

Politiyofen Katkılı Ag@rGO-GC Elektrodunda H₂O₂'nin Elektrokimyasal Tayini**Rukan SUNA KARATEKİN^{1*}, Derya KAYA²**^{1,2}Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Mersin¹<https://orcid.org/0000-0003-3052-1539>²<https://orcid.org/0000-0002-1485-8230>

*Sorumlu yazar: rukansuna@mersin.edu.tr

Araştırma Makalesi**Makale Tarihiçesi:**

Geliş tarihi: 29.04.2022

Kabul tarihi:06.11.2022

Online Yayınlanma: 05.07.2023

Anahtar Kelimeler:

Politiyofen

Hidrojen peroksit

Amperometrik yöntem

Elektrokimyasal sensör

Grafen

ÖZ

Bu çalışmada hidrojen peroksitin elektrokimyasal tayini için politiyofen katkılı Ag@rGO iki aşamada sentezlenerek sensör performansı incelenmiştir. Bu çalışma ile ilk kez politiyofen ve Ag katkılanmış indirgenmiş grafen oksitinin hidrojen peroksitine karşı duyarlılığı araştırılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX), X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Diğer taraftan katalizörlerin elektrokimyasal özellikleri, dönüşümlü voltametri (CV) ve amperometrik yöntem ile incelenmiştir. Politiyofen (Ptyf) katkılı Ag@rGO'nun katkısız Ag@rGO'ya kıyasla hidrojen peroksitine karşı daha hassas olduğu elektrokimyasal ölçümler sonrası anlaşılmıştır. Limit dedeksiyon (gözlenebilme) değeri (LOD) Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO için sırasıyla 0,15 mM ve 0,033 mM (S/N=3) olarak elde edilmiştir. Ag@rGO elektrodu ile H₂O₂ tayininde tek bir bölgede (1-1000 µM) lineerlik gözlenirken, Ptyf-Ag@rGO için iki bölgede (1-1000 µM/5-100 mM) lineerlik gözlenmiş dolayısıyla Ptyf-Ag@rGO'nun daha geniş derişim aralığında çalışma fırsatı verdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte politiyofen sadece LOD değerini düşürmekle kalmamış, Ag@rGO için yapılan ölçümlerdeki gürültü sinyallerini azaltarak daha kararlı bir akım gözlenmesine de katkı sağlamıştır.

Electrochemical Determination of H₂O₂ on Polythiophene Doped Ag@rGO-GC Electrode**Research Article****Article History:**

Received: 29.04.2022

Accepted: 06.11.2022

Published online: 05.07.2023

Keywords:

Polythiophene

Hydrogenperoxide

Amperometric metod

Electrochemical sensor

Graphene

ABSTRACT

In this study, for electrochemical determination of hydrogen peroxide and investigation of its sensor performance, polythiophene doped AG@RGO was synthesized in a two-step. In this study, the sensitivity of polythiophene and Ag-doped reduced graphene oxide toward hydrogen peroxide was investigated for the first time. To characterize synthesized catalysts field emission microscopy (FESEM), energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX), X-ray Powder Diffraction (XRD), and UV-is spectroscopy measurements were performed. On the other hand, the electrochemical properties of catalysts were investigated by cyclic voltammetry (CV) and amperometric methods. It was noticed that Ag@rGO catalyst modified with polythiophene is higher sensitivity compared with unmodified Ag@rGO catalyst. Limit detection value (LOD) was obtained as 0,15 mM and 0,033 mM (S/N=3) for Ag@rGO and Ptyf-Ag@rGO, respectively. While linearity was observed in a single region (1-1000µM) in the determination of H₂O₂ with Ag@rGO electrode, linearity was observed in two regions (1-1000 µM/5-100 mM) for Ptyf-Ag@rGO. Therefore, it is concluded

that Ptyf-Ag@rGO gives the opportunity to work in a wider concentration range. Additionally, polythiophene not only reduced the LOD value but also contributed to the observation of a more stable current by reducing the noise signals in the electrochemical measurements for Ag@rGO.

To Cite: Karatekin RS., Kaya D. Politiyofen Katkılı Ag@rGO-GC Elektrodunda H₂O₂' nin Elektrokimyasal Tayini. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2023; 6(2): 1122-1136.

1. Giriş

Hidrojen peroksit çevre, endüstri ve biyomedikal alanlarında kullanılan önemli bir kimyasal maddedir (Stankovic, ve ark., 2020). Bununla birlikte birçok klinik, farmakoloji ve yiyecek endüstrisinde oksitleyici ajan olarak da kullanılmaktadır (Zong ve ark., 2017). Ancak hidrojen peroksidin fazlası merkezi sinir sistemine etki ederek Parkinson ve Alzheimer gibi hastalıklara neden olmaktadır (Yuvashree ve ark., 2019). Ayrıca kanser hücrelerinin normal hücrelere kıyasla daha fazla miktarda H₂O₂ ihtiva ettiği çeşitli çalışmalar ile kanıtlanmıştır. Bu durum kanser ile H₂O₂ miktarı arasında doğrudan bir ilişki olduğunu düşündürmektedir (Yu ve ark., 2021). Bu gibi ciddi ve yaygın hastalıklar ile H₂O₂ miktarı arasında doğrusal bir ilişki olması nedeniyle H₂O₂'nin doğru ve hızlı tespiti büyük önem taşımaktadır. H₂O₂'nin tayininde kromotografik, spektroskopik ve titrimetri gibi yöntemler kullanılsa da bunlar karmaşık ve maliyeti yüksektir (Wang ve ark., 2004). Hidrojen peroksidin miktar tayininde kullanılan diğer bir yöntem ise elektrokimyasal yöntemdir. Bu yöntemin basit ve maliyeti düşük olması sebebiyle günümüzde sıklıkla tercih edilmektedir (Stankovic ve ark., 2020). Bu yöntemde hidrojen peroksidin yükseltgenmesi veya indirgenmesine cevap veren ve sensör olarak seçiciliği ve hassasiyeti yüksek bir elektrot tasarımı büyük önem taşımaktadır. Sensör uygulamalarında kullanılmak üzere hazırlanan elektrotların seçiciliği ve hassasiyeti kullanılan elektrodun iletkenliğine ve hedef moleküle olan ilgisine bağlı olarak değişmektedir (Liu ve ark., 2018). Gümüş (Ag) yüksek elektriksel iletkenliği, biyoyumluluk ve geniş yüzey alanı sayesinde sensör alanında kullanılan soy metallere dendir (Li ve ark., 2018). Ag temelli sentezlenen elektrotların H₂O₂ tayininde hızlı amperometrik cevaba, düşük limit dedeksiyon değerine ve dedeksiyonun geniş lineer bir aralığa sahip olduğu bildirilmiştir (Song ve ark., 2011). Son yıllarda karbon bazlı destek materyallerin Ag ile kombine edildiğinde aralarındaki sinerjistik etki sebebiyle elektrokatalitik uygulamalarda kullanımı yaygınlaşmıştır (Li ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2019; Tuichai ve ark., 2020). Özellikle grafenin yüksek iletkenlik kararlılık ve geniş yüzey alanına sahip olması metallerin ve metal oksitlerin homojen olarak depolanmasında bir destek materyali olarak yaygın kullanılmasını da beraberinde getirmiştir (Rahmani, ve ark., 2020). Ancak grafende bulunan nano tabakaların bir süre sonra kümeleşerek aktif yüzey alanının azalabileceği ve tekrar grafitte dönüşebileceği de belirtilmiştir. Araştırmacılar bu sorunu indirgenmiş grafit oksiti (rGO) iletken polimer ile modifiye ederek gidermeyi başarmışlardır. rGO ve polimer arasındaki sinerjik etki π - π etkileşimini artırarak elektron transferini kolaylaştırmaktadır. (Kumar ve ark., 2018).

