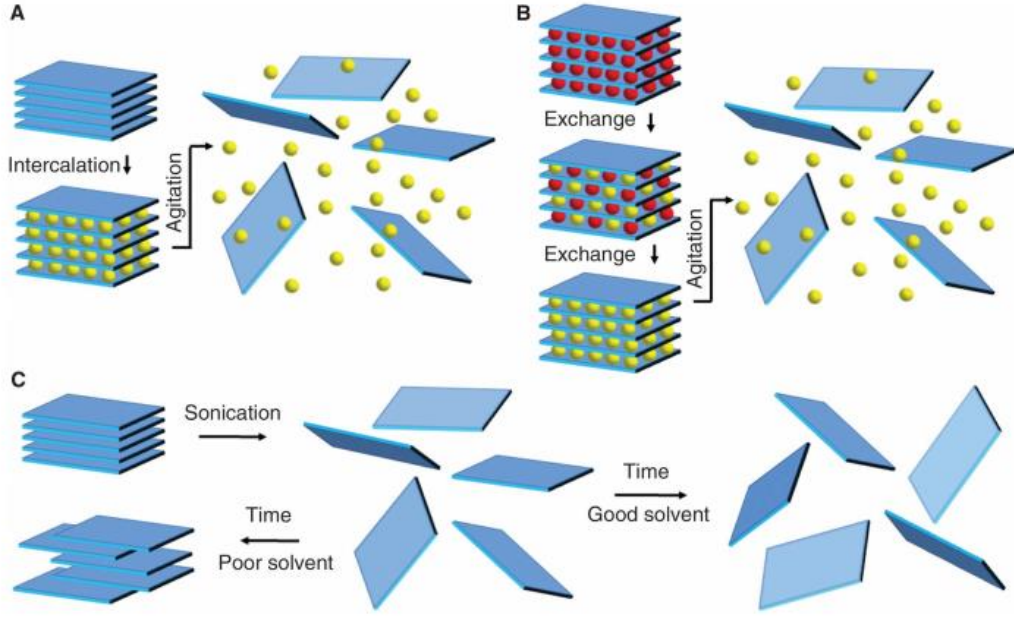
Bu işlemi basit bir şekilde anlatmak istenirse bulk bir malzeme yüzeyine yapışkan bant yapıştırılır. Yapışkan bant üzerindeki grafit malzemesi mikromekanik kuvvet uygulanarak birçok defa açılıp kapatılır. Bu teknik grafit yapısında zayıf Van Der Waals kuvvetlerinden ötürü grafitteki pek çok katmanın ayrıştırılmasına imkan sağlamaktadır [4]. Şekil 1.4'te Tek katmanlı MoS₂'ün pul pul ayrıştırma tekniği gösterilmektedir. Hızlı ve uygun işlem fakat endüstriyel alanda tek katmanlı ürünlerin üretimi için uygun bir teknik değildir. Bu teknikte homojenliğin sağlanamaması, düşük verim gibi dezavantajları bulunmaktadır.



Şekil 1.4: MoS₂'nin mekanik eksfoliasyon tekniği ile oluşturma diyagramı [19]

1.1.3.2 Sıvı Eksfoliasyon

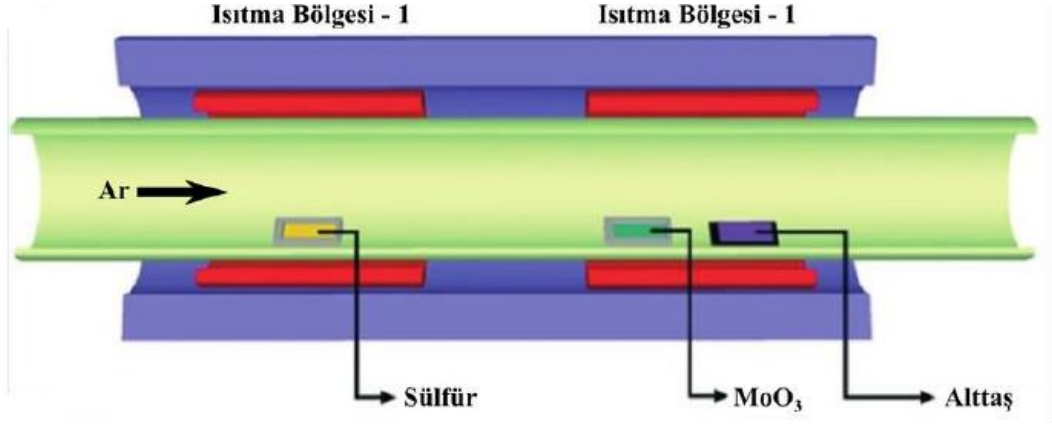
Bu yöntem mekanik eksfoliasyon yöntemine benzemekle birlikte birbirinden ayıran bazı teknikler mevcuttur. Sıvı faz eksfoliasyon tekniğinde katmanlar arası iyon ilave etme, iyonlar arasında değişim ve son olarak ultrasonik olarak birbirinden ayırma gibi gruplara ayrılır. Bu teknik iki önemli basamaktan oluşur. İlk basamak, katmanlar arasına iyonik ya da organik bileşiklerin girmesi ile MoS₂ için lityum gibi iyonlar girerek genişletilerek zayıflaması sağlanır. Diğer basamak araya giren bu iyonlar su, etanol, izopropil gibi çözücüler ile reaksiyona sokulur. Bu işlem tabakalar arası katmanları ayırır ve tek tabakanın meydana gelmesini sağlar. Bu teknikte prosedürün uzun sürmesi, araya Li gibi iyon ekleme sırasında kontrolün tam olarak sağlanamaması gibi olumsuz durumları vardır. Bütün bunlara ek olarak 2H fazından 1T-MoS₂ fazına dönüşmesine yol açabilir. Bu durum istenmeyen bir fazdır. Sıvı eksfoliasyon işlemine ek olarak tavlama basamağının yapılması gereklidir. Reaksiyon süresinin de uzamış olması dezavantajlarından biridir [20]. Şekil 1.5'te sıvı eksfoliasyon yöntemi gösterilmektedir.



Şekil 1.5: Sıvı eksfoliasyon yöntemi (a) Katmanlar arası iyon ekleme (interkalasyon), (b) iyonları değiştirme, (c) ultrasonik banyoda birbirinden ayırma [20]

1.1.3.3 Kimyasal Buhar Biriktirme

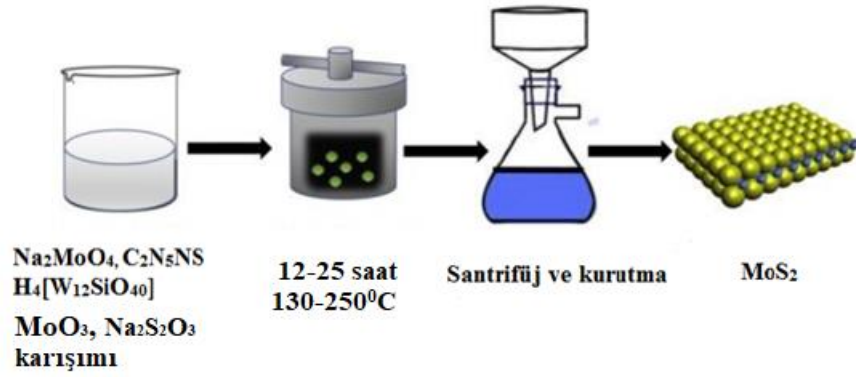
Bu teknikle aynı kalınlıkta tek tip iki boyutlu malzemelerin sentezini gerçekleştiren aşağıdan yukarı bir yöntemdir. Metalik ince bir molibden (Mo) tabakası buharlaşma yöntemi ile buharlaşması sağlanır. Sonraki adımda kükürt erime noktasının üzerinde bir ısı işlem uygulanarak Mo tabakasının üzerine kükürt buharları birbiri ile reaksiyona girmesi sağlanır. Bu teknik ile üç tabakadan daha fazla tabakaya sahip MoS₂ elde edilmiş olur. Bir diğer yöntem ise saf haldeki kükürt ve MoO₃ tozları kimyasal buhar biriktirme (CVD) sistemine yerleştirilir. İki malzemenin aynı anda buharlaşıp birbiri ile tepkimeye girebilmesi için farklı sıcaklık işlemleri uygulanır. Burada kükürt tozu yaklaşık olarak 150°C'ye MoO₃ tozu ise 650°C'ye ısıtılır. Bu iki bileşimin buharları bir araya gelerek alttaş üzerinde MoS₂ yapısını oluşturur [21]. Şekil 1.6'da detaylı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 1.6: Kimyasal buhar biriktirme ile tek tabakalı MoS₂ büyütülmesi [21]

1.1.3.4 Hidrotermal sentez

Hidrotermal sentez, minerallerin yüksek sıcaklıklarda ve yüksek basınç altında çözünürlüğe bağlı olarak tek kristallerin sentezlenme tekniği olarak tanımlanabilir. Kristal büyütme, hidrotermal reaktör bir diğer adıyla otoklav denilen çelik basınçlı kaptan oluşan teflon bir kapta gerçekleştirilir. Büyüme odasının zıt uçları arasında sıcaklık gradyanı korunur. Daha sıcak uçta besin maddesi çözülürken, daha soğuk uçta bir tohum kristali üzerinde birikerek istenen kristali büyütür. Hidrotermal yöntemin diğer kristal büyümesi türlerine göre avantajları arasında, erime noktasında stabil olmayan kristal fazlar yaratma yeteneği de yer alır. Ayrıca erime noktalarının yakınında yüksek buhar basıncına sahip malzemeler hidrotermal yöntemle büyütülebilir. Yöntem aynı zamanda bileşimlerin üzerinde kontrolü korurken, büyük kaliteli kristallerin büyümesi için de özellikle uygundur [22]. Maddeye yüksek sıcaklık ve basınç işlemleri uygulanarak organik ya da sulu solüsyondan kristalleşmesi olarak ifade edilir. Bu yöntemde MoS₂ nanoyapılarını oluşturmak için sodyum molibdat, tiyoasetamid, tiyoürea, molibdentrioksit, sodyumtiyosülfat gibi Mo ve S öncüsü kimyasallar kullanılarak çeşitli yayınlarda 12-24 saat arasında 130-200°C'de hidrotermal reaktörde tutulmuştur. Daha sonrasında santrifüj ve kurutma işlemlerine tutulmuştur. Burada temel amaç yüksek kaliteli büyük kristallerin sentezlenebilmesidir. İki boyutlu nano malzemelerin sentezi için ideal bir tekniktir [23]. Şekil 1.7'de bu teknik gösterilmiştir.



Şekil 1.7: Hidrotermal sentez ile MoS_2 büyütülmesi

1.2 Elektrokimya

Elektrokimya, maddenin elektriksel ve bu etkileşimden meydana gelen kimyasal dönüşümler arasındaki değişiklikleri inceleyen bilim dalıdır. Elektroanalitik yöntemler; elektrotlar, destek çözeltisi ve hedef analitin bulunduğu ortama elektriksel bir etki uygulanmasıyla akım, potansiyel ve yük gibi elektriksel dataların ölçülmesi tekniğine dayanır. Yani burada elektron transferi sonucunda yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri meydana gelir [24].

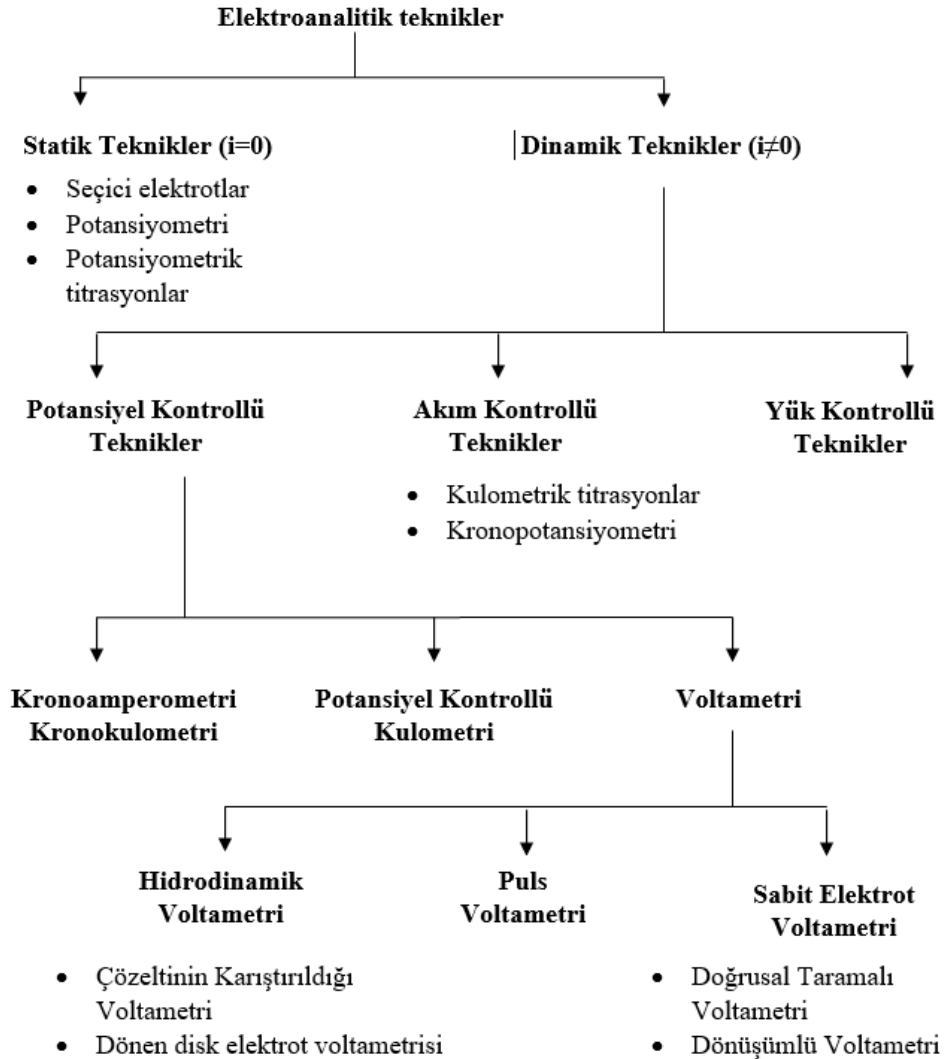
1.2.1 Elektroanalitik Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler en yaygın kullanılan tekniklerden bazıları; potansiyometri, voltametri, kondüktometri ve kulometridir. Elektroanalitik yöntemler ile birçok organik ve inorganik ürünlerin nitel ve nicel analizine imkan sağlar. Son yıllarda bu analitik teknikler yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Başlıca özellikleri şu şekildedir:

1. Elektrokimyasal analizler çoğu zaman bir element ya da molekülün yükseltgenme veya indirgenme basamağı o ürüne spesifikdir.
2. Elektroanalitik yöntemlerde numunelerin ön çalışma işlemleri oldukça kolaydır. Zaman alan bir ön işleme tabi tutulmaz.

3. Çok az miktarlarda örnek ile çalışma imkanı verir.
4. Elektroanalitik tekniklerde kullanılan diğer cihazlara göre ucuzdur.
5. Elektroanalitik teknikler ile düşük tayin limiti (LOD) ve kantitatif tayin limiti (LOQ) diğer tekniklere göre çok daha düşük seviyelerdedir.

Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması Şekil 1.8’de verilmiştir. Elektrokimyasal metotlar denge durumundan uzakta net akımın görüldüğü dinamik teknikler ve net akımın sıfır olduğu durumlardaki statik teknikler olmak üzere iki ana başlıkta sınıflandırılmaktadır.



Şekil 1.8: Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması

1.2.2 Voltametri ve Esasları

Voltametri, çalışma elektroduna durgun bir ortamda uygulanan potansiyelin elektrodun akım cevabına göre bilgi edinilmesini sağlayan elektrokimyasal tekniktir. Uygulanan gerilim sonucunda ölçülen akıma karşılık çizilen grafiğe voltamogram denir.

Voltametri tekniğinde genel olarak kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu daha da arttırabilmek adına yüzey alanları milimetre veya daha küçük mikroelektrotlardır. Bir elektrokimyasal hücrede iletken bir elektrolit çözeltisi içine daldırılmış iletken elektrotlar bulunur. Burada elektrolit/elektrot ara katmanlarında akım uygulanması veya potansiyel uygulanması sonucunda meydana gelen değişiklikler incelenir [25]. Elektroanalitik ölçümler sırasında referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında potansiyel bir fark oluşması neticesinde sinyal oluşur. Meydana gelen bu gerilim sayesinde yük ve akım değerleri ölçülmüş olur [26].

Tarihte voltametri, polarografi yöntemine dayanarak 1920 senesinin başında Çekoslovakyalı bir kimyager olan Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilmiştir. Polarografi tekniğinde diğer voltametrik yöntemlerden farklı olarak çalışma elektrodunu damlayan civa elektrodu (DCE) kullanılmasıdır [25].

1.2.3 Voltametri Uyarma Sinyalleri

Voltametri elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanması sonucunda akım yanıtları alınır. Voltametri tekniğinde 4 tip uyarma sinyali vardır:

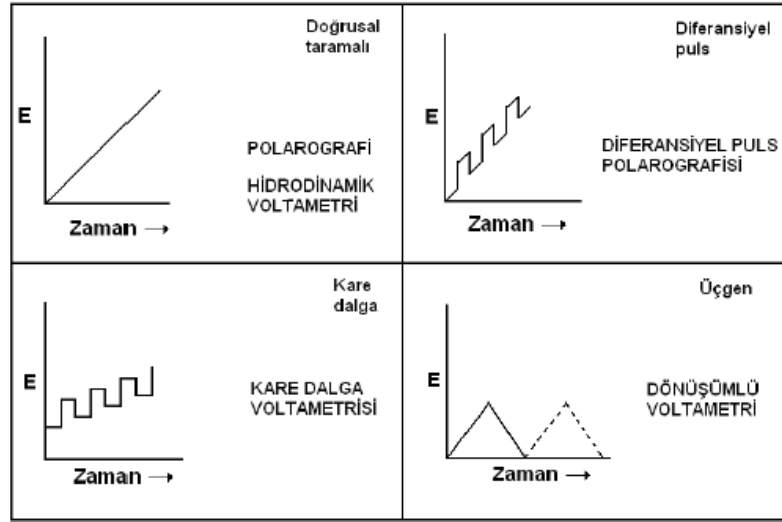
Doğrusal taramalı,

Kare dalga,

Diferansiyel puls,

Üçgen dalga.

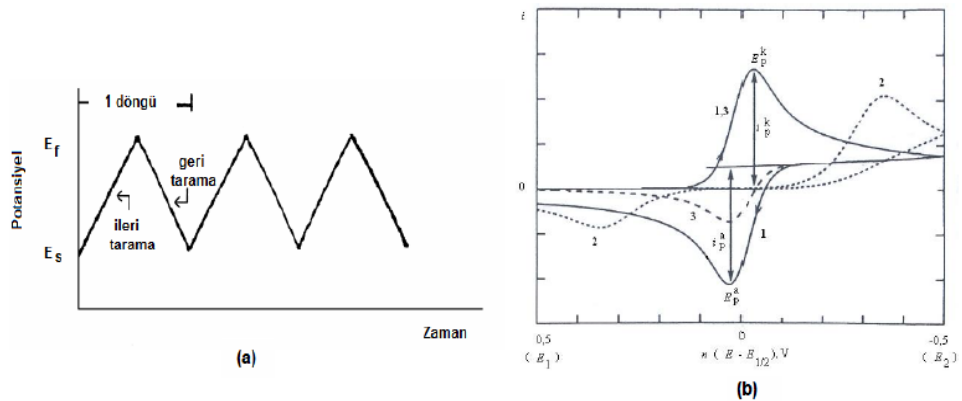
Bu yöntemler Şekil 1.9'da verilmiştir.



Şekil 1.9: Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

1.2.3.1 Dönüşümlü (üçgen) Voltametri (CV)

Bu yöntemle sürekli olarak değişen potansiyel değişimlerine karşı iki değer arasında üçgen şeklinde dalga elde edilir. Dönüşümlü voltametri üçlü elektrot ve durgun bir haldeki sistemle çalışılmaktadır. Burada potansiyel Şekil 1.10'da görüldüğü gibi E_1 değerinden E_2 'ye sabit bir hızla tarama yapıldıktan sonra E_2 'den E_1 'e taramanın tersi yönünde ilk potansiyel değerine ulaşır. Doğrusal bir şekilde tarama gerçekleşirken akım oluşur. Meydana gelen bu akımın, potansiyelin işlevi olarak kaydedilmesi sonucunda oluşan eğriler akım-potansiyel voltamogram şeklinde adlandırılır. Hızı, difüzyon hızı tayin eder [10].