Sensör uygulamalarında hazırlanan elektrodun hedef moleküle hızlı cevap vermesi elektrodun hızlı ve tersinir adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiğine sahip olması son derece önemlidir (Mao, ve ark., 2011). İletken polimerlerin bahsedilen özelliğe sahip olmasından dolayı, sensör uygulamalarında kullanılan elektrotlara modifiye edilmesi söz konusudur (Zhang ve ark., 2008). Bu bağlamda iletken polimerlerin hem sensör alanında kullanıldığı hem de rGO' nun özelliklerini iyileştirdiği göz önünde bulundurulduğunda, hazırlanacak katalizöre modifiye edilmesi ile katalizörün elektrokatalitik aktivitesinin artacağı düşünülmüştür. Bu çalışma için iletken polimerler arasında yüksek iletkenliğe, kararlı yapıya ve yüksek iyon taşıma kapasitesine sahip olması (Li ve ark., 2009) ve bu zamana kadar sensör alanında yaygın olarak kullanılmamasından dolayı politiyofen tercih edilmiştir. Bu çalışmada Ag@rGO ve politiyofen katkılı Ag@rGO elektrokatalizörleri sentezlenmiş, her iki elektrodun H₂O₂'e karşı hassasiyeti incelenmiş ve sensör olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Grafit (325 mesh), gümüş nitrat (AgNO₃), etanol, hidrojen peroksit (H₂O₂, %37), fosfat tamponu (PBS), asetonitril, tiyofen, diklorometan, amonyak çözeltisi (NH₄OH, %25 wt) Sigma-Aldrich markasından satın alınmıştır. Nafion (%15 wt) çözeltisi Ion Power markasından satın alınmıştır. Tüm sulu çözeltiler ultra saf su (Milipore, 18 Ωcm) ile hazırlanmıştır.

2.2. Katalizör Sentezi

2.2.1 GO sentezi

Grafen oksit sentezi Hummer metodu ile gerçekleştirilmiştir (Hummers ve ark., 1958). Bu sentez için öncelikle 0,5 g grafit tozu ile 0,25 g NaNO₃ 250 mL'lik balona alındıktan sonra üzerine 15 mL derişik H₂SO₄ eklenmiş ve buz banyosuna yerleştirilerek bir saat boyunca karıştırılmıştır. Ardından 1,5 g KMnO₄ çözeltiliye ilave edilerek iki saat boyunca buz banyosunda karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra karışım buz banyosundan alınarak iki saat boyunca 35-40 °C'de karışmaya bırakılmıştır. İki saatin sonunda karışıma yavaş bir şekilde 25 mL su eklenmiş ve 90 °C'de yarım saat karıştırılmıştır. Daha sonra 120 mL su eklenerek sıcaklığın 60 °C'ye düşmesi beklenmiş ve bu aşamadan sonra 30 mL %5'lik H₂O₂ eklenmiştir. Elde edilen karışım santrifüjlenmiş su ve 0,1 M HCl ile yıkanmıştır. Elde edilen grafen oksitin kuruması için 70 °C'lik vakumlu etüvde bir gece bekletilmiştir.

2.2.2 Ag@rGO sentezi

Önceden sentezlenmiş 65 mg grafen oksit 40 mL suya eklenerek yaklaşık 2 saat boyunca ultrasonik su banyosunda karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışıma 40 mg AgNO₃ eklenmiş ve iki saat daha karışması sağlanmıştır. Ardından karışımın pH (9-10) değerini ayarlamak için NH₄OH ilave edilmiş ve bir saat daha karışması beklenmiştir. Elde edilen karışım teflon hücreye alınarak etüvde 200°C'de 16 saat

bekletilmiştir. Sonra siyah renkli katı içeren çözelti süzülerek alkol ve su ile bir kaç kez yıkanmış ve etüvde 60°C’de kurutulmaya bırakılmıştır.

2.2.3 Politiyofen sentezi

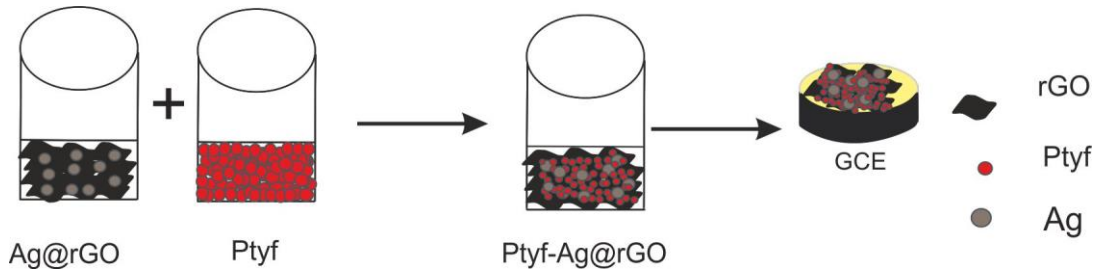
Politiyofen sentezi için öncelikle 200 µL tiyofen 5 mL diklorometan içerisinde çözülmüştür (1nolu çözelti). Yükseltgeyici olarak kullanılan FeCl₃ (1,2 g) 20 mL asetonitril içinde çözüldükten sonra 1 nolu çözeltiye ilave edilip bir gece karışmaya bırakılmıştır. Elde edilen karışım süzildükten sonra tepkimeye girmemiş FeCl₃ giderilene dek etanol ve su ile yıkanmıştır. Süzülen katı etüvde 60°C’de kurutulmaya bırakılmıştır.

2.2.4 Ag@rGO-Politiyofen sentezi

Sentezlenen Ag@rGO ve politiyofen 30 mL metanol içeren behere aktarılmış ve bir gece karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra santrifüjlenmiş ve elde edilen katı etüvde 60°C’de kurutulmaya bırakılmıştır.