Şekil 1.10: Dönüşümlü voltametri de tarama ve akım eğrisi

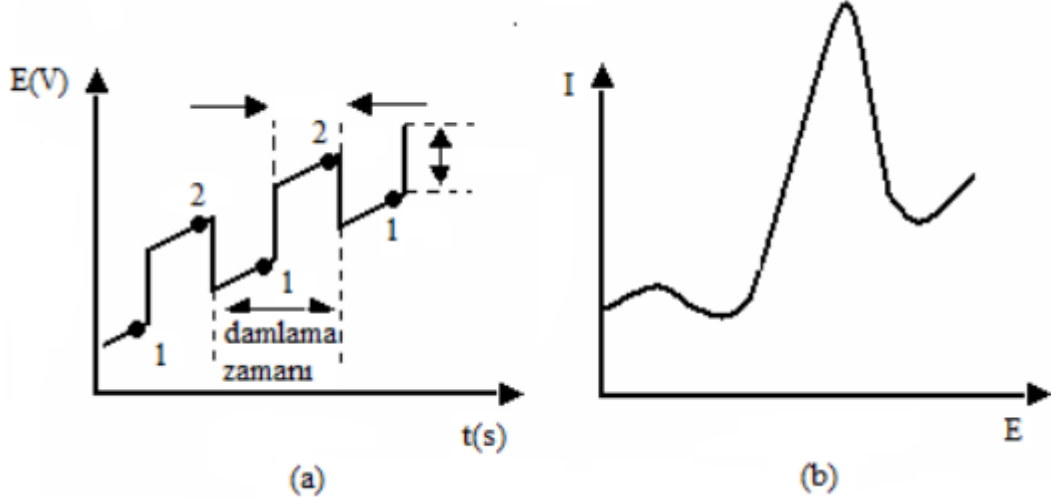
Şekil 1.10'da voltamogram örneği verilmiştir. Burada, $Yük + ne^- \rightarrow İnd$ tepkimesi için çözeltilerden geçen yükün bulunduğu dönüşümlü voltamogram örnekleri bulunmaktadır. Verilen bu örneklerde tersinmez, tersinir ve yarı tersinir elektron transfer reaksiyonlarına ait voltamogramlar görülmektedir. Potansiyel tarama, ileri yönde yapılırsa buna doğrusal taramalı voltametri (LSV) adı verilir. İleri yönde taramanın sonucunda E_2 potansiyeline vardıldıktan sonra ters yönden bir tarama uygulanırsa buna dönüşümlü voltametri denir. Bu taramada Yük'ün elektron alarak İnd'e indirgenmesi durumunda katodik bir pik meydana gelir. Aynı şekilde geriye doğru tarama yapıldığında anodik pik meydana gelir. Tersinir tepkimeler için anodik ve katodik pik akım değerlerinin büyüklükleri ($|i_p^k| = |i_p^a|$) birbirine eşittir ve katodik pik gerilimi (E_p^k) anodik pik geriliminden (E_p^a) $(58/n)$ mV kadar daha negatiftir. Bu pik gerilim farkı aktarılan elektronun sayısını tespit etmede kullanılır. Elektrot tersinirliği azalmaya başladıkça anodik ve katodik pikler arasındaki potansiyel fark artar ve daha geniş pik gözlenir [27].

1.2.3.2 Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)

1952 senesinde puls yöntemleri Jenkin ve Barker tarafından alınan voltametrik ölçümlerde tayin limitini çok daha fazla aşağılara çekmek maksadıyla önerildi. DPV'de kapasitif akımın düşük, faradayik akımın yüksek değerlerde olmasıyla meydana gelen bu iki akım arasındaki hassasiyet ve oran artırılmış ve tespit limitleri 10^{-8} M'a kadar düşmüştür. Diferansiyel puls voltametrisi ile organik ve organik olmayan türlerin çok az miktarların ölçülmesinde elverişli bir yöntemdir. DPV'de çalışma elektroduna sabit büyüklükteki pulsler (dE/dt), doğrusal bir potansiyel artışına göre ayarlanarak bir süre uygulanır. Akım, iki defa ölçülür. İlk ölçülen akım, tam puls başladığı andaki potansiyel bir artış meydana gelmeden yani puls uygulanmaya başlamadan önce ölçülür. Sonra ölçülen akım ise, uygulanmış olan pulsün bitmesine yakın bir alanda ölçülerek sinyal kaydedilir. Puls uygulanmadan önce ve puls uygulandıktan sonraki oluşan farka ΔI_{PULS} adı verilir. Kaydedilen bu iki akım arasındaki meydana fark, potansiyele göre grafiğe aktarılmasıyla DPV voltamogramı oluşmuş olur [24], [27], [28]. Şekil 1.11'de gösterilmiştir. Voltamogramlardaki pik akımlarının yüksekliği, Eş.1.1'de anlaşılacağı gibi ilgili olan hedef analitin yoğunluğuyla orantılıdır.

$$i_p = \frac{nFACD^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi t}} \left(\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right) \quad (1.1)$$

DPV’de en çok kullanılmakta olan elektroanalitik tekniklerden biridir. Bu teknik ile, analite bağlı olarak tayin sınırı 10^{-8} M’a kadar düşürebilmektedir.



Şekil 1.11: (a) DPV’de kullanılan uyarma sinyali (b) Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen akım-potansiyel grafiği

1.2.3.3 Sıyırma Voltametrisi (SV)

Sıyırma voltametrisi, elektrokimyasal yöntemler içinde duyarlılığı en yüksek olan tekniktir. Eser miktardaki türlerin analiz işlemleri tercih edilmesinin sebebi yüksek duyarlılık ve seçiciliğe sahip olmasından dolayıdır. Sıyırma voltametrisinde cihazların ucuz olması, ölçüm esnasında kolaylık sağlaması ve karışım analizlerine uygulanabilir olması nedeniyle analiz yapanların dikkatleri bu teknik üzerinde ilgileri artmaktadır. Endüstriyel numunelerinde analizlerine de uygun olması sebebiyle sıkça tercih edilmektedir. Voltametrik sıyırma yöntemleri sulu ya da susuz ortamlarda maddelerin çok az miktarlarında tayinini yapmada kullanılmaktadır. Nötron aktivasyonu, atomik absorpsiyon, kromatografik ve florometrik yöntemlerden yararlanarak sıyırma voltametrisinde az miktarlarda dahi örneklerin analizinde başvurulan yöntemler arasındadır. Bu tekniklerden madde analizlerinde en sık atomik absorpsiyon ve sıyırma

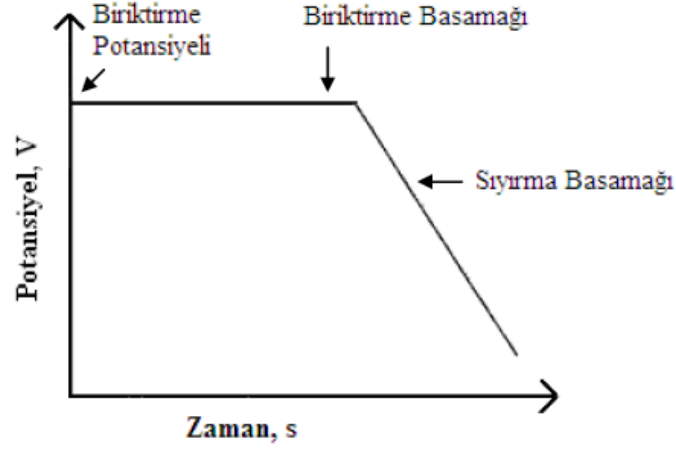
voltametri kullanılmaktadır. Atomik absorpsiyon ile yalnızca anorganik tayinlerde başvurulurken, sıyırma teknikleri ile organik ve anorganik tayinlerde de kullanılabilir. Her bir tayinde eser miktarda analit kullanıldığından aynı numunenin tayini için sıyırma voltametri defalarca tekrar edilebilir.

Elektrot yüzeyinde biriktirilen analitin tayini için sıyırma tekniği iki farklı şekilde uygulanabilir. İlk olarak, analiz edilecek olan madde elektrolit çözeltide indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sonucunda çalışma elektrot yüzeyinde toplanması sağlanır. Yapılan bu işleme elektrokimyasal anlamda ön deriştirme denir. Bu esnada çözelti karıştırılır. Analiz edilecek olan maddenin çözeltide indirgenmesi veya yükseltgenmesi neticesinde ya da sabit potansiyelde elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla biriktirilir. Sonrasında elektroda negatif (katodik) veya pozitif (anodik) yönde potansiyel bir tarama işlemi uygulanır. Tarama sonrasında elektrot yüzeyinde biriken madde indirgenme ya da yükseltgenmeyle elektrodun yüzeyinden ayrılarak kullanılan ortam çözeltisine tekrar geri aktarılması sağlanır. Yapılan bu işlem basamağından dolayı kullanılan yöntem sıyırma voltametri ismi verilir. Burada meydana gelen akım ölçülerek maddenin miktarı tayin edilmiş olur [29].

İkinci kullanılan teknik, adsorptif sıyırma voltametri (AdSV)'dir. Burada solüsyonda bulunan tayini yapılacak olan maddeye sabit bir potansiyel uygulanarak herhangi bir kimyasal değişikliğe maruz bırakılmadan direkt olarak elektrotun yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla biriktirilir. Biriktirilen bu madde tekrar potansiyel tarama ile indirgenmeye veya yükseltgenmeye çalışarak meydana gelen akım ölçülür.

Her iki teknikte de iki aşamadan meydana gelir. İlk yapılan işlem biriktirme aşamasıdır. Biriktirme işleminde uygulanan tekniklerden birinde fiziksel adsorpsiyonla yapılırken diğerinde kimyasal reaksiyon ile yapılmaktadır. İkinci uygulanan sıyırma aşamasında ise, tekniklerin her ikisinde de yüzeyde biriktirilme uygulanmış olan maddenin niteliğine göre katodik ya da anodik yönde potansiyel tarama uygulanarak madde elektrokimyasal olarak bir değişmeye uğrar ve bunun neticesi olarakta akım oluşur. Yapılan bu potansiyel tarama eğer katodik (negatif) yönde yapılırsa katodik sıyırma voltametri (KSV), anodik (pozitif) yönde yapılırsa anodik sıyırma voltametri (ASV) ismini almaktadır. Sıyırma sırasında istenilen voltametik teknik uygulanabilir. Yapılan potansiyel taramasına göre diferansiyel puls sıyırma voltametri ya da doğrusal taramalı sıyırma voltametri gibi isimler alır [30].

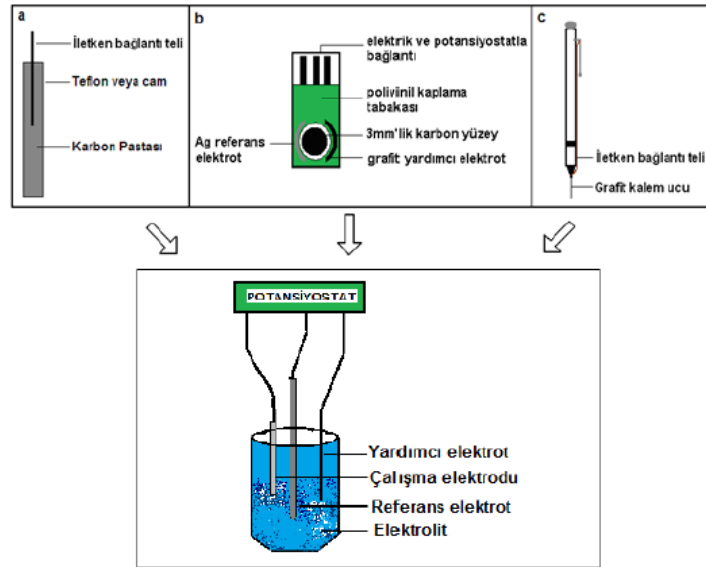
İki sıyırma tekniğininde potansiyel-zaman grafiği Şekil 1.12’de verilmiştir.



Şekil 1.12: Sıyırma yöntemlerinde potansiyel-zaman profili

1.2.4 Voltametik Sistemlerde Kullanılan Elektrotlar

Voltametik ölçümlerde kullanılacak sistemler, bir elektrokimyasal hücre içerisinde analizlenecek maddenin bulunduğu ve destek elektrolit denilen çözelti içerisinde üç elektrodun daldırılmış bir şekilde potansiyostata bağlanmasıyla hazırlanır. Şekil 1.13’te verilmiştir.



Şekil 1.13: Voltametik yöntemlerde hücre a) Karbon pasta elektrot (CPE), b) Perde baskılı karbon(grafit) elektrot (SPCE), c) Kalem grafit elektrot (PGE)

1.3 Yüzey Analiz Teknikleri

1.3.1 FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu)

FT-IR analizleri, kızılötesi (IR) absorpsiyonu vasıtasıyla moleküldeki kimyasal grupların oluşturmuş olduğu titreşimlerin tayin edilmesi yöntemine dayanmaktadır. FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu), organik ve inorganik bileşiklerde bulunan fonksiyonel grupları, bir dizi dalga boyunda kızılötesi radyasyon emilimlerini ölçerek tanımlamak için kullanılan bir yöntemdir [31].

1.3.2 XRD (X ışınları kırınımı)

X ışınlarının dalga boyu, takribi 0.002 Å ile 100 Å arasında olduğundan elektromanyetik spektrumdaki bulunduğu yer mor ötesi ışınlar (ultraviyole) ile gama ışınları (γ) arasındaki grupta yer almaktadır. XRD, mikron altı taneciklerin boyut analiz değerini belirlemede yararlı bir tekniktir. X ışınları kırınımı (XRD) katıların kristaldeki atom yapılarının meydana getirdiği katmanlar arasındaki uzaklık, kendine özgü atomik dizimli olan materyallerin kristal yapıları, kimyasal özellikleri ve oluşan faz yapıları üzerine bilgi veren bir yöntemdir. Yöntem kısaca materyalin yüzeyine gönderilen X ışınlarının etkileşime girerek kırılması sonucunda ölçülmesi esasına dayanır. Bu yöntemde analizi yapılacak olan materyal öğütülerek toz numune haline getirilir ve X ışınları analiz cihazları ile karakterizasyonu sağlanmaktadır.

Bragg yasası olarak bilinen;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.2)$$

Denklemini kullanılarak X ışını kırınımı için gerekli olan koşulu ifade eder. Bu denklemde, λ : saçılan X ışını dalga boyunu, d : atom düzlemleri arasındaki uzaklık, n : dalga boyu sayısı ($n:1,2,3..$), θ : gelen X ışını ile kristal düzlemi arasındaki açıyı ifade eder [32].

1.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, numunenin yüzeyini yüksek enerjili elektronlar ile tarayarak çok yüksek çözünürlüklü görüntü alabilmeyi sağlayan bir tekniktir. Taramalı elektron mikroskobunda birbirinden farklı dört görüntüleme tekniği vardır. Bu görüntüleme teknikleri; auger elektronlar, geri saçılım, X ışını ve ikincil elektronlardır. En yaygın olarak uygulandığı ise numune yüzeyine elektronlar bir elektron tabancası yardımıyla gönderilir ve numunenin yüzeyinden etrafa saçılarak sinyaller meydana getirir. Bu sinyallerden ikincil ve geri yansıyan elektronlar yakalanarak numunenin yüzeyi hakkında bilgi edinmemizi sağlayacak olan görüntünün oluşmasını sağlar. Geri yansıyan elektronlar, numunenin atomik yapısına karşı daha hassastır. İkincil elektronlar ise numunenin topografik yapısı hakkında yüksek çözünürlüklü görüntüler oluşturur. Aynı zamanda ikincil elektronlar numune morfolojisinin 10 nm ya da daha az derinlikten geldiği için numunenin topografik yapısıyla ilgili detaylı bilgi edinmemizi sağlar. Gönderilen ince elektron ışını, bize malzeme hakkında geniş görüntüler üreterek üç boyutlu olarak görebilmemizi sağlar. Bu bilgilere ek olarak, numune yüzeyinden Auger elektronları ve X-ışınları da meydana gelmektedir.

Bölüm 2

Literatür Araştırması

Son yıllarda iki boyutlu (2D) nanomalzemeler üzerine yapılan araştırmalar giderek artmaya başlamıştır. İki boyutlu bu malzemelerin farklı alanlarda birçok uygulama imkanı sunmasından dolayı bilim insanların bu alanda çalışmalarını yoğunlaştırmasını sağlamıştır. Bu tez çalışmasının amacı, ticari öneme sahip olan gümüş nanopartikülün elektrokimyasal tayini için grafen oksit ve MoS₂ esaslı bir elektrot malzemesi geliştirerek biyosensör uygulamaları için geliştirilen elektrotun tayin alt limitinde önemli bir iyileşme sağlanması istenmiştir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde elektrot yüzeyi olarak hidrotermal yöntemle MoS₂ senteziyle elde edilen elektrotlarla gümüş nanopartikül tayininde kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Sahatiya vd. 2017 yılında yaptığı çalışmada selüloz kağıt üzerinde oda sıcaklığında görünür ışık ve kızılötesi ışında aralığında çalışan ve gerilim modülasyonu kullanılarak foto algılama performansının geliştirilmesi araştırılarak Gr/MoS₂ tabanlı bir geniş fotodetektör oluşturmuşlardır. Gr/MoS₂ fabrikasyonu hidrotermal proses kullanılarak üretilmiştir. Gr/MoS₂ bağlantısı, polidimetilsiloksan üzerine birleştirilmiştir. Grafen selüloz kağıt üzerinde üç tabakalı MoS₂ elde etmek için işlemparametreleri açısından optimizasyon edilmiştir. MoS₂, absorpsiyon süreçlerinden sorumluyken grafen bir yük taşıma katmanı görevi görmüştür. %2 gerilme altında, görünür için %79.41 gelişmiş, IR ışık için %62.14 oranında geliştirilmiş bir ışık algılaması gözlemlenmiştir. Bu çalışmayla esnek ve giyilebilir, analog ve dijital elektronik ve çevresel izleme alanında çeşitli uygulamalara sahip kağıt tabanlı fotodetektörlerin geliştirilmesi için umut verici bir çalışma olmuştur [33].

M.Sookhakian vd. 2019 yılında yaptığı çalışmada AgNP'lerin hidrotermal olarak büyümesi için yapı olarak tek tip MoS₂ nano tabakalar kullanılmıştır. 0,8 µM büyüklüğüne sahip nanosheets MoS₂ hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Dopamin sensörü için 5 nm AgNP'ler amonyak varlığında MoS₂ nanosheet yüzeyinde biriktirilmiştir. Sentezlenen Ag-MoS₂ kompoziti camsı karbon (CKE) elektrot üzerinde modifiye edilmiştir. Elektrokimyasal olarak yanıtı incelemek için Ag-MoS₂ ile modifiye edilmiş CKE ve saf MoS₂ kıyaslanmıştır. Düşük sıcaklıkta sentezlenen Ag-MoS₂ ile modifiye edilmiş CKE, enzimatik olmayan bir dopamin sensörü olarak kullanılmıştır. Yüksek stabilite, iyi elektrokatalitik aktivite ve 1 ile 500 µM (R²=0,9983) arasında geniş bir doğrusal aralık üzerinde dopaminin kolay tespiti için elektrokimyasal sensör tasarlamışlardır. Yapılan çalışmada dopamin tespit sınırı 0,2 µM olarak saptanmıştır [34].

Vishnu vd. 2019 yılında yaptığı çalışmada kalem grafit elektrot ve MoS₂ kullanılarak DNA baz çiftlerinin (Adenin ve Guanin) elektrokimyasal olarak algılanması için bir elektrot geliştirmişlerdir. MoS₂'nin PGE (pencil graphite electrode) üzerine hidrotermal yöntemle kaplanarak hazırlanmıştır. MoS₂-PGE ölçümlerinde 0.1M fosfat tampon çözeltisi (PBS) pH 7.4 elektrolit çözelti olarak kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında hidrotermal yöntemle hazırlanmış MoS₂-PGE ile PGE elektrotlarında karşılaştırma çalışmaları yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar 3M KCl ile Ag/AgCl içeren üçlü elektrot sisteminde çalışılmıştır. Referans elektrot Ag/AgCl, karşıt elektrot Pt tel ve çalışma elektrotu olarak MoS₂-PGE kullanılmıştır. MoS₂-PGE'nin G ve A'nın elektrokimyasal oksidasyonu için 0.58 V ve 0.90 V'de iyi ayrılmış bir oksidasyon zirvesinin yaptığı gözlenmiştir. Benzer şekilde difarensiyel puls voltametrisinde 0.56V ve 0.85V'de G ve A için iyi ayrılmış keskin tepe akım yanıtları vermiştir. PGE-MoS₂'nin Guanin için tespit sınırı 0.76 µM, Adenin için tespit sınırı 2.38 µM tespit edilmiştir [35].