2.3. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Öncelikle camı karbon elektrot (GCE) alümina (50 nm) ile temizlendikten sonra etanol içerisinde 5 dakika bekletilerek katalizörün yüklenmesi için temiz bir yüzey elde edilmiştir. Ag@rGO-GC elektrodu için 5 mg Ag@rGO 1:1 oranında karıştırılmış etanol-su ve 10 µL Nafion (Ion Power %15 alkol) karışımı homojen hale gelene kadar ultrasonik banyoda bekletilmiş ve ardından 10 µL karışım camı karbon elektrot yüzeyine damlatılarak kuruması için oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ptyf-Ag@rGO-GCE ve Ptyf-GCE’da aynı prosedür ile hazırlanmıştır. Şekil 1’ de Ptyf-Ag@rGO-GC elektrodunun hazırlanma aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 1. Ptyf-Ag@rGO-GC elektrodunun hazırlanması

2.4. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümlerde çalışma elektrodu olarak GCE, karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,5 M KCl) kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin elektrokatalitik aktivitesi dönüşümlü voltametri (CV) ve amperometrik yöntem kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Ölçümler N_2 gazı geçirilmiş 0,1 M PBS çözeltisi (pH=7) ile hazırlanan farklı derişimlerdeki hidrojen peroksit ortamında kaydedilmiştir.

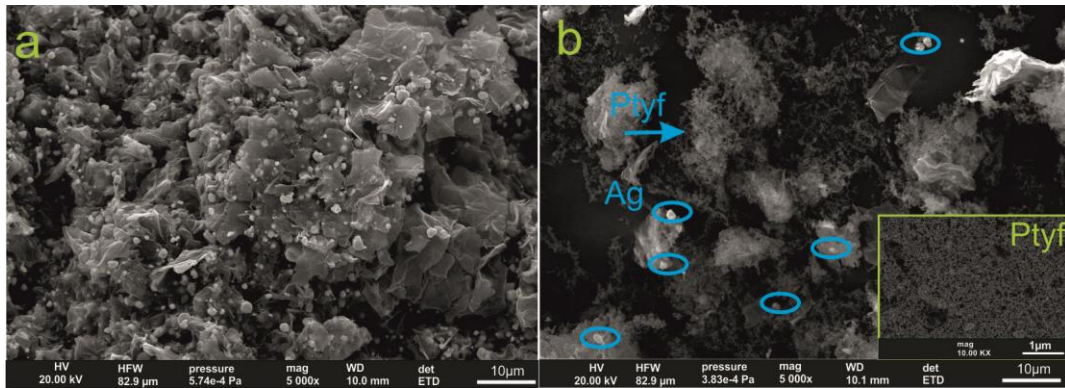
2.5. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO katalizörlerinin yüzey morfolojisini incelemek ve elementel bileşimini aydınlatmak üzere sırası ile SEM ve EDX ölçümleri Quanta 650 model alan emisyon mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalizörlerin kristal yapısını aydınlatmak üzere X-ışını Kırınım analizi Empyrean (PANalytical) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRD spektrumları $2\theta=10^\circ - 90^\circ$ arasında taranmış olup, X ışını kaynağı olarak Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. rGO, Ptyf, Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'ya ait UV-Vis spektrumları 225-800 nm arasında Shimadzu-1700 marka spektrofotometre ile kaydedilmiştir. Örneklerin metanol içerisinde çözünmesi sonrasında analizleri gerçekleştirilmiştir.

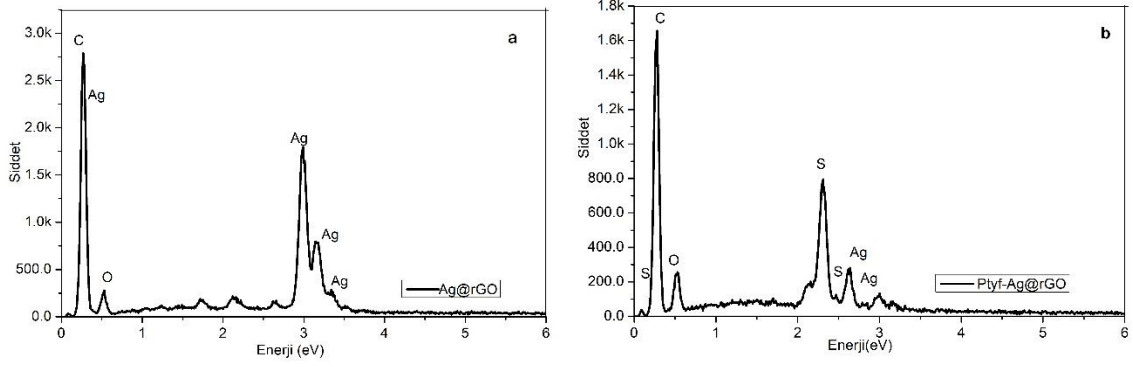
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. SEM Sonuçları

Şekil 2'de Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'nun SEM görüntüleri verilmiştir. Ag partiküllerinin grafen tabakası üzerinde homojen dağıldığı gözlenmiştir. Ag@rGO'nun Ptyf ile modifiye edilmesi sonrasında elde edilen katalizörün SEM görüntüsünde Ptyf'nin grafen tabakası üzerinde kümeleşmeyip Ag partikülleri gibi homojen dağıldığı gözlenmiştir. Şekil 3a ve 3b'de EDX sonuçlarına bakıldığında Ag@rGO örneğinde Ag, O ve C elementlerinin, Ptyf ile modifiye edilmesi sonrasında da bu elementlere ek politiyofen oluşmasından dolayı kükürt elementinin varlığına rastlanmıştır.



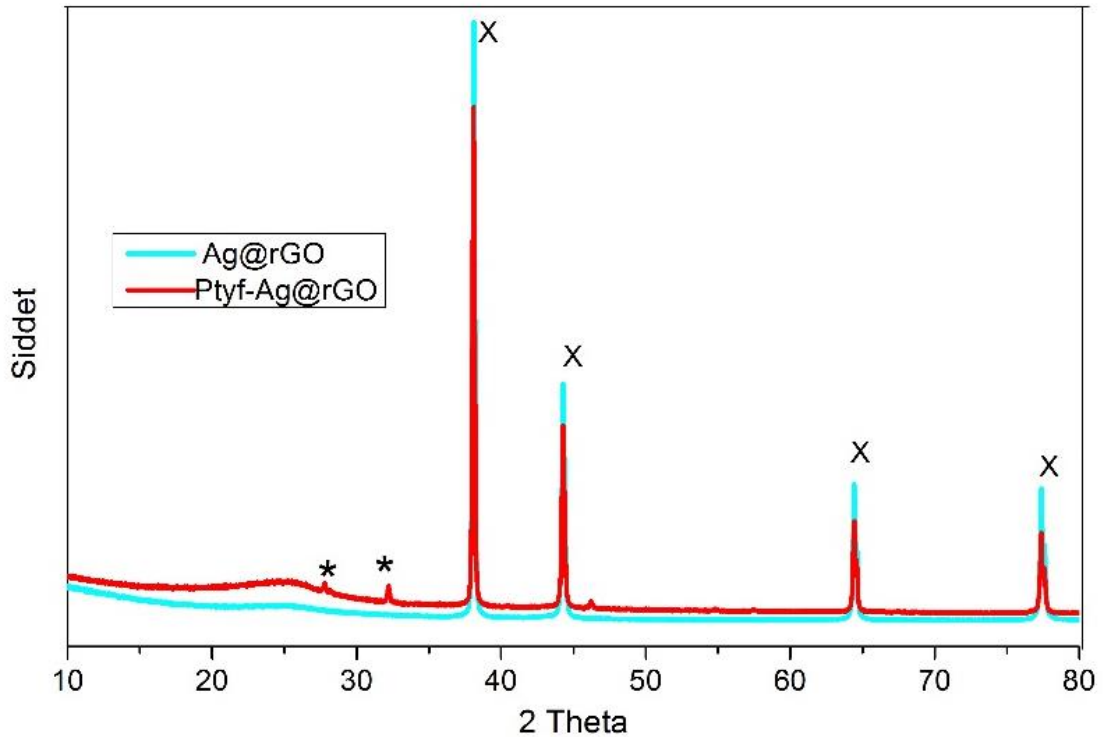
Şekil 2. a) Ag@rGO ve b) Ptyf-Ag@rGO'nun ve Ptyf'nin SEM görüntüleri



Şekil 3. a) Ag@rGO ve b) Ptyf-Ag@rGO'nun EDX spektrumları

3.2. XRD Sonuçları

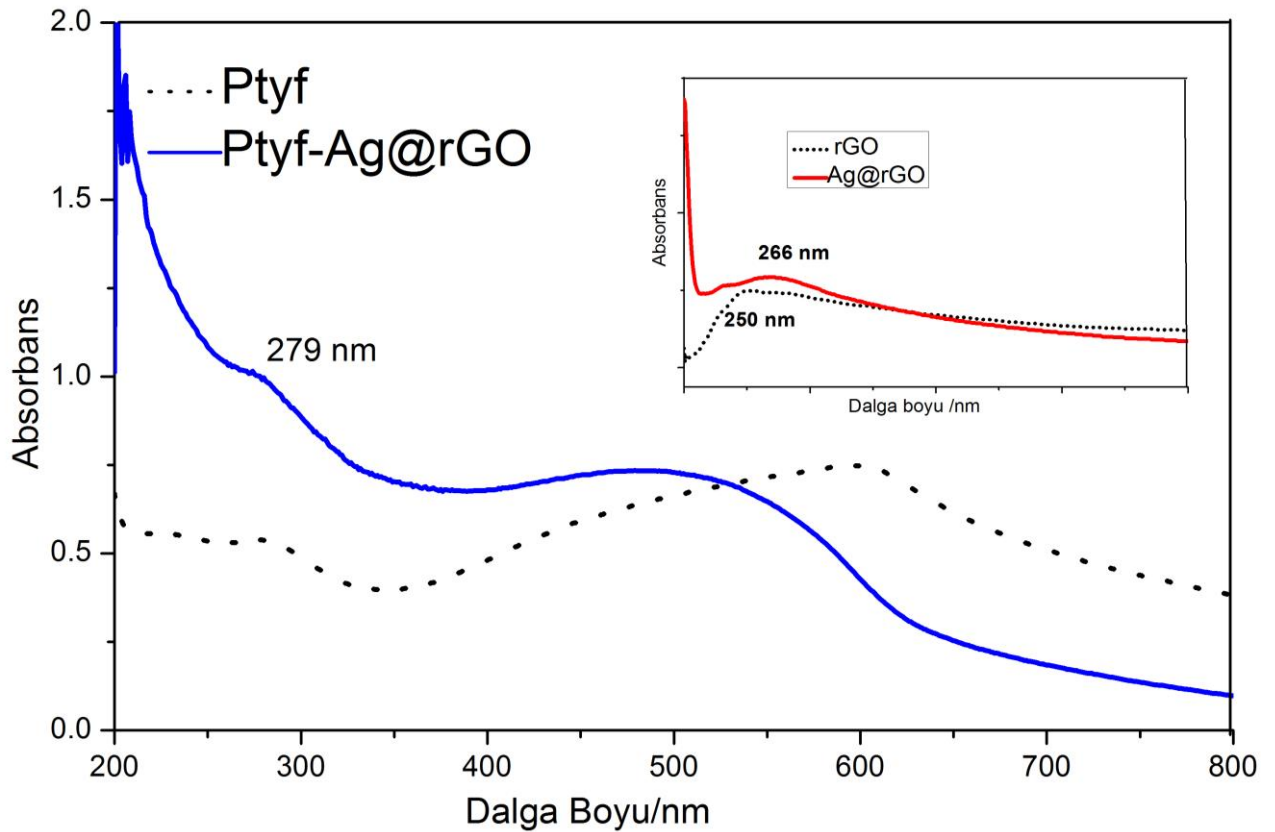
Şekil 4'te Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'ya ait XRD spektrumları verilmiştir. Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'ya ait spektrumda $2\theta=38^\circ$, 44° , $64,3^\circ$ ve $77,36^\circ$ 'de gözlenen keskin pikler gümüş metaline ait (111) (200) (220) (311) düzlemlerine karşılık gelmektedir (Corsino ve Balela. 2017). Politiyofenin Ag@rGO katalizörüne katılanması sonucu elde edilen Ptyf-Ag@rGO'ya ait XRD spektrumunda $2\theta=25^\circ$ 'te gözlenen yayvan pik politiyofene ait olup polimerler için karakteristik bir piktir (Senthilkumar ve ark., 2011). Diğer taraftan politiyofen katkısı ile birlikte Ag partiküllerinin yanı sıra $2\theta= 27^\circ$ ve $32,3^\circ$ 'de düşük şiddette gözlenen pikler AgO'e ait (200) (121) düzlemlerine karşılık gelmektedir (Ziashahabi ve ark., 2019).