R.Zribi vd. 2020 yılında yaptığı çalışmada 2D-MoS₂ nanosheeti, sıvı faz eksfolasyon yöntemiyle hazırlanarak tirozin tayini için enzim içermeyen bir elektrokimyasal sensör geliştirilmesi hedeflenmiştir. Altın ve karbon baskılı elektrotları modifiye etmek için 0.45 µg / mL konsantrasyonda farklı hacimlerde 2D-MoS₂ dispersiyonu doğrudan elektrota damlatarak hazırlanmıştır. 2D-MoS₂ elektrokimyasal ölçümlerde 0.1M PBS pH 7.0 elektrolit çözelti kullanılarak sıyırma voltametrisi (CV) ölçümleri alınmıştır.

Modifiye karbon (2D-MoS₂-SPCE) ve altın (2D-MoS₂-SPAuE) elektrotlarının potansiyeli ve yoğunluğu potansiyel pencereye, elektrot yapısına ve 2D-MoS₂ yapısına bağlı olarak anodik ve katodik tepeler oluşturulduğu görülmüştür. Daha sonra tirozin ile voltametrik ölçümler alınmıştır. Bu çalışmada 2D-MoS₂-SPCE'nin maksimum hassasiyeti 1580 $\mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve tespit sınırı (LOD) 0.5 μM olarak tayin edilmiştir [36].

Meenakshi vd. 2019 yılında yaptığı çalışmada yüzey aktif madde olmadan MoS₂ hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Reaktan değişiminin elektrokimyasal özelliklere etkisini incelemişlerdir. Saf MoS₂'ün elektrokimyasal performansına, dönüşümlü voltametrisine ve galvanostatik şarj-deşarj parametrelerini incelemişlerdir. Hidrotermal sentez için iki farklı örnek hazırlanmıştır. Örnek A için 1mmol sodyum molibdat, 5mmol tiyoüre 1:5 oranında hazırlanmıştır. Örnek B için 1mmol molibden trioksit, 5mmol tiyoüre 1:5 oranında hazırlanmıştır. Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav içerisine yerleştirilerek 48 saat boyunca 200°C'de tutularak kaplanması sağlanmıştır. Örnek B'nin örnek A'ya kıyasla 1.82 kat daha yüksek kapasitans oluşturulduğu gözlenmiştir. 5 mV/s tarama hızında örnek A için 116,7 F/g iken, örnek B için 212,95 F/g kapasitans göstermiştir. Molibden trioksitten (MoO₃) hazırlananın kapasitör için daha iyi elektrot malzemesi olduğu görülmüştür. Bu çalışmada reaktan seçiminin morfolojiyi ve elektrokimyasal özellikleri iyileştirmek için etkili bir yaklaşım olduğunu göstermektedir [37].

Rinky S. ve Sushmee B. 2019 yılında birlikte yaptığı çalışmada ultra yüksek performanslı süperkapasitör uygulaması için kurşun kalem grafit elektrot (PGE) üzerinde hidrotermal yöntemle MoS₂ büyütülmüştür. MoS₂/PGE kullanılarak elektrot üretimi için basit, düşük maliyetli bir teknik geliştirilmiştir. FESEM görüntülerinde iç içe geçmiş nanosheet yapılarından oluşan MoS₂ mikro çiçeğe benzer yapı oluşturduğu görülmüştür. Elektrotun performansı farklı kalınlıklara sahip 2B, 1H ve 6H kalem grafit elektrotlarda MoS₂ büyütülerek optimize edilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda geleneksel yöntemler kullanılarak karşıt elektrot olarak Platin (Pt) tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve çalışma elektrotu olarak PGE üzerinde büyütülen MoS₂ üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. CV ve galvanostatik şarj-deşarj ölçümlerinde elektrolit çözeltisi olarak 1M sodyum sülfat (Na₂SO₄) kullanılmıştır. Tarama potansiyeli -0.65 V ila +0.20 V aralığında çeşitli tarama hızlarında CV

ölçümleri alınmıştır. Tarama hızı 40-200 mV/sn de ölçümler alınarak MoS₂'ün tepe noktasının olmadığını tüm CV ölçümlerinin dikdörtgene yakın olduğu görülmüştür. 1H PGE'de büyütülen MoS₂'nin alansal kapasitansı, 2mA'lık aynı akım yoğunluğunda 2B, 6H PGE'e oranla yaklaşık 3.4 kat ve 4.1 kat daha olduğu bulunmuştur. 1H PGE'de alansal kapasitansı 7178.8 mF/cm² gelmiştir. Bu düşük maliyetli, bağlayıcı içermeyen MoS₂ tabanlı PGE, enerji depolama-dönüştürme ve biyoanalitik uygulamalar için uygun fiyatlı elektrotların geliştirilmesi yeni bir yol açmaktadır [38].

Wang X.vd. 2015 yılında yaptığı çalışmada ince tabakalı molibden sülfürden yararlanarak DNA biyosensörü için ultra duyarlı bir elektrokimyasal bir sensör oluşturmuşlardır. İnce tabakalı MoS₂ nano tabakalar, bulk olan MoS₂'den basit bir ultrasonik teknikle hazırlanmıştır. Sıvı faz eksfoliasyon ve mekanik ayrıştırmaya oranla ultrasonik eksfoliasyon daha basit bir yöntemdir. Bu prosedür, geliştirilmiş elektrokimyasal aktivite ile MoS₂ oluşumuna izin verir. NanoMoS₂'nin hazırlanmasında N,N-dimetilformamid yani DMF'ye belirli miktarda bulk MoS₂ eklenerek ultrasonik banyoda 22 saat ultrasonikasyon yapıldı. Ardında 0,5 g L⁻¹ konsantrasyonunda homojen bir yapıya sahip nanoMoS₂ süspansiyonu oluşturuldu. 20,0 µL süspansiyon karbon pasta elektrot (CPE) yüzeyine damlatılarak doğal bir şekilde ortamda kurutulmaya bırakılmıştır. Elde edilmiş olan bu elektrot nanoMoS₂/CPE ismini vermişlerdir. Kıyaslama yapabilmek için bulk MoS₂/CPE'de benzer bir prosedürle sadece ultrasonikasyon işlemi olmaksızın üretilmiştir. Hazırlanmış olan bu elektrotlara immobilizasyon işlemi uygulamak için 1,0x10⁻⁶ M pDNA dan oluşan ortamın pH=7.0 olan daha önveden hazırlanmış olan tampon solüsyonundan 20,0 µL verilerek ortam şartlarında kurumaya bırakılmıştır. Elektrokimyasal analizden önce pDNA ile modifiye edilmiş elektrot, immobilize olmayan oligonükleotitleri ortamdan uzaklaştırmak için deiyonize su ile iyice yıkanmıştır. Döngüsel voltametri için (CV'ler) farklı ferişimlere sahip solüsyonlarda ölçümler alınmıştır. Hepsi için 0.6 V ila -0.3 V potansiyel aralığında, 0,1 Vs⁻¹ tarama hızında ölçümler alınmıştır. DNA sensörü için tayin limitini 1,9x10⁻¹⁷ M olarak tespit etmişlerdir [39].

Scida K. vd. 2014 yılında yaptığı çalışmada basit bir kullanıcı ara yüzüne sahip, kolayca üretilmiş kağıt tabanlı bir platform geliştirerek ve hedef analiti kullanılarak

bir platform geliştirmişlerdir. Model analiti, 250.000 kat büyütme sağlayan gümüş nanopartiküller etiketlenmiştir. AgNP'ler enzimatik amplifikasyon ihtiyacını ortadan kaldırmıştır. Böylece tespit süresini iyileştirmişlerdir. Tespit yöntemi için çalışma elektrotunda AgNP etiketlerinin manyetik ön konsantrasyonunu ve ardından bu etiketlerin KMnO₄ varlığında Ag⁺ iyonlarının indirgenmesinden faydalanarak AgNP'lerin bir elektrot yüzeyinde yükseltgenmesi sağlanarak AgNP miktarı anodik sıyırma voltametri ile ölçülmüştür. Elektrokimyasal çalışmalarda tampon çözelti olarak 125.0 µL 100 mM NaCl, 100 mM fosfat tamponu ve 50 µL KMnO₄ içeren elektrolit hücresinde çalışılmıştır. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. -0.3 V'ta 200 saniye elektrot üzerinde biriktirme yapılarak Ag elektrodepozisyonu için tutulmuştur. Daha sonra 10 saniye boyunca 0 V'ta tutularak Ag'yi elektrokimyasal olarak Ag⁺'ya oksitlemek için tarama hızı 10 mV/s'de taranmıştır. Testin tamamı yalnızca 4-6 sürmektedir. Cihaz çok yönlü olarak kan örnekleri, proteinler, nükleik asitler hatta mikropların tespitinde de kullanılabilir bir platform oluşturmuşlardır. Kantitatif elektrokimyasal çıktı sağlayan ve 767 fM'ye kadar düşük konsantrasyonları tespit eden yeni bir tür kağıt analitik cihaz sunulmuştur [40].

Karadeniz H. vd. 2007 yılında yaptığı çalışmada gümüş ve DNA bazı guaninin oksidasyon sinyallerine dayanarak, tek kullanımlık kurşun kalem grafit elektrot (PGE) elektrotları kullanılarak DNA'nın gelişmiş elektrokimyasal algılanması için bir elektrokimyasal yaklaşım geliştirmişlerdir. Gümüş nanopartikülün elektrokimyasal davranışı, döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel voltametri (DPV) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Tek kullanımlık elektrotlar PGE'lerin nükleik asitlerle kolay yüzey modifikasyonu, gümüş nanopartiküllerin yüzeyine eklenen amino bağlantılı DNA oligonükleotidi kullanılarak pasif adsorpsiyonla gerçeştirmişlerdir. Elektrokimyasal tayin için çalışma elektrotu olarak PGE'ler 0,5 M asetat tampon çözeltisinde 30 saniye 1,4V uygulanarak ön işleme tabi tutulmuştur. Aktive edilen kalem ucu elektrotlar sodyum sitrat tampon çözeltisi içinde hazırlanan nanopartiküllerin (NP) stok çözeltisine daldırılmıştır. Daha sonrasında döngüsel voltametri tekniğı kullanılarak potansiyel aralığı -0.1 V ila 1.0 V olan, 100 mV/s tarama hızıyla asetat buffer içerisinde ölçüm gerçekleştirilerek gümüşe ait yükseltgenme sinyali incelenmiştir. NP'lerin elektrokimyasal davranışını diferansiyel

puls voltametri kullanılarak elde etmek için önceden muamele edilmiş PGE'ler, NaCB'de (sodyum sitrat tamponu) hazırlanan NP'lerin stok çözeltisine daldırılıp potansiyel verilmeden 5 dakika boyunca karışması sağlanmıştır. Elektrotlar daha sonra 10 saniye boyunca NaCB ile yıkanmıştır. -0,2 V ila 1,4 V potansiyel aralığında, 30 mV/s tarama hızında ve 50 mV'luk darbe genliğinde tarama uygulamışlardır [41].

Bölüm 3

Materyal ve Yöntem

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, cihazlar ve çözeltilerin hazırlanışı, elektrot modifikasyonunda kullanılan MoS₂ sentezi ve elektrokimyasal deneylerin yapılış basamakları bu bölümde yer almaktadır.

3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Kullanılan kimyasal malzemeler ve formülleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler

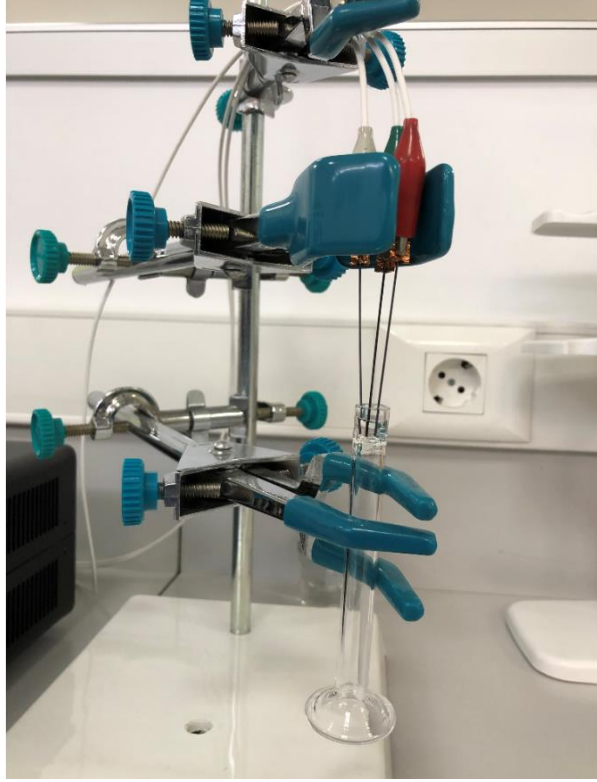
Kullanılan Kimyasal Maddeler	Formülü	Markası
Grafen oksit	C	Sigma-Aldrich
Asetik Asit	CH ₃ COOH	Sigma-Aldrich
Sodyum Asetat	C ₂ H ₃ NaO ₂	Isolab Laborgerate
Borik Asit	H ₃ BO ₃	Sigma-Aldrich
Potasyum Permanganat	KMnO ₄	Sigma-Aldrich
Sodyum Klorür	NaCl	Sigma-Aldrich
Tampon Çözeltisi	pH:10	Isolab Laborgerate
Sodyum Molibdat dihidrat	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich
Tiyöüre	H ₂ NCSNH ₂	Sigma-Aldrich
Gümüş nanopartikül	AgNP	Sigma-Aldrich
Deiyonize su	H ₂ O	

3.2 Kullanılan Cihazlar

Tez kapsamında yapılan bütün elektrokimyasal ölçümler, CH Instruments 660E modeli kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 3.1). Elektrokimyasal çalışmalarda daha önce çalışmalarda yer almayan formda referans ve karşıt elektrot olarak da kalem ucunun olduğu üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan cam hücre de mikro miktarlarda sıvılarda çalışmak üzere özel olarak tasarlanıp yaptırılmıştır. Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Potansiyostat cihazı



Şekil 3.2: Elektrokimyasal çalışmalarda elektrot standı

Çalışmalar süresince kullanılan katı kimyasal maddelerin tartılması için 0,1 mg duyarlılıkta RADWAG marka AS 220.R2 model hassas terazi kullanılmıştır. Şekil 3.3 de gösterilmektedir.



Şekil 3.3: Hassas Terazi



Şekil 3.4: Ultra Saf Su Cihazı

Çözeltilerin hazırlanmasında ve elektrot ön işlemleri hazırlamak için kullanılan su kalitesi Tip-I olan Stakpure Omnia Tap 6 marka deiyonize su cihazından elde edilmiştir. Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

Çözeltilerin karıştırılmasında grafen, grafen oksit, MoS₂ gibi su içerisinde dispers halinde dağılan maddelerin homojen hale getirilmesi için IsoLab marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Ultrasonik Banyo



Şekil 3.6: Etüv

MoS₂ modifiye kalem ucunun kurutulmasında ve diğer kurutma işlemleri için Nüve markalı EN032 / EN055 / EN120model etüv kullanılmıştır. Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.7: Mikropipet



Şekil 3.8: Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

Çözeltilerin mikron seviyesinde ölçülmesi, solüsyonların ve örneklerin aktarılmasında Thermo Finnppette model mikropipetten yararlanılmıştır. Şekil 3.7’de gösterilmiştir.

Grafen oksit, MoS_2 ve diğer çözeltilerin karıştırma işlemleri için MTOPS MS300HS modelli Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı kullanılmıştır. Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



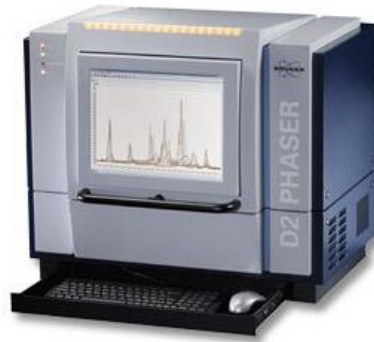
Şekil 3.9: Hidrotermal Reaktör

MoS₂'ün grafen oksit modifiye kalem ucu elektrot yüzeyinde sentezlenerek kaplanması için Hidrotermal Reaktör kullanılmıştır. Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10: FTIR analiz cihazı

Bu tez kapsamında sentezlenen ve kullanılan grafen oksit ve molibden sülfür ile kalem ucu elektroda modifikasyonu sonucu oluşan elektrot malzemesinin karakterizasyonunda FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu) çalışması Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR Spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan FT-IR Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.11: X ışını Kırınımı (XRD) Cihazı

Bu tez kapsamında sentezlenen ve kullanılan grafen oksit, molibden sülfür ve kalem ucu elektroda modifikasyon sonucu oluşan elektrot malzemesinin kristal yapı analizi için İzmir Katip elebi niversitesi malzeme mühendisliği laboratuvarında bulunan Bruker D2 Phaser model cihaz ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.12: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bu tez kapsamında SEM analizi Dokuz Eylül Üniversitesi, Elektronik Malzemeler retim ve Uygulama Merkezinde bulunan COXEM EM-30 Plus cihazı ile yapılmıştır. Şekil 3.12’de verilmiştir.

3.3 Kullanılan zltiler ve Elektrotların Hazırlanışı

3.3.1 Asetat Tamponunun Hazırlanması

0.2 M 50 mL asetik asit hazırlamak için, 17,47 M ticari asetik asitten 0,57 ml alınmıştır. zerine 50 mL deiyonize su ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım vortex yardımıyla iyice karıştırılmıştır.

$$M_1V_1 = M_2V_2 \quad (3.1)$$

$$17,47 * x = 0.2 * 50 = 0,57\text{ml stok asetik asit} \quad (3.2)$$

1M 10 ml sodyum asetat hazırlamak için 0,82 g toz $C_2H_3NaO_2$ hassas terazide tartılmıştır. Üzeine 10 mLdeiyonize su ilave edilmiştir (Mw=82,03g/mol).

$$10 \text{ mL} = 0.01 \text{ L} \quad (3.3)$$

$$n = M * V = \frac{1\text{mol}}{L} * 0.01\text{L} = 0.01 \text{ mol} \quad (3.4)$$

$$m = n * M_A = 0.01\text{mol} * 82,03 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.82 \text{ gram} \quad (3.5)$$

0,2 M Asetat tamponu hazırlamak için 9 ml 1M sodyum asetat ve 41 ml 0,2 M asetik asit karıştırılmıştır. pH 4.4 'e ayarlanmıştır.