Şekil 4. Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'ya ait XRD spektrumları (x: Ag, *AgO)

3.3. UV-Vis Sonuçları

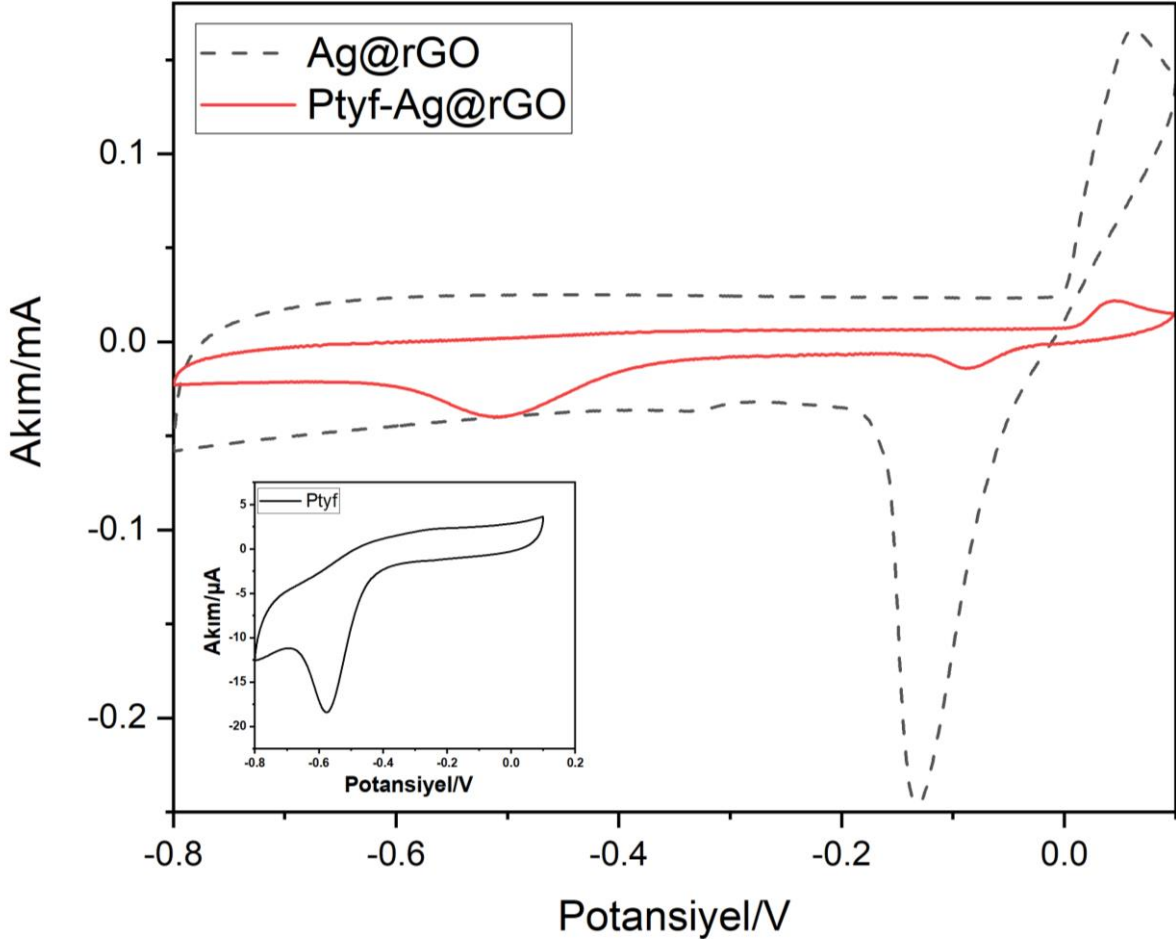
Şekil 5'te Ptyf, rGO, Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO katalizörlerinin 225-800 nm arasında kaydedilmiş UV spektrumları verilmiştir. 250 nm'de grafen oksitin indirgenmesi sonrası elde edilen rGO ait band karakteristik olup, Ag@rGO'da aynı pik daha yüksek dalga boylarına kaymıştır. Bu durum Ag nanopartiküllerinin grafen tabakasıyla etkileşime girdiğini göstermektedir. Politiyofen diğer iletken polimerler ile kıyaslandığında daha yüksek dalga boylarında absorptans değeri verdiği bildirilmiştir (Li ve ark., 2009). Politiyofene ait spektrumda 250-300 nm arasında gözlenen absorptans bandı polimer zincirindeki çift bağların $\pi-\pi^*$, 400-700 nm arasındaki geniş bandın da π -polaron geçişine ait olan bantlardır (Khan ve ark., 2017). Politiyofenin Ag-rGO'ye katkılanması ile politiyofene ait 400-700 nm arasındaki bandın daha düşük dalga boylarına kaydığı gözlenmiştir. Politiyofen zincirinde bipolaron yapılarının oluşumuna bağlı olarak bu kaymaların gözlenebileceği rapor edilmiştir (Bouabdallaoui ve ark., 2017). Politiyofenin Ag@rGO'ya katkılanması sonucu bu değişim, politiyofen yapısında bir yük değişimini ifade ederken grafen zinciri ile de etkileştiğini destekler niteliktedir.



Şekil 5. Ptyf ve Ptyf-Ag@rGO'nun UV-Vis spektrumları (iç şekil rGO ve Ag@rGO'nun UV-Vis spektrumları)

3.4. Elektrokimyasal Ölçümler

Şekil 6'da Ag@rGO, Ptyf ve Ptyf-Ag@rGO'nun N₂ gazı geçirilmiş 0,1 M PBS ortamında alınmış dönüşümlü voltamogramları (CV) verilmiştir. Katodik bölgede beklenildiği gibi düşük akımla karşılık veren Ptyf' nin aksine Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO katalizörleri için -0,5 V'da akımların daha yüksek ve akım değerlerinin neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Ptyf-Ag@rGO katalizörüne ait CV'nin Ag@rGO için elde edilen CV'den farklı olduğu gözlenmiştir. Bu durum polityofenin eklenmesi ile birlikte Ag@rGO katalizörünün aktivitesinde değişiklik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Ptyf için elde edilen CV' de -0,58 V'da gözlenen pikin Ptyf-Ag@rGO'ya ait CV incelendiğinde -0,5 V'a kaydığı gözlenmiştir. Bu durum Ag ile polityofen arasında bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan Ptyf-GCE' nin aksine diğer iki elektrot için kaydedilen CV'lerde 0,1 V ve -0,2 V arasında gözlenen anodik ve katodik piklerin metalik gümüşün sırasıyla yükseltgenmesi ve indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir (Shaban ve ark., 2019). Daha negatif potansiyelerde gözlenen eğriler her üç elektrodun da temel davranışlarını göstermektedir.

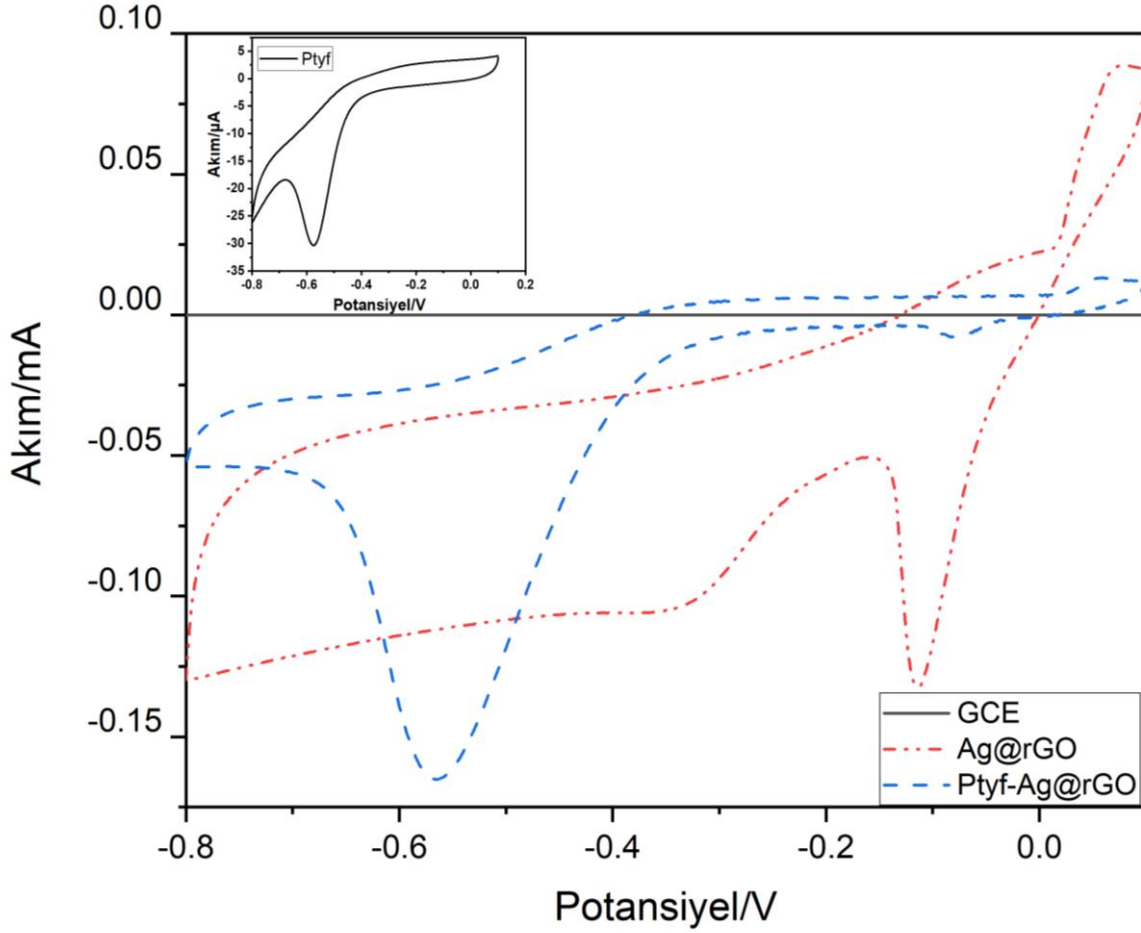


Şekil 6. Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'nun N₂ gazı geçirilmiş 0,1 M PBS ortamında alınmış dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 10 mVs⁻¹)

Şekil 7’de GCE, Ag@rGO-GCE ve Ptyf-Ag@rGO-GCE elektrotların 10 mM H₂O₂ içeren 0,1 M PBS ortamında kaydedilmiş dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. GCE elektrot, Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO elektrotları ile kıyaslandığında ortamda hidrojen peroksit olmasına rağmen katodik bölgede kayda değer bir akım değişiminin olmadığı gözlenmiştir. Aynı ortamda kaydedilmiş Ptyf ve Ptyf-Ag@rGO’ya ait CVler kıyaslandığında -0,58 V’da elde edilen pike ait akım değeri Ptyf için 32 µA iken Ptyf-Ag@rGO için 160 µA olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar Ag ile Ptyf arasındaki etkileşimin hidrojen peroksitin indirgenmesini Ag@rGO ve Ptyf ile kıyaslandığında daha fazla katalizlediği şeklinde yorumlanmıştır. Literatürde Ag katalizörü varlığında H₂O₂’nin indirgenme mekanizması; (deney şartlarına bağlı olarak pH=7’de Ag’ye ait Pourbaix diyagramı incelediğinde gümüşün bulunma formu Ag⁰’dır (Hans ve ark., 2016)

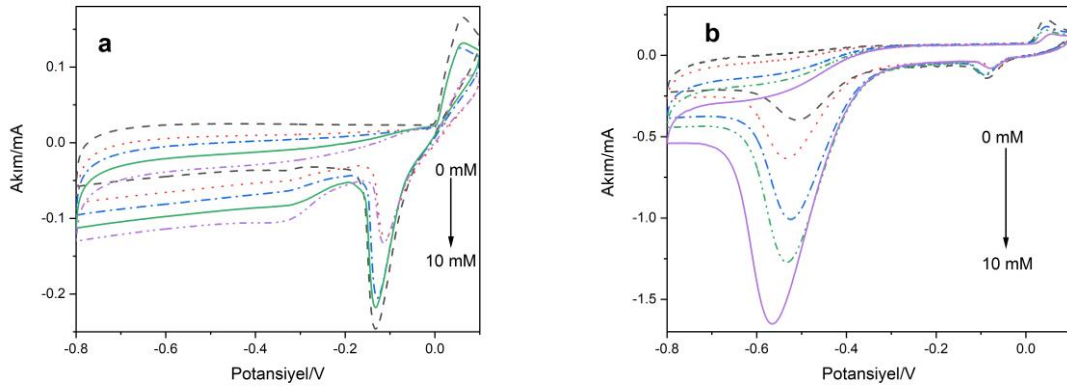


şeklindedir. H₂O₂’nin reaksiyon hızı H₂O₂’nin katalizöre adsorpsiyonuna ve katalizörden OH_{ads}’a elektron transferinin hızına bağlıdır (Kumar ve ark., 2018). Politiyofenin katkısı ile birlikte Ag@rGO elektrotta indirgenme akımının artmasının nedenlerinin polimerin hem elektron transferini hızlandırması hem de aktif geniş bir yüzey sağlaması olduğu düşünülmektedir.



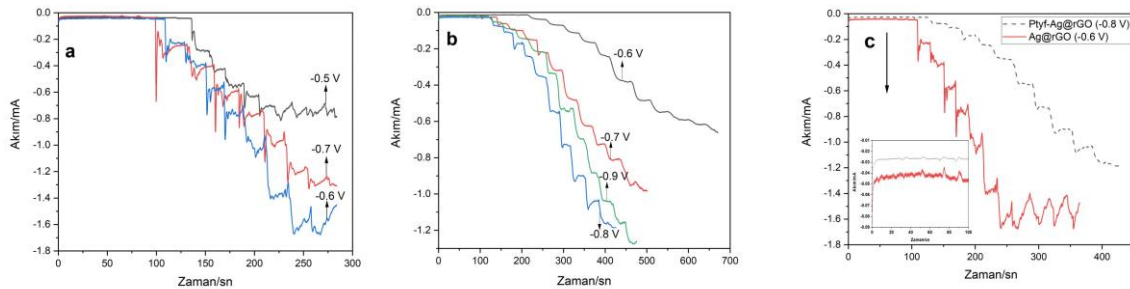
Şekil 7. GCE, Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO'nun N₂ gazı geçirilmiş 10 mM H₂O₂ ihtiva eden 0,1 M PBS ortamında alınmış dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 10 mVs⁻¹)

Şekil 8a ve 8b' de Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO elektrotların N₂ ortamında farklı H₂O₂ derişimlerinde alınmış dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Her iki elektrodun artan hidrojen peroksit derişimine paralel olarak katodik bölgede akımın da arttığı gözlenmiştir. Ancak Ptyf-Ag@rGO elektrodunda bu değişim daha net gözlenmiştir. Bununla birlikte H₂O₂ ilavesi olmadığı durumda Ptyf-Ag@rGO'ya ait CV de -0,5 V'larda gözlenen pikin politiyofenin indirgenmesine ait olduğu düşünölmüştür. H₂O₂ ilavesi ile sözü edilen pik akımın derişime bağlı olarak artması, politiyofenin indirgenmesinin H₂O₂' nin OHads'a dönüşümünü katalizlediği şekilde yorumlanmıştır.