3.3.2 Borik Asitin Hazırlanması

0,1 M 50 mL Borate buffer hazırlamak için 0,309 g borik asit hassas terazide tartılır. Üzerine 50 mL deiyonize su ilave edilmiştir. NaOH ile pH=7,4 ayarlanmıştır (yaklaşık 25 μ L)(Mw= 61,83g/mol). Hazırlanan karışım vortex yardımıyla iyice karışması sağlanmıştır.

$$50 \text{ mL} = 0.05 \text{ L} \quad (3.6)$$

$$n = M * V = \frac{0.1\text{mol}}{L} * 0.05\text{L} = 0.005 \text{ mol} \quad (3.7)$$

$$m = n * M_A = 0.005\text{mol} * 61,83 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.309 \text{ gram} \quad (3.8)$$

3.3.3 Sodyum Klorürün Hazırlanması

0,1 M 50 mL NaCl hazırlamak için 0,29 g NaCl hassas terazide tartılmıştır. Üzerine 50 mL deiyonize su ilave edilmiştir. NaOH ile pH=7,4 ayarlanır (yaklaşık 1µl) (Mw=58,44g/mol). Hazırlanan karışım vortex yardımıyla iyice karışması sağlanmıştır.

$$50 \text{ mL} = 0.05 \text{ L} \quad (3.9)$$

$$n = M * V = \frac{0.1 \text{ mol}}{\text{L}} * 0.05 \text{ L} = 0.005 \text{ mol} \quad (3.10)$$

$$m = n * M_A = 0.005 \text{ mol} * 58,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.29 \text{ gram} \quad (3.11)$$

3.3.4 Potasyum Permanganat (KMnO₄) Hazırlanması

10 mM KMnO₄ hazırlamak için 0,0158 g KMnO₄ hassas terazide tartılmıştır. Üzerine yaklaşık 10 mL deiyonize su ilave edilmiştir. Daha sonra seyreltme işlemi yapılmıştır. 50 µM KMnO₄ hazırlanmıştır.

$$10 \text{ mM} * 1 \text{ mL} = M_2 * 10 \text{ mL} \quad (3.12)$$

$$M_2 = 1 \text{ mM olur} \quad (3.13)$$

$$1 \text{ mM} * 1 \text{ mL} = M_3 * 10 \text{ mL} \quad (3.14)$$

$$M_3 = 0.1 \text{ mM olur} \quad (3.15)$$

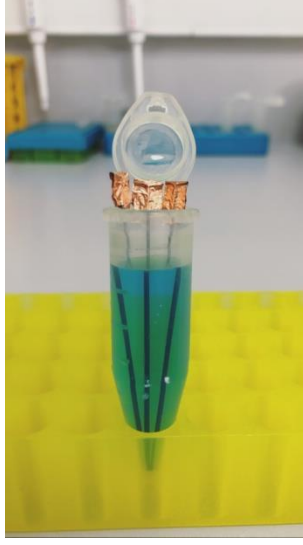
$$0.1 \text{ mM} = 100 \text{ µM yapar} \quad (3.16)$$

$$100 \text{ µM} * M_4 = 50 \text{ µM} * 500 \text{ µL} \quad (3.17)$$

$$M_4 = 250 \text{ µL yapar} \quad (3.18)$$

3.3.5 Grafit Elektrotun Temizlenme Aşaması

Elektrokimyasal çalışmalarda elektrot temizliği ve homojen bir yüzey sağlamak oldukça önem arz etmektedir. Bu nedenle PGE elektrotlar pH:10 olan bazik ortamda 15 dk bekletilmiştir. Daha sonra elektrotlar oda sıcaklığında 5dk kurumaya bırakılmıştır. Buradaki amaç kalem ucunda istenmeyen iyonların uzaklaştırılmasıdır. Şekil 3.13’de grafit elektrotun bazik ortamda bekletilmesi gösterilmiştir.



Şekil 3.13: Grafit elektrotun bazik suda bekletilmesi

3.3.6 Grafit Elektrotun Şartlandırılması

Kalem ucundaki istenmeyen iyonlardan tamamen temizlemek için elektrokimyasal olarak şartlandırma işlemi yapılmıştır. Elektrokimyasal şartlandırma için 0.2 M Asetat tampon çözeltisi cam hücreye eklenmiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak şartlandırma yapılmıştır. Karşıt, referans ve çalışma elektrotlarına bakır bant yapıştırılmış kısmından kalem uçları takılmıştır.

- Sabit potansiyeller ve süreleri için parametreleri;
 - 1.4V’da 30 sn
 - 0.5V’da 60 sn

- Dönüşümlü voltametri parametreleri;
 - Başlangıç: 0.5V
 - Yüksek: 0.6V
 - Düşük: 0.5V
 - Tarama Hızı: 0.1 V

3.3.7 Grafen Oksit (GO) Hazırlanması

1 mg/mL olacak şekilde çalışılacak hacme göre grafen oksit tartılmıştır. Toplamda %50 asetat tampunu, %50 grafen oksit çözeltisi olacak şekilde 3 mL hazırlanmıştır. 1.5 mg grafen oksit hassas terazide tartılmıştır. 1.5 mL deiyonize su ile süspansiyon haline getirilerek ve 10 dk ultrasonikatör cihazında dispers edilmiştir. Tamamen çözünmüş grafen oksitler 1.5 mL asetat buffer ile seyreltilmiştir ve çalışmaya hazır hale getirilmiştir. Şekil 3.14'de grafit elektrotun grafen oksit ile modifiye edilmesi aşaması gösterilmiştir.



Şekil 3.14: Grafit elektrotun grafen oksit (daldırma) ile modifiye edilmesi

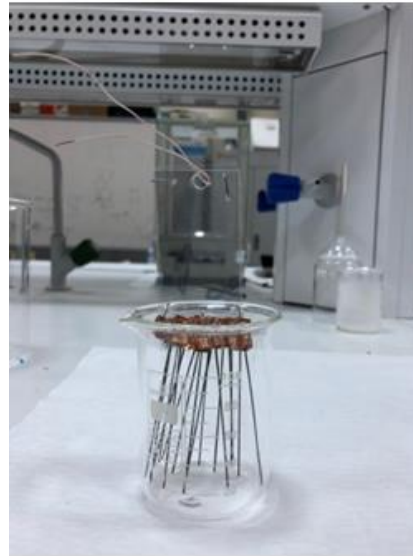
3.3.8 Grafen Oksit Modifiye Elektrotun Hazırlanması

PGE elektrotları karşıt, referans ve çalışma elektrotların grafen oksit ile modifiye edilmesinde kullanılacaktır. PGE elektrotları hazırlanan grafen oksit çözeltiye daldırma yöntemiyle 30 dk bekletilmiştir. Bu süre içerisinde RGO ile kaplanması sağlanmıştır. 30 dk sonunda modifiye PGE çıkarılarak oda sıcaklığında 5 dk kurumaya bırakılmıştır.

3.3.9 MoS₂ Kaynağı Kullanılacak Malzemenin Hazırlanması

3.3.9.1 MoS₂'nin PGE Yüzeyine Tohumlama Aşaması

Grafen oksit ile modifiye edilmiş kalem uçları MoS₂ ile tohumlama işlemine tabi tutulmuştur. Tohum çözeltisi deiyonize suda sodyum molibdat (5mM)(Na₂MoO₄.H₂O) ve tiyüre (10mM)(CH₄N₂S) olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti deiyonize su içerisinde manyetik balık yardımıyla 30 dk boyunca manyetik karıştırıcı ile dispers edilmiştir. PGE, hazırlanan tohum çözeltisine daldırma yöntemiyle 1 saat bekletilmiştir (Şekil 3.15). 1 saat sonunda 80°C'de etüvde 30 dk boyunca kurutulmuştur. Burada amaç hidrotermal öncesinde MoS₂'ün PGE elektrot yüzeyine iyice tutunmasını sağlamaktır.



Şekil 3.15: Grafit elektrotun reaktöre yerleştirilmeden önceki hali

3.3.9.2 Hidrotermal Reaktöre Yerleştirilecek Olan Çözeltinin Hazırlanması

100 μ M 50 mL sodyum molibdat hazırlamak için 1,029 mg $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hassas terazide tartılmıştır. Üzerine 50 mL deiyonize su ilave edilmiştir ($M_w=205.92\text{g/mol}$). Hazırlanan karışım manyetik karıştırıcıda 1 saat boyunca karıştırılmıştır.

$$50 \text{ mL} = 0.05 \text{ L} \quad (3.19)$$

$$100 \mu\text{M} = 0.0001\text{M} \quad (3.20)$$

$$n = M * V = \frac{0.0001\text{mol}}{\text{L}} * 0.05\text{L} = 0.000005\text{mol} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} m = n * M_a &= 0.000005\text{mol} * 205,92 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.001029\text{g} \\ &= 1.029 \text{ mg} \end{aligned} \quad (3.22)$$

100 μ M 100 mL tiyoüre hazırlamak için 0,761 mg $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ hassas terazide tartılmıştır. Üzerine 100 mL deiyonize su ilave edilmiştir ($M_w=76.1209 \text{ g/mol}$). Hazırlanan karışım manyetik karıştırıcıda 1 saat boyunca karıştırılmıştır.

$$100\text{mL} = 0.1\text{L} \quad (3.23)$$

$$100 \mu\text{M} = 0.0001 \text{ M} \quad (3.24)$$

$$n = M * V = \frac{0.0001\text{mol}}{\text{L}} * 0.1\text{L} = 0.00001\text{mol} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} m = n * M_a &= 0.000001\text{mol} * 76,1209 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.000761\text{g} \\ &= 0.761\text{mg} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Hidrotermal reaktöre 40 mL sodyum molibdat ve 80 mL tiyoüre çözeltisinde alınarak reaktör haznesine yerleştirilmiştir.

3.3.9.3 MoS₂ Hidrotermal Yöntemle Elektrot Yüzeyine Biriktirilmesi

Hazırlanan çözelti toplamda 120 mL olacak şekilde hidrotermal reaktörün yüksek basınçlı silindir tankına yerleştirilmiştir. Çözelti içine manyetik balık atılmıştır. Tohumlama yapılmış PGE elektrotları aparat yardımıyla reaktörün içine yerleştirilmiştir. 200°C’de 20 saat boyunca tutulmuştur [33].

3.3.10 Gümüş Nanopartikülün Konsantrasyonu

Çalışmalarda kullanılan gümüş nanopartikül Sigma-Aldrich ürünüdür. Normalde firmalar Ag atomlarına ait atomik molariteyi veriyor. Firmalar AgNP için ayrı bir çizelgede çözeltide mL başına partikül miktarını ürün tesliminde güvenlik bilgi formu olarak ve internet sitelerinde vermektedir. Bu nedenle AgNP konsantrasyonunu bulmak gerekiyor. Bizim çalışmalarımızda kullandığımız AgNP’ye ait partikül konsantrasyonu $4,5 \times 10^{11}$ AgNPs/mL’dir.

$$4,5 * 10^{11} = \frac{AgNPs}{mL} * \left(\frac{1mol}{6,022} * 10^{23} AgNPs \right) = 7,5 * 10^{-13} mol/mL \quad (3.27)$$

$$7,5 * \frac{10^{-13}mol}{mL} * \left(\frac{1000mL}{L} \right) = 7,5 * \frac{10^{-10}mol}{L} = 0,75nM \quad (3.28)$$

0,75 nM olarak bulunan değer başlangıçta kullanılan stoğun molaritesidir. Artan AgNP miktarına karşılık hesaplanacak akım değerleri için konsantrasyon değerleri aşağıda gösterilmiştir.

$$M_1V_1 = M_2V_2 \quad (3.29)$$

eşitliğinden yararlanarak;

$$0,75 nM * 5\mu L = x_1 * 227 \mu L \quad (3.30)$$

$$x_1 = 0,016 * 10^{-9}nM = 16 pM, 5 \mu L için \quad (3.31)$$

$$0,75 \text{ nM} * 10\mu\text{L} = x_2 * 232 \mu\text{L} \quad (3.32)$$

$$x_2 = 0,032 * 10^{-9}\text{nM} = 32 \text{ pM}, 10 \mu\text{L} \text{ için} \quad (3.33)$$

$$0,75 \text{ nM} * 15\mu\text{L} = x_3 * 237 \mu\text{L} \quad (3.34)$$

$$x_3 = 0,047 * 10^{-9}\text{nM} = 47 \text{ pM}, 15 \mu\text{L} \text{ için} \quad (3.35)$$

$$0,75 \text{ nM} * 20\mu\text{L} = x_4 * 242 \mu\text{L} \quad (3.36)$$

$$x_4 = 0,061 * 10^{-9}\text{nM} = 61 \text{ pM}, 20 \mu\text{L} \text{ için} \quad (3.37)$$

$$0,75 \text{ nM} * 25\mu\text{L} = x_5 * 247 \mu\text{L} \quad (3.38)$$

$$x_5 = 0,075 * 10^{-9}\text{nM} = 75 \text{ pM}, 25 \mu\text{L} \text{ için} \quad (3.39)$$

olarak konsantrasyonları hesaplanmıştır.

3.4 Elektrokimyasal Deneylerin ve Ölçümlerin Yapılışı

Gümüş nanopartikülün hidrotermal yöntemle modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışını incelemek için Şekil 3.1’de gösterilen CH Instruments 660E model potansiyostat kullanılmıştır. Hücre standı olarak özel olarak dizayn edilen cam hücre kullanılmıştır. 500 μL hacime sahip olan özel cam hücreye belli hacimlerde tampon çözeltisi konulmuştur ve deneyde kullanılacak olan referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrot yerleştirilerek üçlü elektrot sistemi oluşturulmuştur. Şartlandırılarak hazırlanan PGE için elektrokimyasal ölçüm için kullanılan elektrotlar: çalışma, karşıt ve referans elektrota şartlandırılmış PGE kullanılmıştır. Daldırılmış grafen oksit ile hazırlanan PGE için elektrokimyasal ölçüm için kullanılan elektrotlar: çalışma, karşıt ve referans elektrota daldırılmış grafen oksit kaplı PGE kullanılmıştır. Hidrotermal yöntemle MoS_2 sentezlenen PGE için elektrokimyasal ölçüm için kullanılan elektrotlar: çalışma elektrotu olarak hidrotermal yöntemle modifiye edilmiş

MoS₂'li kalem ucu elektrot, karşıt ve referans elektrotta daldırılmış grafen oksit modifiye edilmiş kalem ucu elektrot kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerde destek elektrolit olarak 0,1M borik asitten 62,5 µL, 0,1M sodyum klorürden 62,5 µL, deiyonize sudan 47 µL ve 50 µM KMnO₄'den 50 µL kullanılmıştır. Destek elektrolit çözelti optimizasyonu Scida vd. yaptığı çalışmadan yararlanılarak oluşturulmuştur [40]. pH=7 olacak şekilde tampon çözeltisi hazırlanarak elektrolit ortamı oluşturulmuştur. Ortama gümüş nanopartikül eklenmeden önce karşılaştırma yapmak amacıyla elektrolit çözeltisinin elektrokimyasal ölçümleri alınmış ve zemin sinyali olarak not edilmiştir. Elektrot yüzeyleri arasındaki duyarlılığı inceleyebilmek için, hidrotermalle modifiye edilmiş elektrotta, şartlandırılmış elektrotta ve fiziksel yöntemle modifiye edilmiş elektrotta gümüş nanopartikül tayini yapılmıştır. Daha sonrasında AgNP tayini için en uygun parametreleri belirleyebilmek adına ASV ile çeşitli elektrokimyasal değişkenler incelenmiştir.

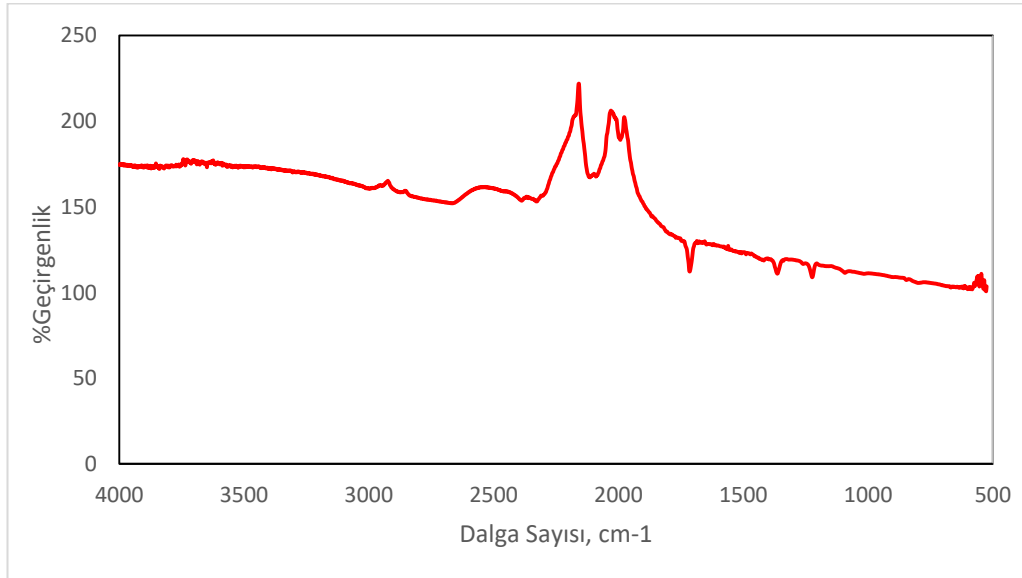
Bölüm 4

Deneysel Bulgular Ve Tartışma

4.1 PGE Elektrotlarının FTIR Görüntüleri

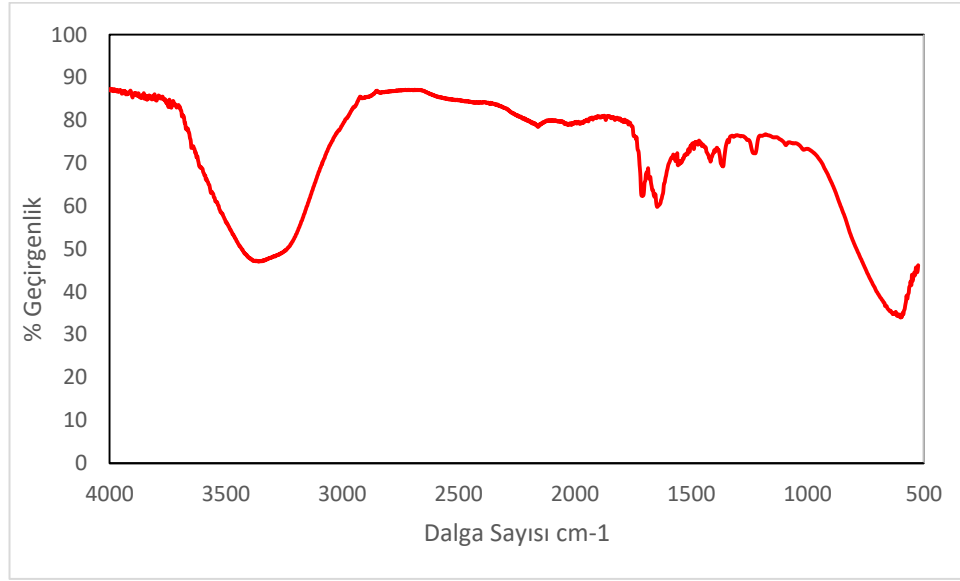
İşlem görmemiş grafit elektrot ile hidrotermal yöntemle MoS₂ kaplanmış elektrotlara ait FTIR spektrumları aşağıdaki şekillerde verilmiştir. PGE'lerin FTIR spektrumları 4000-500 cm⁻¹ dalga boyları arasında yer alan bölgeler değerlendirilmiştir.

Şekil 4.1'de 3000 cm⁻¹'deki yayvan bulanık pik O-H gerilme bandına aittir. Burada 2668 cm⁻¹'de C-H gerilme bandları görülmektedir. 2329 cm⁻¹ ve 1714 cm⁻¹'de C=O gerilme bandları görülmektedir.



Şekil 4.1: İşlem görmemiş grafit elektrot için FTIR spektrumu

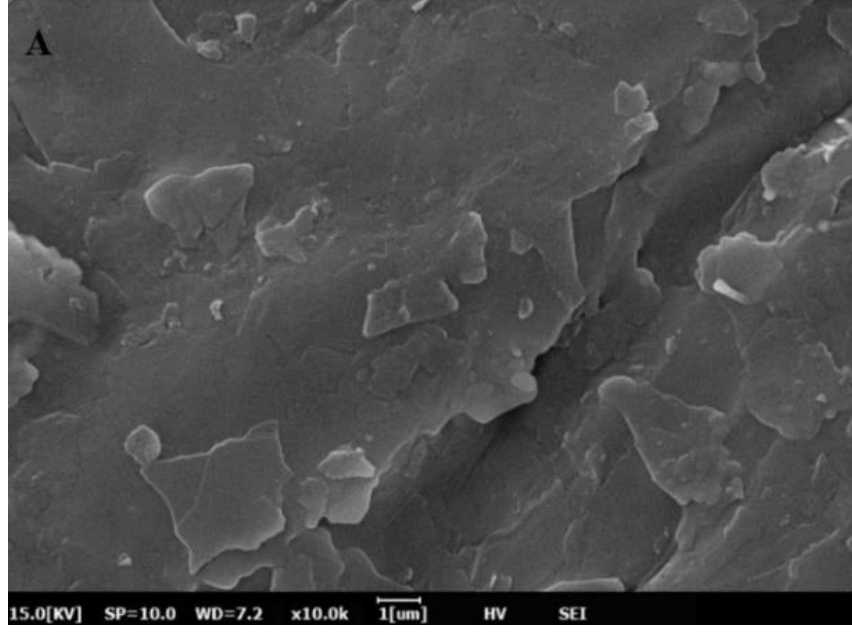
Şekil 4.2’de sunulan PGE yüzeyine hidrotermal yöntemle MoS₂’e ait FTIR spektrumunda görüldüğü üzere 600, 1225, 1363, 1416, 1556, 1711, 2158, 3356 cm⁻¹ absorpsiyon bantları vardır. 600 cm⁻¹ de tepe Mo-S gerilme bandı, 1225, 1363, 1416 cm⁻¹’deki çoklu pikler sülfat gruplarına atanabilirken, 1646, 1556 cm⁻¹’deki C=C gerilme bandına aittir. Grafen oksite ait 3356,49 cm⁻¹ geniş ve yayvan pik O-H gerilme bandına aittir.