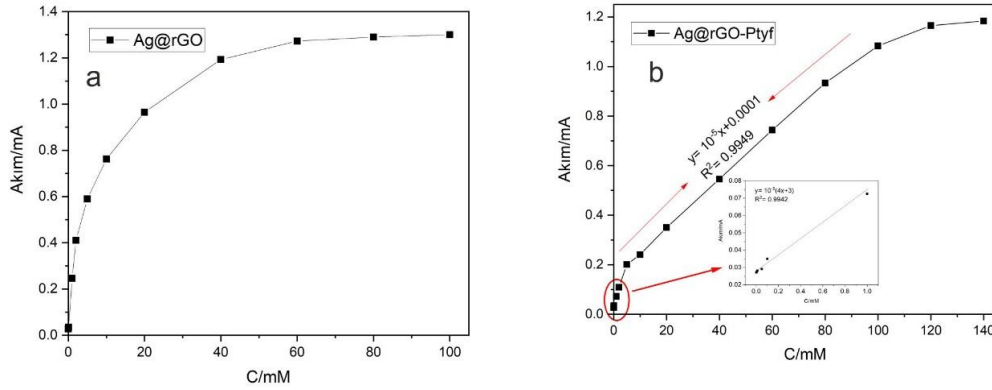
Şekil 8. a) Ag@rGO ve b) Ptyf-Ag@rGO'nun N_2 gazı geçirilmiş farklı derişimlerdeki (0; 2,5; 5; 7,5 ve 10 mM) H_2O_2 ihtiva eden 0.1M PBS ortamında alınmış dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 10 mVs^{-1})

Hazırlanan elektrotların sensör performanslarının belirlenmesinde akım-zaman grafikleri sıklıkla kullanılan bir metottur (Turunc ve ark., 2017; Suna ve ark., 2022). Bu metotta uygulanan potansiyel seçimi sensörün hassasiyetini belirlemede önemli yer tutmaktadır (Suna ve ark., 2022). Her iki elektrodun da H_2O_2 'ye karşı en yüksek hassasiyet gösterdiği potansiyeli belirlemek üzere hidrojen peroksit içermeyen 0,1 M PBS ortamına farklı derişimlerde H_2O_2 eklenerek akım zaman grafikleri elde edilmiştir. Şekil 9a ve 9b'de sırasıyla Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO elektrot için hidrojen peroksit karşı en yüksek hassasiyet gösteren potansiyeller -0,6 V ve -0,8 V olarak elde edilmiştir. Her ne kadar Ag@rGO katalizörüne politiyofen eklenmesi ile maksimum hassasiyet gösteren potansiyel daha yüksek negatif potansiyellere kaysa da, Ag@rGO için elde edilen akım zaman eğrilerinde gürültü sinyallerinin varlığı açıkça gözlenmiştir (Şekil 9c). Bu durum sensör uygulamalarında limit dedeksiyon değerini ölçmede yaşanacak hatalardan dolayı istenmeyen bir durumdur (Patel ve ark., 2020). Ancak politiyofen eklenmesi ile gürültü sinyallerinin kaybolduğunu ve elde edilen eğrilerin daha kararlı hale geldiği gözlenmiştir.



Şekil 9. a) Ag@rGO, b) Ptyf-Ag@rGO elektrodun farklı potansiyellerde kaydedilmiş akım-zaman eğrisi, c) Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO elektrodun hidrojen peroksit karşı en yüksek akım ile hassasiyet gösterdikleri potansiyellerde kaydedilmiş akım-zaman eğrilerinin kıyaslanmış hali (iç grafik: ilk 100 sn deki akım-zaman eğrisinin büyütülmüş gösterimi)

Diğer taraftan her iki elektrot için konsantrasyona bağlı akım değerlerinin çizildiği kalibrasyon grafikleri Şekil 10'da görülmektedir. Bu grafiklerde özellikle Ag@rGO elektrotta mikromolar düzeydeki H₂O₂ konsantrasyonlarının gürültü sinyallerinden dolayı okunamadığını ve yüksek konsantrasyonlarda sınır akıma ulaştığı gözlenmiştir. Buna karşın Ptyf-Ag@rGO elektrotta 1 µM -140 mM arasındaki derişimlere cevap verdiği ve bu cevabın iki bölgede lineer olduğu gözlenmiştir. Kalibrasyon grafiklerinin eğrilerinden limit dedeksiyon değeri (LOD) Ag@rGO ve Ptyf-Ag@rGO için sırasıyla 0,15 mM ve 0,033 mM (S/N=3) olarak elde edilmiştir.



Şekil 10. a) Ag@rGO ve b) Ptyf-Ag@rGO elektrodun farklı H₂O₂ derişimine karşı kaydedilen akım değerinin grafiksel gösterimi

5. Sonuçlar

Bu çalışmada politiyofen katkılanmış ve katkılanmamış Ag@rGO katalizörleri sentezlenip, hidrojen peroksitin indirgenmesinde elektrokatalitik aktivitelerinin yanı sıra hidrojen peroksit'e karşı sensör olarak kullanılabilme performansları incelenmiştir. Her iki durumda hazırlanan elektrodun da H₂O₂'nin indirgenmesinde katalitik aktivitesinin olduğu belirlenmiştir. Politiyofen Ag@rGO'ya katkıldığında elektrodun yüzey alanını arttırdığı ve H₂O₂'nin adsorpsiyonunu kolaylaştırarak indirgenme reaksiyonuna daha yüksek akımla cevap verdiği gözlenmiştir. Sensör performansını belirlemek üzere alınan amperometrik ölçümler sonucunda politiyofenin Ag@rGO katalizörüne kararlılık kazandırdığı ve daha geniş aralıktaki hidrojen peroksit derişimlerinde çalışma fırsatı verdiği gözlenmiştir. Ayrıca Ag@rGO katalizörüne politiyofen eklenmesi ile birlikte limit dedeksiyon değeri 0,15 mM dan 0,033 mM'a düşmüştür. Yapılan karakterizasyon ölçümleri sonrası metalik gümüş ve politiyofenin grafen tabakası üzerinde homojen depolandığı gözlenmiştir. Ek olarak, Ag ile birlikte kullanıldığında H₂O₂'ye karşı hassasiyet gösterecek metal veya metal oksitlerin Ptyf-Ag@rGO elektroduna katkılanması ile daha düşük LOD değerlerinin elde edilebileceği öngörülmektedir. Bu sayede H₂O₂ için son derece hassas ve seçici bir sensör geliştirilebileceği düşünülmektedir.