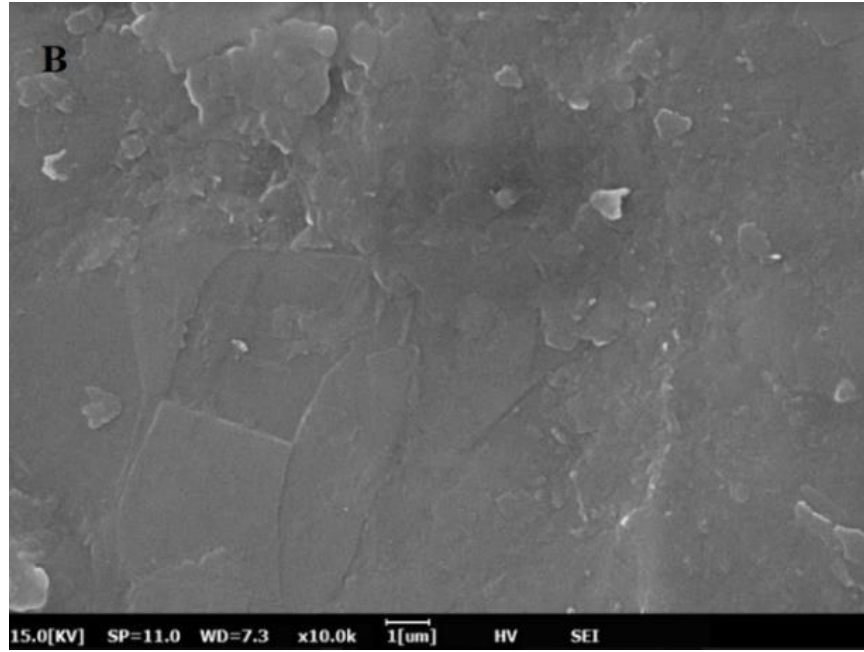
Şekil 4.2: Hidrotermal MoS₂ ile hazırlanan elektrot için FTIR spektrumu

4.2 PGE Elektrotlarının SEM Görüntüleri

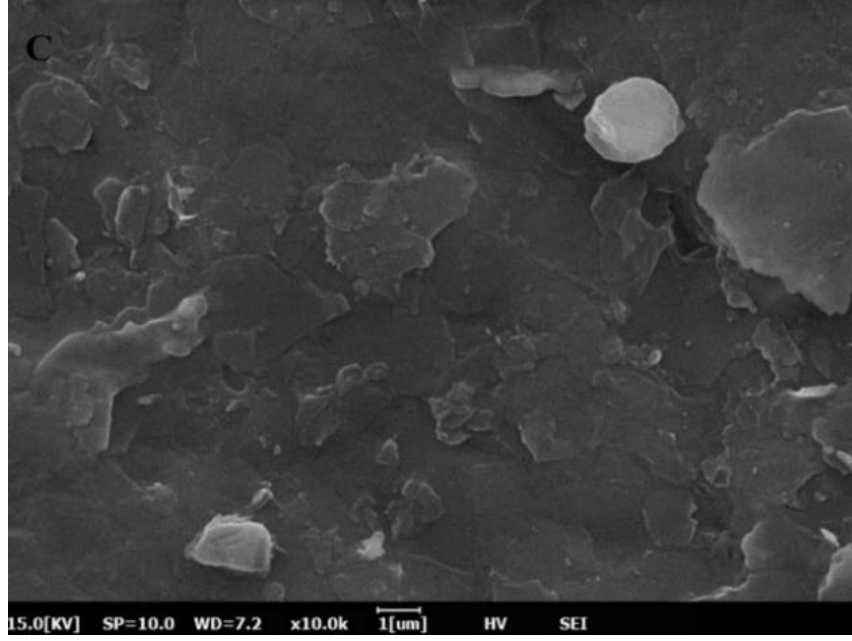
Şekil 4.3’de SEM görüntülerine bakıldığında işlem görmemiş PGE elektrotun pürüzlü yapısı tespit edilmiştir. Pürüzlü yapı potansiyometrik ölçümlerde gürültüye sebep olduğundan şartlandırma işlemi uygulanmıştır. Şekil 4.4’de şartlandırma işlemi sonrasında yüzeyin pürüzsüzlüğü tespit edilmiştir. Daha sonra Şekil 4.5’te fiziksel yöntemle modifiye edilen grafen oksit yapısı sunulmuştur. Grafen oksit yüzeyde ince katmanlar halinde bulunmaktadır. Şekil 4.6’te grafen oksitli yapının üzerine hidrotermal yöntemle MoS₂ kaplandığı tespit edilmiştir. MoS₂ yapıları tohumlama katmanından büyümeye başlamıştır. PGE üzerindeki MoS₂ SEM görüntüsünde mikro çiçek benzeri MoS₂ morfolojisi sunulmuştur.



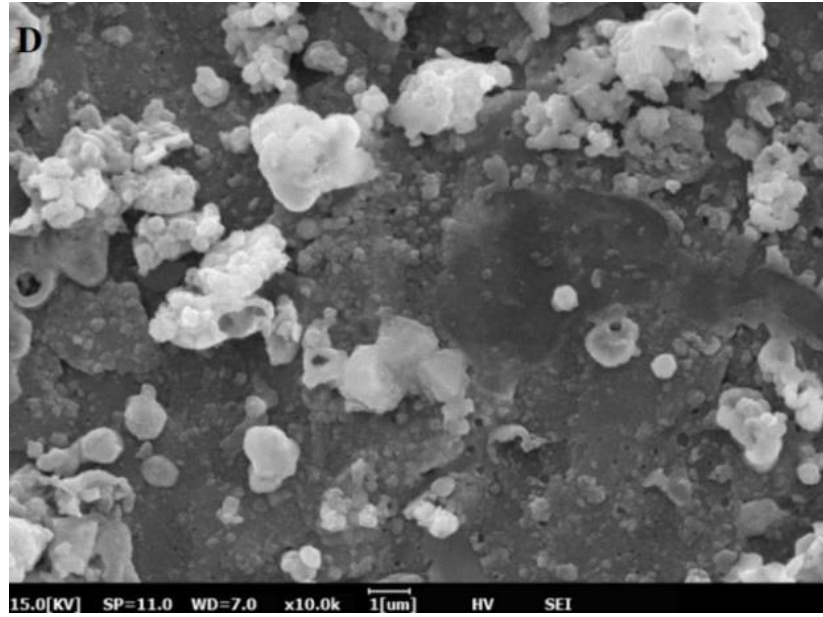
Şekil 4.3: İşlem görmemiş grafit elektrot SEM görüntüsü



Şekil 4.4: Şartlandırılmış grafit elektrot SEM görüntüsü



Şekil 4.5: Grafen oksit (daldırma) modifiye elektrot SEM görüntüsü



Şekil 4.6: Hidrotermal MoS₂ ile hazırlanan elektrot SEM görüntüsü

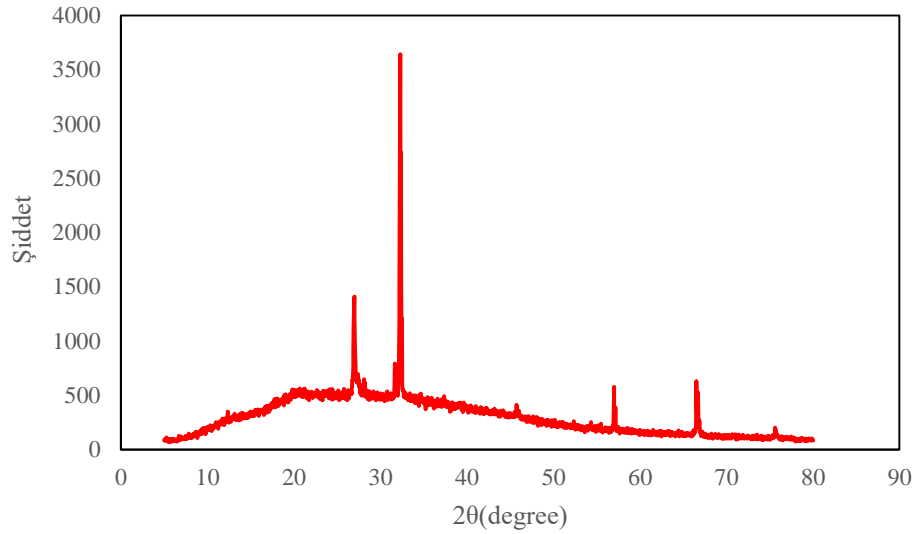
Şekil 4.6 detaylı olarak incelendiğinde hidrotermal yöntemle MoS₂'ün PGE üzerinde kaplanması sonucunda mikro çiçek benzeri yapıların başarı ile büyüdüğü gözlenmiştir. Sunulan şekilde her bir MoS₂ mikro çiçeğinin iç içe geçmiş nanoyaprakları içerdiğini gösterir. Nano yapıların kısmen birbirine yapıştığı ve az miktarda blok benzeri yapı

içerdiği görülmüştür. Birbirine bağlı nano tabakalar MoS₂ yüzey alanını iyileştirerek gözenekli yapıları sayesinde sıvı elektrolit içinde elektron taşınması için verimli bir alan oluşturur.

4.3 PGE Elektrotlarının XRD Görüntüleri

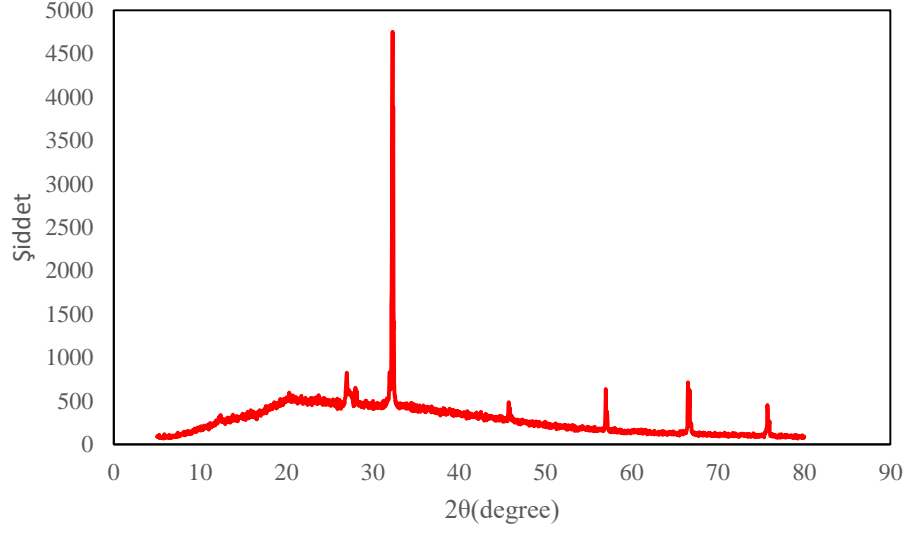
Grafit elektrota ait XRD spektrumu incelendiğinde işlem görmemiş grafit elektrot ile hidrotermal yöntemle kaplanmış MoS₂ elektrot için en belirleyici özelliklerden birisi de x ışını kırınım desenleri (XRD) arasındaki farktır.

Şekil 4.7’te XRD’deki işlem görmemiş grafit elektrot için 2θ değerlerinde 26,89; 32,28; 57,00; 66,51 karşılık gelen fazların pikleri (110), (111), (220), (311) atandığı tespit edilmiştir.



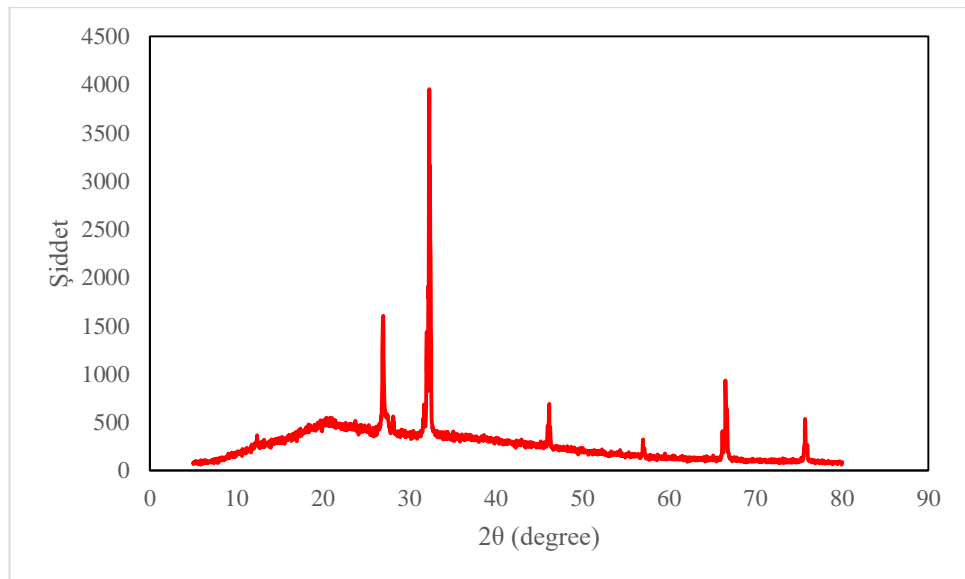
Şekil 4.7: İşlem görmemiş grafit elektrot için XRD Spektrumu

Şekil 4.8 XRD’deki şartlandırılmış kalem ucu grafit elektrot için 2θ değerlerinde 26,98; 32,28; 57,00; 66,54 karşılık gelen fazların pikleri (110), (111), (220), (311) atandığı tespit edilmiştir.



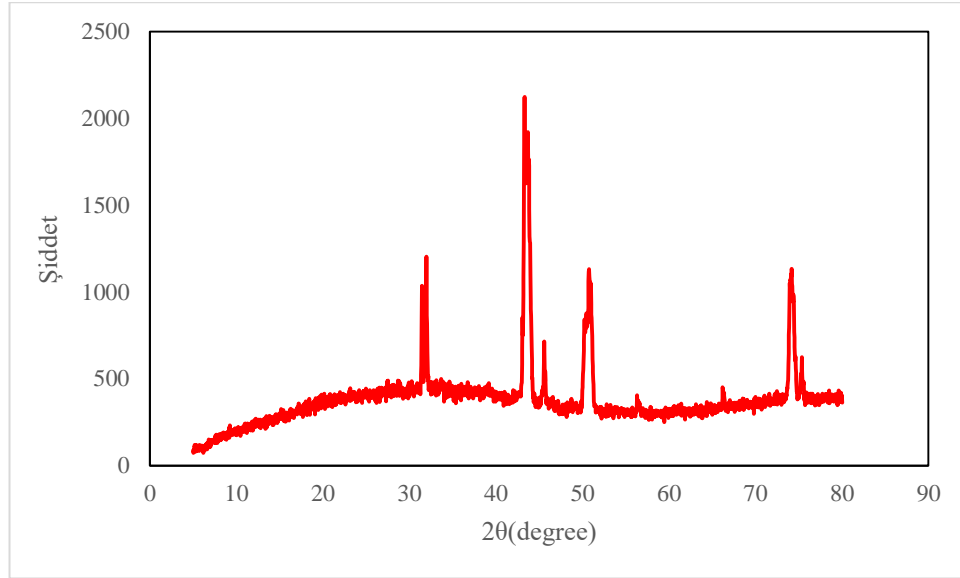
Şekil 4.8: Şartlandırılmış grafit elektrot için XRD spektrumu

Şekil 4.9 XRD’de grafen oksit ile modifiye edilmiş kalem ucu grafit elektrot için 2θ değerlerinde 26,95; 32,28; 46,15; 57,00; 66,54 karşılık gelen fazların pikleri (110), (111), (211), (220), (311) atandığı tespit edilmiştir. Şartlandırılmış elektrotta göre kıyaslandığında grafen oksite ait spesifik pikin 26,95’te arttığı bize grafen oksitin bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.9: Grafen oksit (daldırma) modifiye elektrot için XRD spektrumu

Şekil 4.10 XRD’de hidrotermal yöntemle kaplanmış MoS₂ elektrot için 2θ değerlerinde 31,44; 43,70; 45,58; 50,76; 56,30; 66,20; 74,20 karşılık gelen fazların pikleri (200), (220), (220), (310), (222), (400), (420) atandığı tespit edilmiştir. 50,76’da gelen MoS₂’e özgü pik gelerek PGE elektrotuna bağlandığı görülmektedir.



Şekil 4.10: Hidrotermal MoS₂ ile hazırlanan elektrot için XRD spektrumu

4.4 PGE Elektrotlarının Fiziksel Görüntüsü

Kalem ucu elektrotların Şekil 4.11’de görüntüleri sunulmuştur. Grafen oksitli yapının üzerine hidrotermal yöntemle 200°C’de 20 saat MoS₂ kaplanması sonucu koyu siyah renkli kalem ucu elektrot meydana geldi. Kaplama yaparken aynı zamanda tutturmak için kullanılan bakır bantın da MoS₂ ile kaplandığı Şekil 4.11’de görülmektedir.

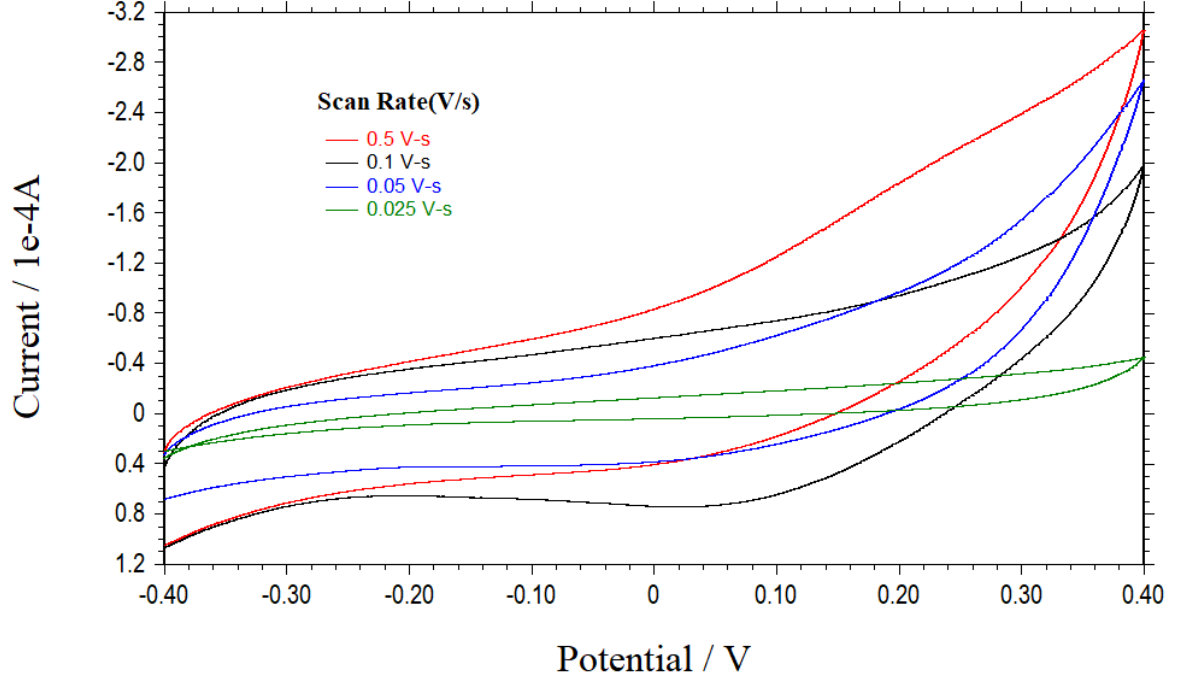


Şekil 4.11: PGE elektrotlarının kaplama görüntüleri: A) Şartlandırılmış grafit elektrot B) Grafen oksit (daldırma) modifiye elektrot C) Grafit elektrot üzerinde MoS₂ büyümesi

4.5 Hidrotermal Yöntemle Modifiye Edilen Elektrotlarla Elektrokimyasal Çalışmalar

4.5.1 Tarama Hızının Etkisi

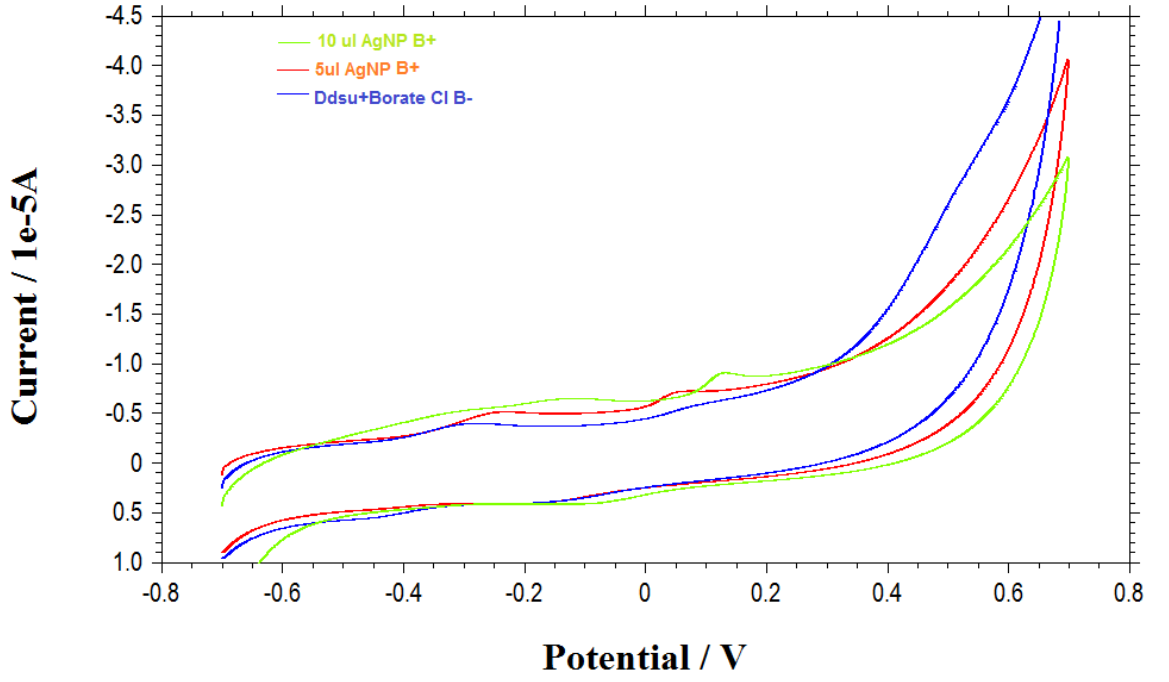
Dönüşümlü voltametri tekniğinde tarama hızının etkisi elektrotlara doğrudan etkisi olan önemli bir çalışmadır. Bu amaçla hidrotermal yöntemle modifiye PGE elektrotuna tarama hızının pik akımına ve pik potansiyeline etkisi incelenmiştir. 0.5V, 0.1V, 0.05V ve 0.025V tarama hızlarında destek elektrolit içinde dönüşümlü voltagramlar alınarak üst üste çakıştırılmıştır. Şekil 4.12’de görüleceği üzere düşük tarama hızında daha küçük artık akım ölçülmüştür. Bu durum PGE yüzeyine tabakalar halinde yerleşen MoS₂ yapısından kaynaklandığı ve kendi doğasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden çalışmada tarama hızı olarak 0.025 V seçilmiştir.



Şekil 4.12: Hidrotermal MoS₂ modifiye elektrotta 0.5V, 0.1V, 0.05V ve 0.025V tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar

4.5.2 Tarama Potansiyel Aralığı Etkisi

Tarama potansiyel aralığı seçilirken AgNP'nin hidrotermal yöntemle modifiye edilmiş elektrotta voltamogramlar alınırken sadece AgNP pikini belirleme adına geniş volt aralığında ölçümler alınmıştır. Anodik sıyırma yöntemiyle -0.8V ile +0.8V tarama aralığında taranmıştır. Geniş volt aralığında tarama yapıldığında AgNP'den ayrı olarak MoS₂'nin de çok güçlü bir pik yaptığı gözlenmiştir. Şekil 4.13 incelendiğinde -0.3V'ta gelen MoS₂'e ait pik iken 0.1V'da gelen AgNP'ye aittir. Sonraki taramalarda girişim etkisi yaratmasından dolayı aralık seçiminde daraltmaya gidilmiştir.



Şekil 4.13: Hidrotermal MoS₂ modifiye elektrotta (-0.8V, +0.8V) potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltagramlar

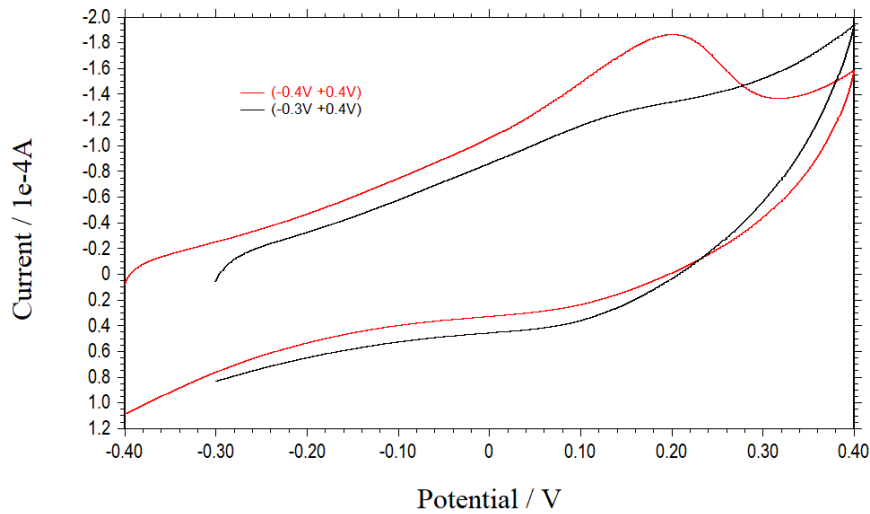
Hidrotermalle yöntemle modifiye MoS₂ PGE elektrot yüzeyinde AgNP tayinin elektrokimyasal davranışını incelemek için farklı tarama aralıklarında AgNP için voltamogramlar alınmıştır. (-0.30V, +0.40V) ve (-0.40V, +0.40V)'ta R² değerinin 0,95 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.15). Ancak elde edilen pik alanları karşılaştırıldığında az miktarda hedef molekül ortamda bulunduğu zaman daha iyi tespitini gerçekleştirebilmek için (-0.40V, +0.40V) tarama potansiyeli seçilmiştir. (-0.40V, +0.40V) potansiyel aralığında anodik pikin daha negatife kaydığı ve aynı miktar stok AgNP konsantrasyonlarında yapılan çalışmalar sonucunda (-0.40V, +0.40V)'ta AgNP daha keskin ve yüksek pik akımı vermiştir (Şekil 4.14).

Tablo 4.1: Hidrotermal MoS₂ PGE -0.30 V ila +0.40 V'de AgNP için voltaj değerleri

Hidrotermal MoS ₂ (-0,30V, +0,40V)				
Toplam μL	AgNP (pM)	Ep(V)	İp(A)	Ah(C)
227	16	0,092	6,41E-06	5,25E-06
232	32	0,097	7,04E-06	5,87E-06
237	47	0,105	8,49E-06	7,58E-06
242	61	0,123	9,97E-06	9,52E-06
247	75	0,132	1,21E-05	1,20E-05

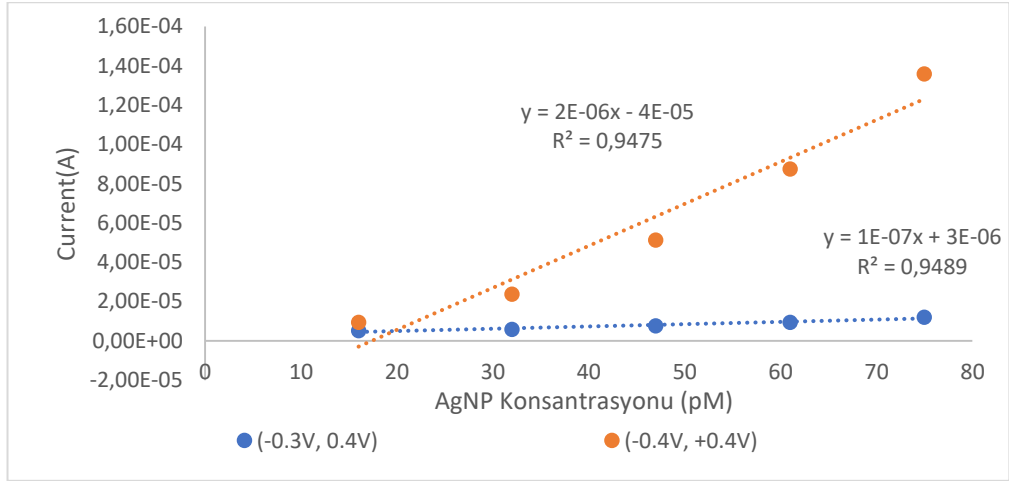
Tablo 4.2: Hidrotermal MoS₂ PGE -0.40 V ila +0.40 V'de AgNP için voltaj değerleri

Hidrotermal MoS ₂ (-0,40V, +0,40V)				
Toplam μL	AgNP (pM)	Ep(V)	İp(A)	Ah(C)
227	16	0,082	1,18E-05	9,51E-06
232	32	0,102	2,16E-05	2,38E-05
237	47	0,135	4,23E-05	5,14E-05
242	61	0,19	6,80E-05	8,75E-05
247	75	0,207	1,05E-04	1,36E-04



Şekil 4.14: Hidrotermal MoS₂ modifiye elektrotta (-0.3V, +0.4V) ve (-0.4V, +0.4V) potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltagramlar

Tarama potansiyel aralığının etkisi incelendiğinde -0.4 V ile +0.4 V aralığında meydana gelen anodik pikin net olarak görülmesini sağladığı belirlenmiştir. Bu potansiyel aralığın seçilmesindeki sebebi girişim etkisi olmaması ve AgNP pikinin düzgün ayırt edilebilmesinden dolayı pikleri elimine etmek için bu aralık seçilmiştir.



Şekil 4.15: Hidrotermal MoS₂ modifiye elektrotta (-0.30V, +0.40V) ve (-0.40V, +0.40V) potansiyel aralığında alınan kalibrasyon grafiği

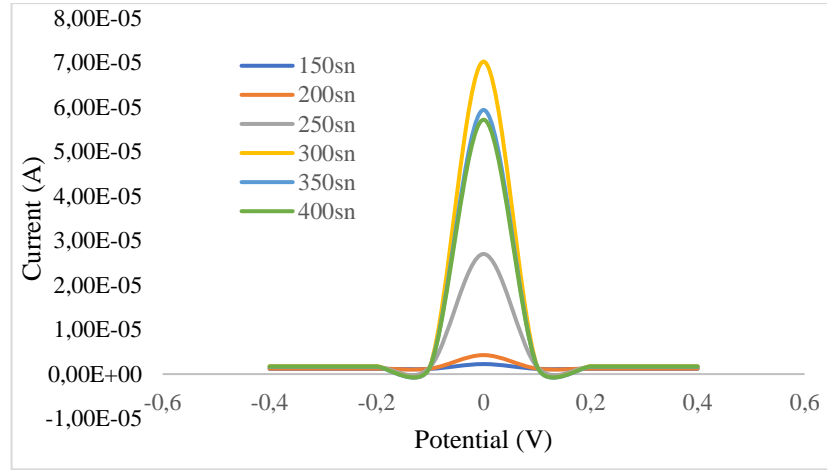
4.5.3 Biriktirme Süresi Etkisi

Anodik sıyırma voltametri için -0,40V'ta biriktirme potansiyelinde biriktirme süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için stok AgNP aynı aynı konsantrasyon kullanılarak 150 sn'den 400 sn'ye kadar değişen biriktirme zamanlarında anodik sıyırma voltamogramları alınmıştır. Alınan voltagramların pik yükseklikleri hesaplanmış ve biriktirme süresine karşı grafiği çizdirilmiştir. Pik yüksekliklerin tepe akım sonuçları Şekil 4.16'da verilmiştir.

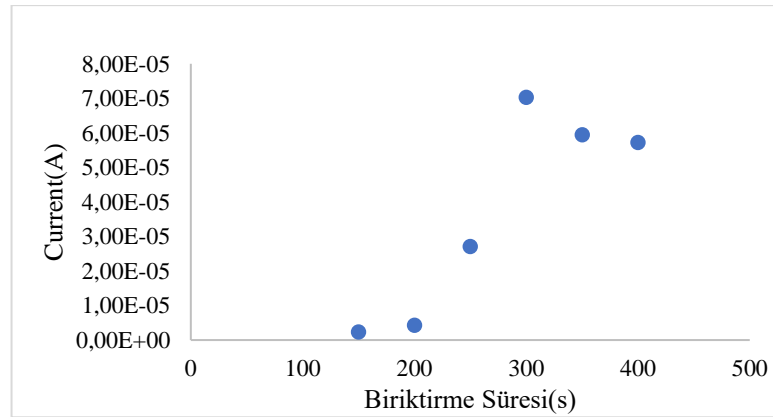
Hidrotermal yöntemle MoS₂ modifiye edilen elektrotta biriktirme süresi 250 s'ye kadar artış olduğu, 300 s'de maksimum pik akımı gösterdiği ve daha yüksek biriktirme sürelerinde azalma olduğu gözlenmiştir. Daha sonra çizdirilen grafikte 300 sn biriktirme süresinden sonra yapılan biriktirmenin belirgin bir artışa neden olmadığı görülmüştür (Şekil 4.17). Sonuç olarak anodik sıyırma voltametrisinde biriktirme süresi 300 sn olmasına karar verilmiştir.

Tablo 4.3: Ön koşullandırma pik akımı

Zaman Optimizasyonu	Zaman(sn)
2.25E-06	150
4.27E-06	200
2.70E-05	250
7.03E-05	300
5.94E-05	350
5.72E-05	400



Şekil 4.16: Zaman optimizasyonu tepe akım sonuçları



Şekil 4.17: Biriktirme süresi ile değişim grafiği

4.6 Elektrokimyasal Çalışmalar ile AgNP Tayini

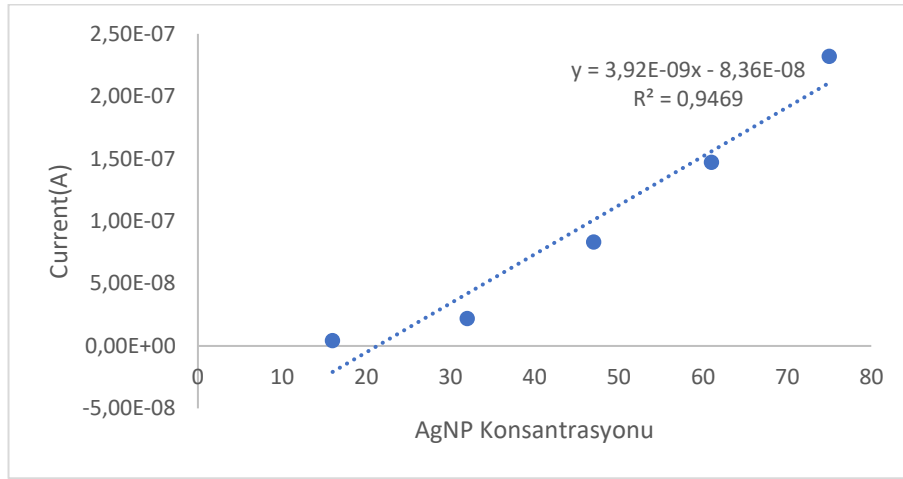
AgNP'nin şartlandırılmış elektrot, grafen oksit (daldırma) elektrot ve hidrotermal yöntemle MoS₂ elektrotta karşı elektrokimyasal olarak cevap verip vermediği incelenmiştir. Burada -0,4 V ile +0,4 V potansiyel aralığında anodik sıyırma voltmetrisi yöntemiyle voltamogramlar alınmıştır. İlk olarak tampon çözeltide numune olmadan ölçüm alınır. Tampon çözelti olarak 62,5 µL borik asit, 62,5 µL sodyum klorür ve 47 µL deiyonize su kullanılmıştır. Ortama 50 µM KMnO₄'ten 50 µL eklenmiştir. Daha sonra ortama AgNP eklenerek ölçümler alınır. KMnO₄ kuvvetli oksitleyici özelliği ile AgNP'lerin Ag⁺ iyonlarına oksitlemiştir. Ardından elektrot yüzeyine -0.4V potansiyel uygulanarak 300 saniye biriktirme işlemi yapılmış ve Ag⁺ iyonları indirgenmesiyle Ag⁰ olarak elektrot yüzeyinde biriktirilmiştir. Son olarak elektrot potansiyeli -0,4V'tan +0,4V'a potansiyel aralığında sıyırılmasıyla Ag⁰'ın Ag⁺ yükseltgenmesiyle bir akım oluşur. Elde edilen Ag⁺'nın bir elektrot yüzeyinde indirgenmesi ve ASV yöntemi ile saptanması açısından oldukça önemlidir [42]. Artan AgNP konsantrasyonuna karşı alınan voltamogramlar üst üste çakıştırılarak aşağıda sunulmuştur. AgNP ilavesi ile birlikte anodik pik geldiği gözlenmiştir. Şartlandırılmış elektrotta -0,1 V'ta, grafen oksit (daldırma) elektrotta -0,1 V'ta ve hidrotermal yöntemle MoS₂'de 0,1 V'ta anodik pik geldiği tespit edilmiştir. Buna göre AgNP'nin kalem ucu elektrotlara karşı elektrokimyasal olarak aktif bir davranış sergilediği sonucuna varılmıştır.

4.6.1 Şartlandırılmış PGE için AgNP Tayini

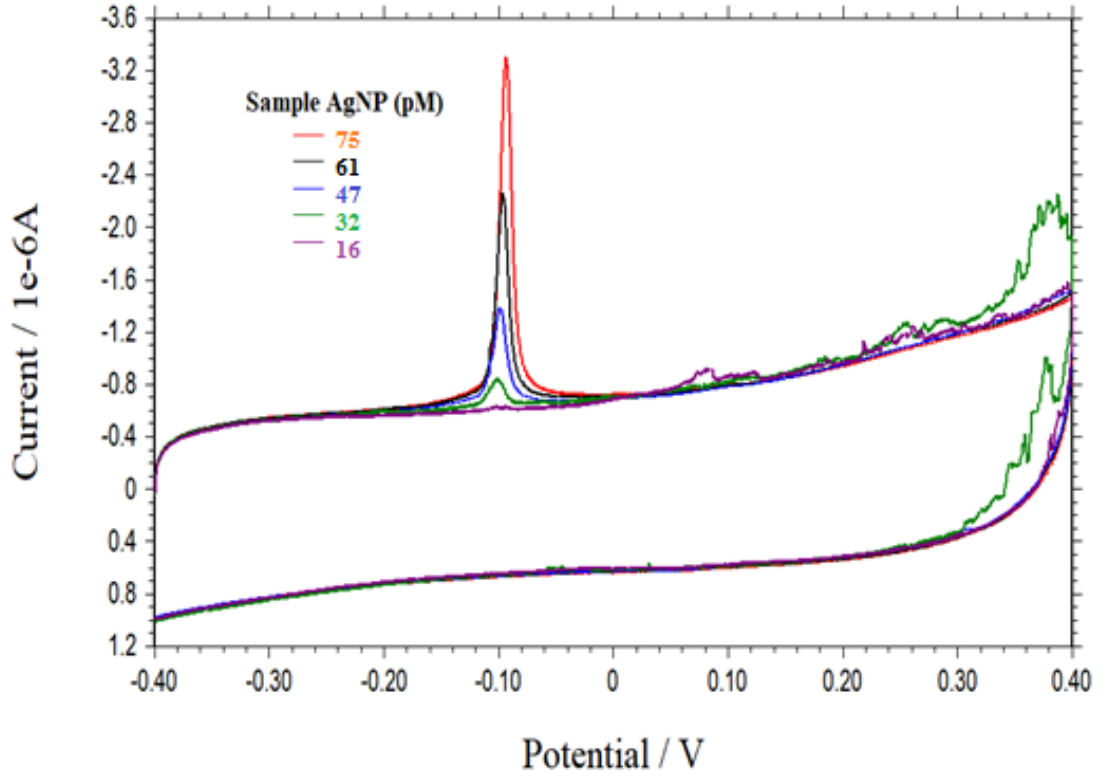
Şartlandırılmış grafit elektrotta anodik sıyırma voltmetrisi tekniği ile artan konsantrasyonlarda gümüş nanopartikül tayini yapılmıştır. Şartlandırılmış elektrotla ASV ile AgNP ölçümü Şekil 4.19'da verilmiştir. Tablo 4.4'de AgNP için voltaj değerleri verilmiştir. Şartlandırılmış elektrotla potansiyometrik artan AgNP konsantrasyonu Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.18'de tampon çözeltide alınan anodik sıyırma voltmetrisi için doğrunun eğimi 3,92 nA/pM bulunmuştur. ASV voltamogramı incelendiğinde şartlandırılmış elektrotta çok fazla gürültü meydana geldiği tespit edilmiştir. Düşük tayin limitlerinde AgNP ölçümü alınırken girişim etkisi yapabilme durumundan dolayı elektrot grafen oksit ile hazırlanan çözeltiliye daldırılmıştır.