Yazar Katkı Beyanı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Etik Standartlar Beyanı

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar, bu makalede bildirilen çalışmayı etkilemiş gibi görünebilecek, bilinen rakip mali çıkarları veya kişisel ilişkileri olmadığını beyan ederler.

Kaynaklar

- Bouabdallaoui M., Aouzal Z., Ben JS., El Jaouhari A., Bazzaoui M., Lévi G., Aubard J., Bazzaoui EA. X-ray photoelectron and in situ and ex situ resonance Raman spectroscopic investigations of polythiophene overoxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2017; 21(12): 3519–3532.
- Corsino DC., Balela MDL. Room temperature sintering of printer silver nanoparticle conductive ink, *IOP Conference Series Material Science and Engineering* 2017; 264(1): 1-6.
- Hans M., Mathews S., Mücklich F., Solioz M. Physicochemical properties of copper important for its antibacterial activity and development of a unified model. *Biointerphases* 2016, 11(1): 018902-
- Hummers WS., Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *Journal of American Chemical Society* 1958, 80: 1339
- Khan M., Brunklaus G., Ahmad S. Probing the molecular orientation of chemically polymerized polythiophene-polyrotaxane via solid state NMR, *Arabian Journal of Chemistry* 2017; 10(5): 708–714.
- Kumar V., Gupta RK., Gundampati RK., Singh DK., Mohan S., Hasan SH., Malviya M. Enhanced electron transfer mediated detection of hydrogen peroxide using a silver nanoparticle-reduced graphene oxide-polyaniline fabricated electrochemical sensor. *RSC Advances* 2018; 8(2): 619–631.
- Li J., Liu CY. Ag/graphene heterostructures: Synthesis, characterization and optical properties. *European Journal Inorganic Chemistry* 2010; 1277-1248.
- Li S., Xiong J., Shen J., Qin Y., Li J., Chu F., Kong Y., Deng L. A novel hydrogen peroxide sensor based on Ag nanoparticles decorated polyaniline/graphene composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2015; 132(37): 42409-42415.
- Li XG., Li J., Meng QK., Huang MR. Interfacial synthesis and widely controllable conductivity of polythiophene microparticles. *Journal of Physical Chemistry* 2009; 113(29): 9718-9727.

- Liu L., Zhou Y., Li, S., Xu M. The applications of metal–organic frameworks in electrochemical sensors. *Chem Electro Chem*. 2018; 5(1): 6-19.
- Mao Y., Bao Y., Gan S., Li F., Niu L. Electrochemical sensor for dopamine based on a novel graphene-molecular imprinted polymers composite recognition element. *Biosensor and Bioelectronics* 2011; 28(1): 291–297.
- Patel V., Kruse P., Selvaganapathy PR. Solid state sensors for hydrogen peroxide detection. *Biosensors* 2020; 11(9): 1-31.
- Rahmani F., Nouranian S., Chiew YC. 3D graphene as an unconventional support material for ionic liquid membranes: Computational insights into gas separations. *Cite This Industrial Engineering Chemistry Reserach* 2020; 59: 2203-2210.
- Senthilkumar B., Thenamirtham P., Kalai SR. Structural and electrochemical properties of polythiophene. *Applied Surface Science* 2011; 257(21): 9063–9067.
- Shaban M., Kholidy I., Ahmed GM., Negem M., Abd El-Salam HM. Cyclic voltammetry growth and characterization of Sn-Ag alloys of different nanomorphologies and compositions for efficient hydrogen evolution in alkaline solutions. *RSC Advance* 2019; 9(39): 22389–22400.
- Song XC., Wang X., Zheng YF. A hydrogen peroxide electrochemical sensor based on Ag nanoparticles grown on ITO substrate *Journal of Nanoparticle Research* 2011; 13: 5449-5455
- Stanković V., Đurđić S., Ognjanović M., Mutić J., Kalcher K, Stanković DM. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide amperometric sensor based on AgNp@GNR nanocomposites modified screen-printed carbon electrode *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2020; 876: 2-7
- Suna KR., Kaplan S., Ildan OS., Dudukcu MK. N-doped reduced graphene oxide/ZnO/nano-Pt composites for hydrogen peroxide sensing. *Material Chemistry and Physics* 2022; 280: 125792.
- Tuichai W., Karaphun A., Ruttanapun C. Ag nanomaterials deposited reduced graphene oxide nanocomposite as an advanced hybrid electrode material for asymmetric supercapacitor device. *Journal of Alloys Compdound* 2020; 849: 156516.
- Turunc E., Binzet R., Gumus I., Binzet G., Arslan H. Green synthesis of silver and palladium nanoparticles using *Lithodora hispidula* (Sm.) Griseb. (Boraginaceae) and application to the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide. *Materials Chemistry and Physics* 2017; 202: 310–319.
- Wang L. Wang E. A novel hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase immobilized on colloidal Au modified ITO electrode. *Electrochemistry Communications* 2004; 6(2): 225–229.
- Yu Y., Peng J., Pan M., Ming Y., Li Y., Yuan L., Liu Q., Han R., Hao Y., Yang Y., Hu D., Li H., Qian Z. A nonenzymatic hydrogen peroxide electrochemical sensing and application in cancer diagnosis. *Small Methods*. 2021; 5(5) :1–11.
- Yuvashree S., Balavijayalakshmi J. Graphene based nanocomposites for electrochemical detection of H₂O₂. *Materials Today Proceeding* 2019; 18: 1740–1745.

- Zhang T., Yuan R., Chai Y., Li W., Ling S. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on a polypyrrole nanowire-copper nanocomposite modified gold electrode. *Sensors* 2008; 8: 5141–5152.
- Zhang Y., Wang J., Qiu JX., Umair MM., Lu R., Zhang S., Tang B. Ag-graphene/PEG composite phase change materials for enhancing solar-thermal energy conversion and storage capacity. *Applied Energy*. 2019; 237: 83–90.
- Ziashahabi A., Prato M., Dang Z., Poursalehi R., Naseri N. The effect of silver oxidation on the photocatalytic activity of Ag/ZnO hybrid plasmonic/metal-oxide nanostructures under visible light and in the dark. *Science Report* 2019; 9: 1–13.
- Zong C., Wang M., Li B., Liu X., Zhao W., Zhang Q., Liang A., Yu Y. Sensing of hydrogen peroxide and glucose in human serum: Via quenching fluorescence of biomolecule-stabilized Au nanoclusters assisted by the Fenton reaction. *RSC Advance* 2017; 7: 26559–26565.