Tablo 4.4: Şartlandırılmış PGE’de AgNP için voltaj değerleri

Şartlandırılmış Kalem Ucu (-0.40 V, +0.40 V)				
Toplam μL	AgNP (pM)	Ep(V)	İp(A)	Ah(C)
227	16	-0,102	3,49E-08	4,22E-09
232	32	-0,101	2,10E-07	2,19E-08
237	47	-0,099	7,44E-07	8,32E-08
242	61	-0,097	1,60E-06	1,47E-07
247	75	-0,094	2,62E-06	2,32E-07



Şekil 4.18: Şartlandırılmış PGE AgNP Konsantrasyon Miktarı



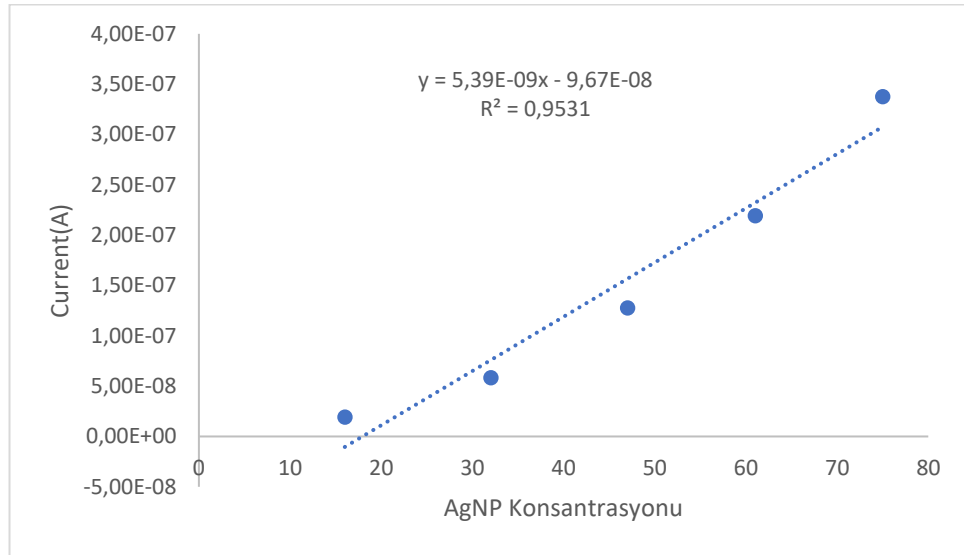
Şekil 4.19: Şartlandırılmış PGE ASV’de alınan AgNP tayini

4.6.2 Daldırılmış Grafen Oksit PGE için AgNP Tayini

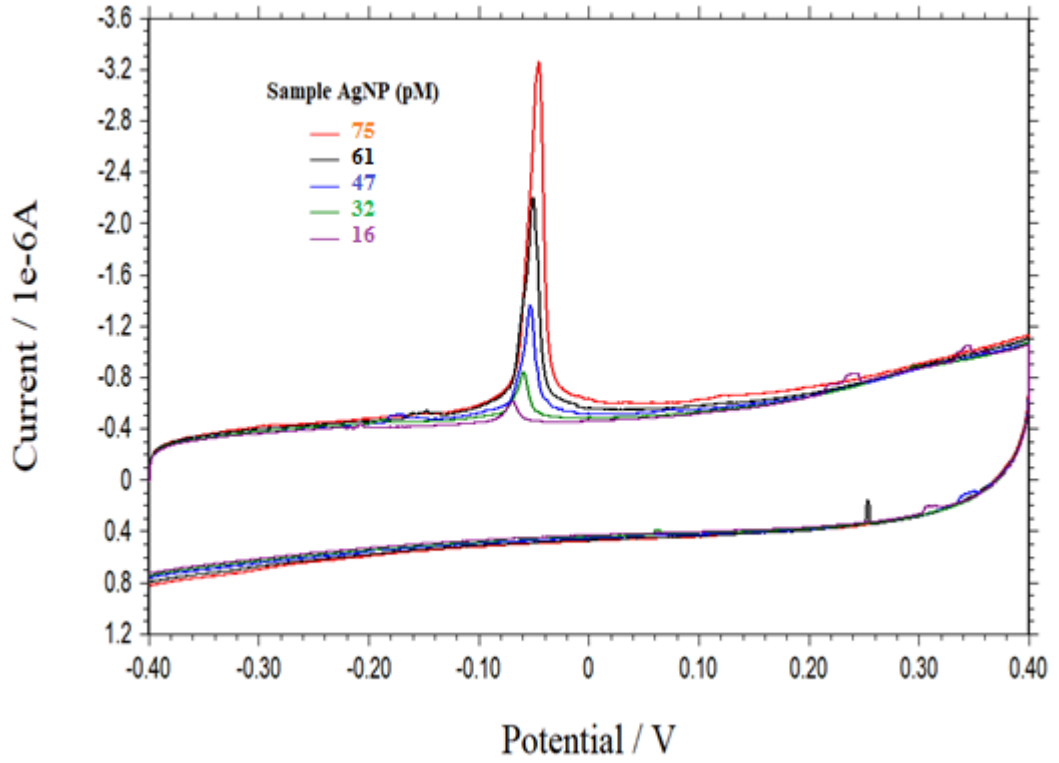
Daldırılmış grafen oksit kaplı elektrotta anodik sıyrma voltametri tekniği ile artan konsantrasyonlarda gümüş nanopartikül tayini yapılmıştır. Daldırılmış grafen oksit kaplı elektrotla ASV ile AgNP ölçümü Şekil 4.21’de verilmiştir. Tablo 4.5’te AgNP için voltaj değerleri verilmiştir. Daldırılmış grafen oksit modifiye elektrotla potansiyometrik artan AgNP konsantrasyonu Şekil 4.20’de verilmiştir. Şekil 4.20 incelendiğinde tampon çözeltide alınan anodik sıyrma voltametri için doğrunun eğimi 5,39 nA/pM bulunmuştur.

Tablo 4.5: Daldırılmış grafen oksit PGE’de AgNP için voltaj değerleri

Daldırılmış Grafen Kalem Ucu (-0.40 V, +0.40 V)				
Toplam μL	AgNP (pM)	Ep(V)	İp(A)	Ah(C)
227	16	-0,07	1,66E-07	1,92E-08
232	32	-0,059	3,70E-07	5,84E-08
237	47	-0,053	8,69E-07	1,28E-07
242	61	-0,05	1,67E-06	2,19E-07
247	75	-0,046	2,70E-06	3,38E-07



Şekil 4.20: Grafen oksit (daldırma) modifiye AgNP Konsantrasyon Miktarı



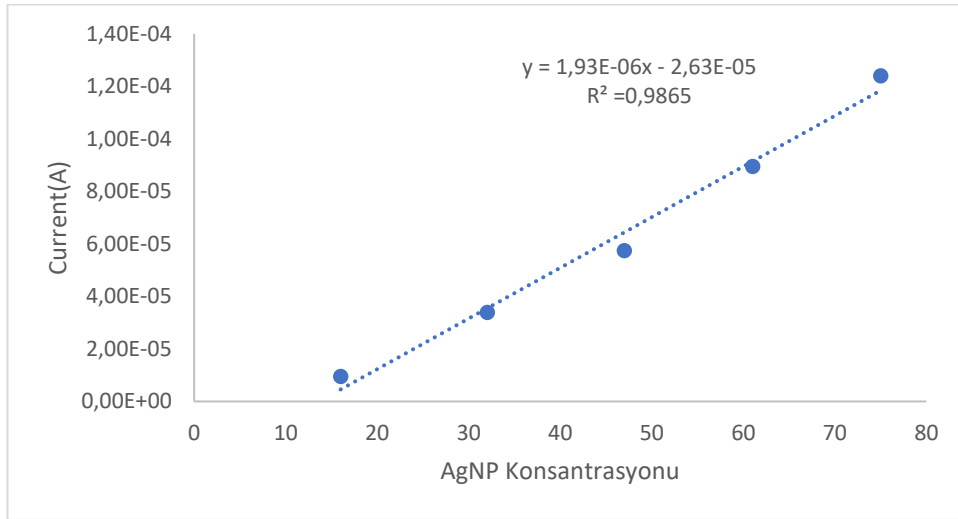
Şekil 4.21: Grafen oksit (daldırma) modifiye ASV’de alınan AgNP tayini

4.6.3 Hidrotermal MoS₂ PGE için AgNP Tayini

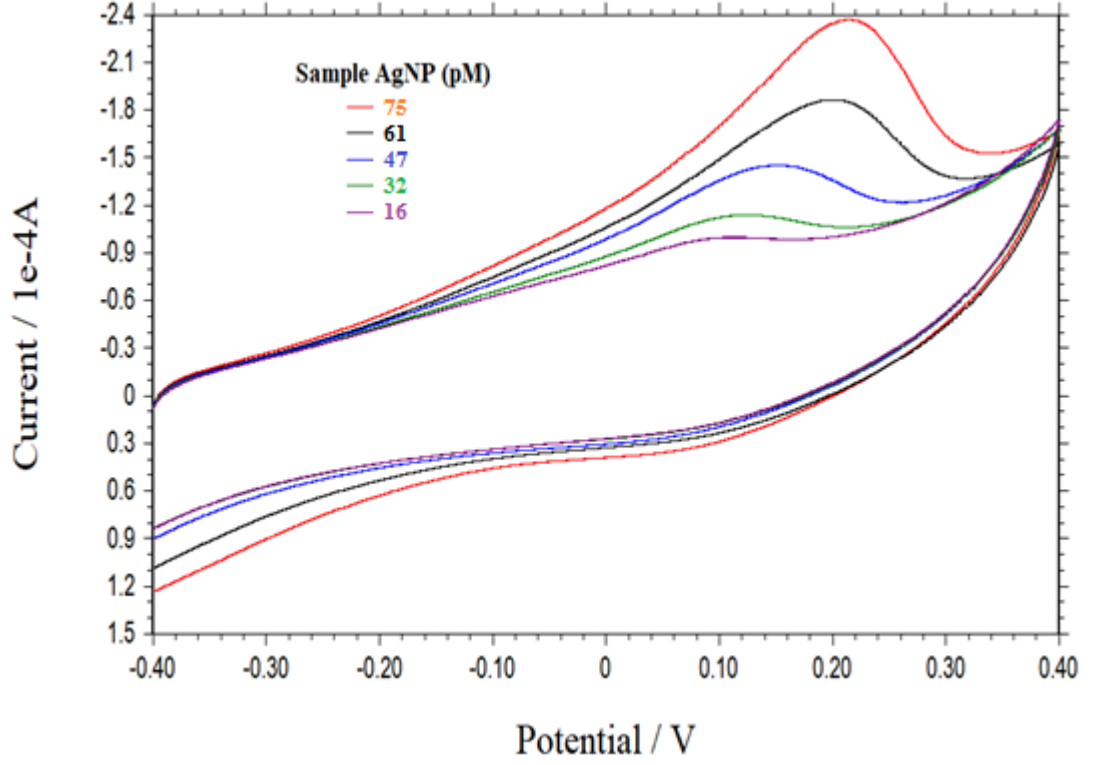
Hidrotermal yöntemle sentezlenen MoS₂ elektrotta anodik sıyırma voltametri tekniği ile artan konsantrasyonlarda gümüş nanopartikül tayini yapılmıştır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen MoS₂ elektrotla ASV ile AgNP ölçümü Şekil 4.23’te verilmiştir. Tablo 4.6’da AgNP için voltaj değerleri verilmiştir. MoS₂ kaplı elektrotun potansiyometrik artan AgNP ölçümü Şekil 4.22’de verilmiştir. Şekil 4.22 incelendiğinde tampon çözeltide alınan anodik sıyırma voltametri için doğrunun eğimi 1,93 $\mu\text{A/pM}$ bulunmuştur.

Tablo 4.6: Hidrotermal MoS₂ PGE’de AgNP voltaj değerleri

Hidrotermal MoS ₂ (-0.4 V, +0.4 V)				
Toplam uL	AgNP (pM)	Ep(V)	İp(A)	Ah(C)
227	16	0,082	1,18E-05	9,51E-06
232	32	0,102	2,16E-05	3,38E-05
237	47	0,135	4,23E-05	5,74E-05
242	61	0,19	6,80E-05	8,95E-05
247	75	0,207	1,05E-04	1,24E-04



Şekil 4.22: Hidrotermal MoS₂ için AgNP konsantrasyonu miktarı



Şekil 4.23: Hidrotermal MoS₂ modifiye ASV’de alınan AgNP tayini

Şartlandırma ile elektrot hazırlama yönteminde bazik suda 15 dakika beklettikten sonra CV ile ön şartlandırma işlemine tutulmuştur. Daha sonra artan stok AgNP konsantrasyonlarında şartlandırılmış elektrottan alınan dönüşümlü voltamogramlarda ortamda çok fazla gürültü meydana geldiği gözlenmiştir. Ortamda meydana gelen bu gürültüyü engellemek için fiziksel modifikasyon yöntemi olan grafen oksitle daldırma metodunda %50 asetat tamponu ve %50 grafen oksit ile hazırlanan çözeltide 30 dakika boyunca kalem ucu elektrotlar bekletilmiştir. Artan konsantrasyonlarda stok AgNP ölçümü alındığında şartlandırmaya göre daha yüksek pik alanı elde edilmiştir. Pik alanını daha hassas ölçmek için grafen oksit kaplı elektrotun üzerini hidrotermal yöntemle MoS₂ kaplanarak stok AgNP ölçümü alınmıştır. Hidrotermal yöntemle MoS₂ kaplanan kalem ucu elektrotun şartlandırılmış elektrot ve grafen oksit (daldırma) modifiye elektrota kıyasla daha yüksek pik alanı elde edilmiştir.

4.7 Elektrokimyasal Çalışmanın Validasyonu

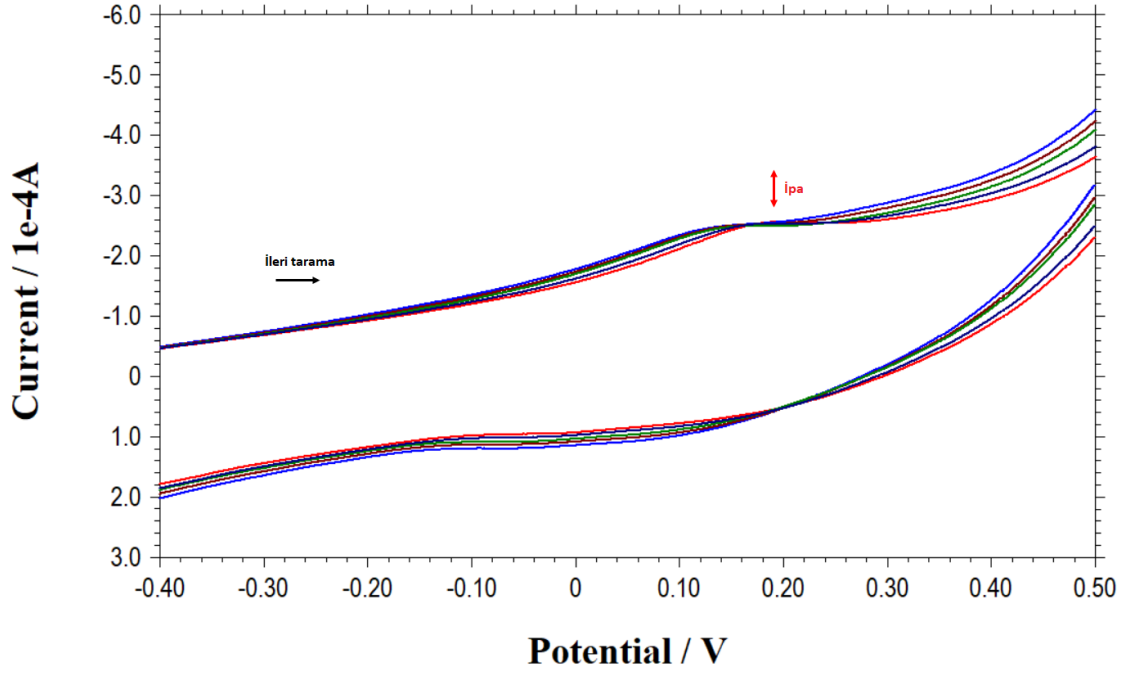
Kullanılan cihazın, sistem veya tekniğin başarımının belirli koşullar altında uygunluğunu gösterebilmek adına yapılan bütün işlemler validasyon olarak adlandırılır. Analitik yöntemlerin validasyonunda bilimsel olarak güvenilirliği tekrarlanabilir ölçümlerin elde edilmesi açısından oldukça önem arz etmektedir. Aşağıdaki parametrelerin değerlendirilmesi ile sistem doğrulanmıştır.

4.7.1 Tekrarlanabilirlik

20 µl AgNP bulunan tampon elektrolit çözeltisi içeren, optimum koşullar ve parametrelerde hidrotermal yöntemle MoS₂ modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde biriktirme yapılmıştır. Yapılan bu işlemler 5'er kez ölçümler alınarak tekrar edilmiştir. Elde edilen verilerdeki pikler üst üste çakıştırma metodu kullanılarak pik potansiyeli ve pik akımının tekrarlanabilirliği incelenmiştir (Şekil 4.24). Aynı çözeltide gün içerisinde aralıksız 5'er defa ölçümler alınan voltamogramların not edilmesiyle pik akımlarının bağıl standart sapma (B.S.S) hesaplanmıştır. Alınan ölçümler Tablo 4.7'de verilmiştir. AgNP'ye ait pik akımlarının bağıl standart sapma değeri 0,62 hesaplanmıştır. Burdan yola çıkarak elde edilmiş olan piklerin akım değerlerinin tekrarlanması açısından elverişli olduğu görülmüştür.

Tablo 4.7: Hidrotermal MoS₂ için tekrarlanabilirlik verileri

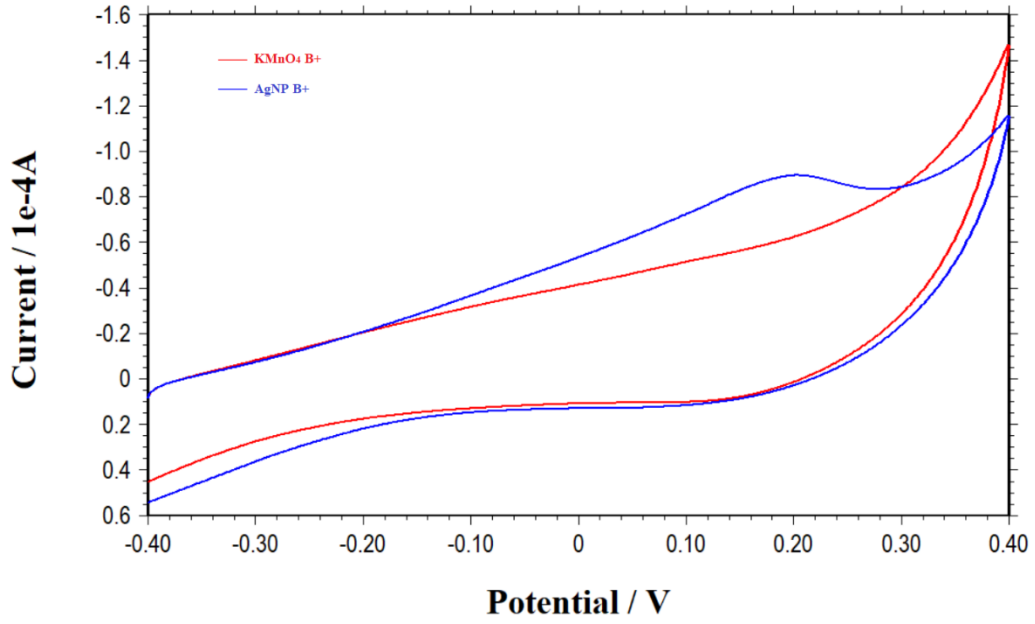
Hidrotermal MoS ₂ (-0.4V, +0.4V)				
	AgNP (pM)	Ep(V)	İp(A)	Ah(C)
1	61	0,098	1,10E-04	7,12E-05
2	61	0,109	1,12E-04	7,20E-05
3	61	0,109	1,23E-05	7,22E-05
4	61	0,104	1,18E-05	7,14E-05
5	61	0,109	1,11E-04	7,14E-05



Şekil 4.24: Hidrotermal MoS₂ için AgNP için aynı gün içinde alınan voltamogramlar

4.7.2 Seçicilik

Ölçüm esnasında belirlenen analitin ortamdaki varlığını doğru bir şekilde tespit edebilmek, analitik tekniğin seçiciliğinin kanıtıdır. Hidrotermal yöntemle MoS₂ modifiye edilmiş elektrotta, destek elektrolit çözeltisi içinde cam hücreye gümüş nanopartikül eklenmeden önce aynı parametreler ve potansiyel aralığında ölçümler alınmıştır. AgNP'ye ait pik akımını ve potansiyel değerini etkileyecek herhangi bir voltametrik olarak sinyal tespit edilmemiştir. Şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.25: Hidrotermal yöntemle MoS₂ modifiye edilmiş elektrotta, destek elektrolit çözeltisinde AgNP eklendiği ve eklenmediği durumda alınan voltamogram

4.7.3 Duyarlılık

PGE elektrot yüzeyinde şartlandırılmış, grafen oksit (daldırma) ve hidrotermal MoS₂ ile hazırlanmış elektrotların AgNP tayininde duyarlılığı kalibrasyon eğimleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Bunun sonucunda anodik sıyırma voltametri için duyarlılığı şartlandırılmış elektrot için 3,92 nA/pM, grafen oksit (daldırma) elektrot için 5,39 nA/pM ve hidrotermal yöntemle MoS₂ elektrot için 1,93 µA/pM olduğu gözlenmiştir. Hidrotermal yöntemle MoS₂ hazırlanan elektrotun duyarlılığı nA seviyelerinden µA seviyelerine taşıyarak yüksek duyarlılıkta AgNP tayini yapabildiği tespit edilmiştir.

4.7.4 Gözlenebilme Sınırı

Yapılan analitik teknikler için çizimi yapılan kalibrasyon grafikleri değerlendirilmiş ve gözlenebilme sınırı hesaplanarak not edilmiştir. Gözlenebilme sınırını 3 s/m eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlikte görülen m değeri eğimi, s değeri standart sapmayı göstermektedir. Anodik sıyırma voltametri için gözlenebilme sınırı

şartlandırılmış PGE için 19,05 pM, grafen oksit (daldırma) 17,86 pM ve hidrotermal MoS₂ için 9,43 pM olarak bulunmuştur.

4.7.5 Tayin Sınırı

Anodik sıyırma voltametri için tayin sınırlarını belirlemek amacıyla 10 s/m denklemi kullanılmıştır. Yapılan hesaplamalar neticesinde şartlandırılmış elektrotta ASV için tayin sınırı 75,68 pM, grafen oksit (daldırma) ASV için tayin sınırı 59,55 pM ve hidrotermal MoS₂ için 31,45 pM olarak bulunmuştur.

Bölüm 5

Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, tıbbi uygulamalarda ve biyosensör yaklaşımlarında oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan gümüş nanopartikülün elektrokimyasal tayini için grafen oksit ve MoS₂ esaslı bir elektrot malzemesi geliştirilmiştir. Elektrot yüzeyi olarak kullanmak için mükemmel 2D malzemeler olarak çalışabildiği keşfi yakın zamanda gerçekleşen MoS₂ hazırlanmış ve karakterizasyonu yapılmıştır. MoS₂ hidrotermal yöntemle sentezlenerek grafen oksit ile modifiye edilmiş PGE üzerinde büyütüldüğünde MoS₂/PGE elektrot üretimi için basit ve düşük maliyetli bir teknik geliştirilmiştir.

Kullanım alanı genişliği ve biyomedikal öneme sahip olan gümüş nanopartikülün, geliştirilen bu yeni nesil MoS₂ elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak davranışları incelenmiştir. Başta elektrot yüzeyi için olmak üzere elektrolit ortam ve tayin maddesi AgNP için voltametrik davranışlara bağlı olarak yöntemler geliştirilmiştir. Elektrokimyasal çalışmada alınan voltamogramlardan elde edilen sonuçlar için en uygun miktar ve optimum parametreler belirlenmiştir.

Elektrot yüzeyi olarak kullanılan hidrotermal MoS₂'ün ve grafen oksit modifiye MoS₂'ün karakterizasyon çalışmalarında FTIR ile elde edilen gerilim bandı titreşimleri işlem görmemiş kalem ucu, grafen oksit kaplı PGE ve hidrotermal yöntemle MoS₂ için karşılaştırılmıştır. MoS₂'e ait Mo-S bandı ve çoklu sülfat grupları meydana gelmiştir.

Hidrotermal yöntemle sentezlenen MoS₂'e ait bir diğer karakterizasyon XRD spektrumudur. Elde edilen 2-theta değerleri ve hesaplanan d mesafeleri sonuçları incelenmiş ve literatürde kabul edilen değerlerle örtüştüğü tespit edilmiştir.

SEM görüntülerinde PGE üzerinde hidrotermal yöntemle mikro çiçek benzeri MoS₂ yapılar başarılı bir şekilde büyüdüğü tespit edilmiştir. Son olarak kalem ucunda MoS₂ ile kaplandığının fiziksel görüntüleri de belirtilmiştir.

AgNP tayini için yeni nesil hidrotermal MoS₂ elektrot yüzeyi için Anodik Sıyırma Voltametri yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemin duyarlılığı, potansiyel aralıkları ve biriktirme süreleri belirlenmiştir. Voltamogramlardan elde edilen piklerin yüksekliklerin düzgün olarak elde edilmesi ve kapasitif akımın etkisini azaltmak için elektrota ön şartlandırma yapılmıştır. Grafiğin ve piklerin düzgün olarak elde edilmesi, girişim etkilerinin ortadan kaldırılması ve gürültü oluşmaması için ön şartlandırma yapılması gerektiği tespit edilmiştir.

AgNP tayininde anodik sıyırma voltametri yöntemiyle voltamogramlar alınmıştır. KMnO₄ kuvvetli oksitleyici özelliği ile AgNP'lerin Ag⁺ iyonlarına oksitlemiştir. Ardından elektrot yüzeyine -0.4V potansiyel uygulanarak 300 saniye biriktirme işlemi yapılmış ve Ag⁺ iyonları indirgenmesiyle Ag⁰ olarak elektrot yüzeyinde biriktirilmiştir. Son olarak elektrot potansiyeli -0,4V'tan +0,4V'a potansiyel aralığında sıyırılmasıyla Ag⁰'ın Ag⁺ yükseltgenmesiyle bir akım oluşur. Elde edilen Ag⁺'nın bir elektrot yüzeyinde indirgenmesi ve ASV yöntemi ile saptanması açısından oldukça önemlidir.

AgNP tayininde daha duyarlı ve seçiciliği yüksek sonuçlar elde edebilmek için PGE yüzeyi fiziksel yöntemle grafen oksit ile kaplandıktan sonra hidrotermal yöntemle MoS₂ yüzeyi elde edilmiştir. Duyarlık değişimi PGE grafen oksit elektrot ve MoS₂, grafen oksit daldırma elektrot ve şartlandırılmış elektrot yüzeylerinde ayrı ayrı incelenmiştir. Hidrotermal yöntemle MoS₂ hazırlanan elektrotun duyarlılığı nA seviyelerinden µA seviyelerine taşıyarak yüksek duyarlılıkta AgNP tayini yapabildiği tespit edilmiştir.

Tarama hızının değişimi voltamogramlara etkisi incelenmiş ve 0.1V ve 0.025V'luk tarama hızlarında potansiyel voltamogramlar alınmıştır. 0.025V'luk tarama hızında kapasitif akımın düştüğü tespit edilmiştir.

Tarama potansiyel aralığının etkisi incelendiğinde (-0.8V, +0.8V), (-0.4V, +0.3V) ve (-0.4V, +0.4)'te potansiyel aralıklarında denenmiştir. En uygun aralık olarak (-0.4V, +0.4)'te meydana gelen anodik pikin net olarak görülmesini sağladığı belirlenmiştir.

Bu aralıkta diğerk iyonlardan ve elektrot yüzeyinden kaynaklı piklerin girişim etkisinin de ortadan kalktığı tespit edilmiştir.

Biriktirme süresinin tayin üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hidrotermal yöntemle MoS₂ modifiye edilen elektrotta biriktirme süresi 250 s'ye kadar artış olduğu, 300 s'de maksimum pik akımı gösterdiği ve daha yüksek biriktirme sürelerinde azalma olduğu gözlenmiştir. Zaman optimizasyonunda 150 sn de meydana gelen pik akımı 2.25 µA iken 300 sn anodik sıyırma voltametrisinde 70.3 µA daha yüksek pik akımı verdiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak anodik sıyırma voltametrisinde biriktirme süresi 300 sn olmasına karar verilmiştir.

Geliştirilen yöntemlerin validasyonları yapılarak tekrarlanabilirliği, duyarlılığı, seçiciliği, gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı belirlenmiştir.

Kaynaklar

- [1] D. K. Nandi et al., “Highly Uniform Atomic Layer-Deposited MoS₂@3D-Ni-Foam: A Novel Approach to Prepare an Electrode for Supercapacitors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 46, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b12248.
- [2] S. L. Zhang, H. H. Choi, H. Y. Yue, and W. C. Yang, “Controlled exfoliation of molybdenum disulfide for developing thin film humidity sensor,” *Curr. Appl. Phys.*, 2014, doi: 10.1016/j.cap.2013.11.031.
- [3] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, “The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties,” *Adv. Phys.*, vol. 18, no. 73, 1969, doi: 10.1080/00018736900101307.
- [4] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
- [5] N. Saha and S. Dutta Gupta, “Low-dose toxicity of biogenic silver nanoparticles fabricated by *Swertia chirata* on root tips and flower buds of *Allium cepa*,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 330, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.01.021.
- [6] W. Zhang et al., “An electrochemical sensor for detecting triglyceride based on biomimetic polydopamine and gold nanocomposite,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, no. 48, 2014, doi: 10.1039/c4tb01439a.
- [7] K. J. Huang, Y. J. Liu, H. B. Wang, and Y. Y. Wang, “A sensitive electrochemical DNA biosensor based on silver nanoparticles-polydopamine@graphene composite,” *Electrochim. Acta*, vol. 118, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.019.

- [8] S. Niu, B. Han, W. Cao, and S. Zhang, "Sensitive DNA biosensor improved by Luteolin copper(II) as indicator based on silver nanoparticles and carbon nanotubes modified electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 651, no. 1, 2009, doi: 10.1016/j.aca.2009.08.002.
- [9] M. H. Cho, J. Ju, S. J. Kim, and H. Jang, "Tribological properties of solid lubricants (graphite, Sb₂S₃, MoS₂) for automotive brake friction materials," *Wear*, 2006, doi: 10.1016/j.wear.2005.04.003.
- [10] H. Wang, Z. Sofer, J. G. S. Moo, and M. Pumera, "Simultaneous self-exfoliation and autonomous motion of MoS₂ particles in water," *Chem. Commun.*, 2015, doi: 10.1039/c5cc03401a.
- [11] J. Heising and M. G. Kanatzidis, "Exfoliated and restacked MoS₂ and WS₂: Ionic or neutral species? Encapsulation and ordering of hard electropositive cations," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 50, 1999, doi: 10.1021/ja991644d.
- [12] Y. Xie et al., "Ultrabroadband MoS₂ Photodetector with Spectral Response from 445 to 2717 nm," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 17, 2017, doi: 10.1002/adma.201605972.
- [13] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, "Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 13, 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.136805.
- [14] K. K. KAM and B. A. PARKINSON, "ChemInform Abstract: Detailed Photocurrent Spectroscopy Of The Semiconducting Group V**ib** Transition Metal Dichalcogenides," *Chem. Informationsd.*, vol. 13, no. 22, 1982, doi: 10.1002/chin.198222004.
- [15] P. Johari and V. B. Shenoy, "Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains," *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, 2012, doi: 10.1021/nn301320r.

- [16] L. W. Yang, Y. D. Liu, L. Ren, X. Qi, and J. X. Zhong, "Preparation, characterization and photoelectrochemical property of ultrathin MoS₂ nanosheets via hydrothermal intercalation and exfoliation route," 2013, doi: 10.1364/n3.2013.nsa3a.36.
- [17] Q. Tang and Z. Zhou, "Graphene-analogous low-dimensional materials," *Progress in Materials Science*. 2013, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.04.003.
- [18] C. Tan et al., "Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials," *Chemical Reviews*. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00558.
- [19] W. Li et al., "Gas Sensors Based on Mechanically Exfoliated MoS₂ Nanosheets for Room-Temperature NO₂ Detection," *Sensors (Basel)*., vol. 19, no. 9, 2019, doi: 10.3390/s19092123.
- [20] F. Xiong et al., "Li Intercalation in MoS₂: In Situ Observation of Its Dynamics and Tuning Optical and Electrical Properties," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 10, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b02619.
- [21] P. Gnanasekar, D. Periyagounder, A. Nallathambi, S. Subramani, M. Palanisamy, and J. Kulandaivel, "Promoter-free synthesis of monolayer MoS₂ by chemical vapour deposition," *CrystEngComm*, vol. 20, no. 30, 2018, doi: 10.1039/c8ce00576a.
- [22] B. P. Kafle, "Introduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization," in *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, 2020.
- [23] N. Chaudhary, M. Khanuja, Abid, and S. S. Islam, "Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanosheets for multiple wavelength optical sensing applications," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 277, 2018, doi: 10.1016/j.sna.2018.05.008.
- [24] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Third Edition. 2006.
- [25] J. Hanlan, D. A. Skoog, and D. M. West, "Principles of Instrumental Analysis," *Stud. Conserv.*, 1973, doi: 10.2307/1505543.

- [26] O. Lazcka, F. J. Del Campo, and F. X. Muñoz, "Pathogen detection: A perspective of traditional methods and biosensors," *Biosensors and Bioelectronics*. 2007, doi: 10.1016/j.bios.2006.06.036.
- [27] K. Izutsu and S. Kojima, "Excipient crystallinity and its protein-structure-stabilizing effect during freeze-drying," *J. Pharm. Pharmacol.*, 2002, doi: 10.1211/002235702320266172.
- [28] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, and J. Robinson, *Instrumental methods in electrochemistry*. 2001.
- [29] H.-J. Schmidt, "Kh. Brainina, E. Neyman: Electroanalytical stripping methods, Volume 126, aus der Reihe: Monographs on analytical chemistry and its applications, John Wiley & Sons, Ltd., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1993, ISBN 0-471-59506-3, 198 Sei," *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, 1994, doi: 10.1002/bbpc.19940980825.
- [30] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Second Edition. 2000.
- [31] B. C. Smith, *Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy*, second edition. 2011.
- [32] R. Jenkins and R. L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. 1996.
- [33] P. Sahatiya and S. Badhulika, "Strain-modulation-assisted enhanced broadband photodetector based on large-area, flexible, few-layered Gr/MoS₂ on cellulose paper," *Nanotechnology*, 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa8587.
- [34] M. Sookhakian, W. J. Basirun, B. T. Goh, P. M. Woi, and Y. Alias, "Molybdenum disulfide nanosheet decorated with silver nanoparticles for selective detection of dopamine," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfb.2018.12.058.
- [35] N. Vishnu and S. Badhulika, "Single step grown MoS₂ on pencil graphite as an electrochemical sensor for guanine and adenine: A novel and low cost electrode for DNA studies," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 124–125, 2019.

- [36] R. Zribi et al., "Exfoliated 2D-MoS₂ nanosheets on carbon and gold screen printed electrodes for enzyme-free electrochemical sensing of tyrosine," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 303, p. 127229, 2020, doi: 10.1016/j.snb.2019.127229.
- [37] M. Gusain, A. Dubey, M. Das, and S. K. Singh, "Facial surfactant-free hydrothermal synthesis of MoS₂ microflower and its effect in electrochemical properties," *J. Solid State Chem.*, vol. 274, 2019, doi: 10.1016/j.jssc.2019.03.010.
- [38] R. Sha and S. Badhulika, "Few layered MoS₂ grown on pencil graphite: A unique single-step approach to fabricate economical, binder-free electrode for supercapacitor applications," *Nanotechnology*, vol. 30, no. 3, 2019, doi: 10.1088/1361-6528/aaed78.
- [39] X. Wang, F. Nan, J. Zhao, T. Yang, T. Ge, and K. Jiao, "A label-free ultrasensitive electrochemical DNA sensor based on thin-layer MoS₂ nanosheets with high electrochemical activity," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 64, 2015, doi: 10.1016/j.bios.2014.09.030.
- [40] K. Scida, J. C. Cunningham, C. Renault, I. Richards, and R. M. Crooks, "Simple, sensitive, and quantitative electrochemical detection method for paper analytical devices," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 13, 2014, doi: 10.1021/ac501004a.
- [41] H. Karadeniz, A. Erdem, A. Caliskan, C. M. Pereira, E. M. Pereira, and J. A. Ribeiro, "Electrochemical sensing of silver tags labelled DNA immobilized onto disposable graphite electrodes," *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 9, 2007, doi: 10.1016/j.elecom.2007.05.016.
- [42] M. Karakaya, "Analytical Molecular Diagnosis of Cervical Cancer via Paper Microfluidic Chip," *Proceedings*, vol. 2, no. 25, 2018, doi: 10.3390/proceedings2251556.

Özgeçmiş

Adı Soyadı Müfide SOYSAL

Eğitim

2014-2018 İstanbul Arel Üniversitesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü
2018-2021 İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Nanobilim ve Nanoteknoloji A.B.D

İş Deneyimi

2019-2021 Bionanogen Teknoloji Geliştirme Sanayi ve Ticaret A.Ş.
2017 TSE(Türk Standartları Enstitüsü)

Seminerler

2014 Yıldız Teknik Üniversitesi Nanokon' 14-III Ulusal Nanoteknoloji Kongresi
2015 Yıldız Teknik Üniversitesi Nanokon' 15-IV Ulusal Nanoteknoloji Kongresi
2015 Elektrik Elektronik Mühendisliği Kongresi (EEMKON'15)
2016 İstanbul Arel Üniversitesi (EBBT) Elektrik-Elektronik, Bilgisayar, Biyomedikal Mühendislikleri Toplantısı
2017 Elektrik-Elektronik Mühendisliği Kongresi (EEMKON'17)
2019 International 30 August Scientific Research Symposium, İzmir
2019 5th International Conference on Engineering Sciences (ICES), Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Ankara,

Bildiriler

2019 M. Karakaya, M. Soysal, C. Özgel, E. Yıldırım, 'Graphsense; PGE Embedded Paper-Based Chip Platform' International 30 August Scientific Research Symposium, 2019, İzmir

2019 M. Karakaya, C. Özgl, F. Karakaya, M. Soysal ‘Nucleic Acid Detection via Disposable Cellulose Cartridge Platform’ International 30 August Scientific Research Symposium, 2019, İzmir

2019 M. Soysal, M.Karakaya, E. Yıldırım, L. Cücük, A. Kolkıran ‘Determination of Silver Nanoparticle By ASV Method Using Hydrothermally MoS₂ Modified PGE’ 5th International Conference on Engineering Sciences (ICES), Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Ankara, (2019)

Projeler

2019 TÜBİTAK 4004 Nano Teknoloji Eğitim Reformu Projesi

2019-2020 TÜBİTAK Projesi: ‘Hidrotermal Yöntemle Modifiye PGE Kullanılarak ASV Metodu ile Gümüş Nanopartikül Tayini’ 2210-D Yurt İçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Bursu

2020 TÜBİTAK 1507 Kobi Ar-Ge Başlangıç Destek Programı COVID-19 ile Mücadeleye Yönelik Çağrı: ‘COVID-19 Total Analiz Kiti:Sars-Cov-2 Tespiti İçin Hızlı Tek Basamaklı Rna Ekstraksiyon Kiti Ve Yüksek Sensitivite Ve Spesifiteye Sahip Rt-Qpcr Ve Touchdown Qpcr Kiti Geliştirilmesi’