



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

### Metal Nanopartikül Temelli Elektrokatalizör Sentezi ve Elektrokimyasal Hidrojen Peroksit Sensörü

Fırat SALMAN<sup>1</sup>, Hilal ÇELİK KAZICI<sup>\*2</sup>, Mehmet Sait İZGİ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, 65080, Van, Türkiye

<sup>2</sup>Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 65080, Van, Türkiye

<sup>3</sup>Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, 56100, Siirt, Türkiye

Fırat SALMAN, ORCID No: 0000-0002-8854-9406, Hilal ÇELİK KAZICI, ORCID No: 0000-0003-4603-6917, Mehmet Sait İZGİ, ORCID No: 0000-0003-3685-3219

\*Sorumlu yazar e-posta: hilalkazici@yyu.edu.tr

#### Makale Bilgileri

Geliş: 10.11.2022  
Kabul: 04.10.2023  
Online Nisan 2024

DOI:10.53433/yyufbed.1202386

#### Anahtar Kelimeler

Elektrokimyasal sensör,  
Hidrojen peroksit,  
Metalik elektrokatalizör

**Öz:** Hidrojen peroksit biyolojik süreçlerde aktif bir rol oynar. Bundan dolayı gıda, medikal, ilaç, kimya endüstrileri ve tıp alanlarında hidrojen peroksitin tespiti çok önemlidir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> insan sağlığı için gereklidir ve çeşitli fizyolojik süreçlerin düzenlenmesinde aktif rol oynar. Parkinson ve alzheimer hastalığı, felç, stres sendromları, damar sertliği, maligniteler ve mitokondriyal anormallikler gibi çeşitli hastalıklar için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının önemli bir belirteç olduğu kabul edilmektedir. Bu yüzden hidrojen peroksitin tespiti için hızlı, ucuz, güvenilir uygun yöntemler geliştirmek önemlidir. Hidrojen peroksit tayini için geleneksel yöntemlere karşı elektrokimyasal yöntemler, daha hassas, verimli, düşük maliyetli ve zaman kazandıran yöntemler olduğu söylenebilir. Araştırmacılar, en son araştırmaları güncellemek için mevcut nanoyapılı elektrokatalizörlerin geliştirilmesi, elektrot modifikasyonu ve yeni elektrokimyasal sensörlerin uygulamaları çalışmalarına daha fazla ilgilendiler. Bu çalışmada metal destekli partiküllerin sentezlenmesi, hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve hidrojen peroksit sensörü için katalitik aktivitesi yüksek elektrotlar geliştirilmesi üzerine odaklanıldı. Bu amaçla Cr-Fe-P/CNT, Cr-Fe-P/Eupergit CM, Cr-Fe-P/CNT elektrokatalizörleri kolay ve hızlı bir şekilde hazırlandı. Hazırlanan bu elektrokatalizörler ile geliştirilen elektrotlar, hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışı ve hidrojen peroksit sensör aktiviteleri döngüsel voltametri ile incelenmiştir.

### Metal Nanoparticle Based Electrocatalyst Synthesis and Electrochemical Hydrogen Peroxide Sensor

#### Article Info

Received: 10.11.2022  
Accepted: 04.10.2023  
Online April 2024

DOI:10.53433/yyufbed.1202386

#### Keywords

Electrochemical sensor,  
Hydrogen peroxide,  
Metallic electrocatalysts

**Abstract:** Hydrogen peroxide plays an active role in biological processes. Therefore, the detection of hydrogen peroxide is very important in the food, medical, pharmaceutical, chemical industries, and medical fields. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is essential for human health and plays an active role in the regulation of various physiological processes. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations are considered to be an important marker for various diseases such as Parkinson's and Alzheimer's disease, stroke, stress syndromes, atherosclerosis, malignancies, and mitochondrial abnormalities. Therefore, it is important to develop fast, inexpensive, reliable and suitable methods for the detection of hydrogen peroxide. It can be said that electrochemical methods are more sensitive, efficient, low-cost and time-saving methods than traditional methods for the determination of hydrogen peroxide. To update the latest research, the researchers were more interested in the study of the development of existing nanostructured electrocatalysts, electrode modification and the applications of new

electrochemical sensors. This study focused on the synthesis of metal-supported particles, the investigation of the electrochemical behavior of hydrogen peroxide, and the development of electrodes with high catalytic activity for the hydrogen peroxide sensor. For this purpose, the electrocatalysts Cr-Fe-P/CNT, Cr-Fe-P/Eupergit CM, and Cr-Fe-P/CNT were prepared easily and quickly. The electrodes developed with these prepared electrocatalysts, the electrochemical behavior of hydrogen peroxide and the sensor activities of hydrogen peroxide were investigated by cyclic voltammetry.

## 1. Giriş

Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) çok basit bir molekül olup, güçlü oksitleyici ve indirgeyici özelliğinden dolayı klinik, çevre, ilaç, gıda üretimi ve tekstil uygulamaları gibi birçok endüstriyel alanda önemli bir kimyasal ve analittir (Karam & Halaoui, 2008; Huang ve ark., 2011; Chen ve ark., 2012; Caglar ve ark., 2019). Hidrojen peroksit toksiktir ve birçok biyolojik reaksiyonunun yan ürünüdür (Chen ve ark., 2012). Buna bağlı olarak  $H_2O_2$ 'nin Parkinson hastalığı, kanser, felç, damar sertliği, Alzheimer gibi ilgili birçok hastalığın bir göstergesi olduğu düşünülmektedir (Amatore ve ark., 2001; Miller ve ark., 2005). Aynı zamanda  $H_2O_2$  sıvı bazlı yakıt hücrelerinde etkin bir oksidan olarak uygulanmıştır ve organik sentezlerde de kullanılmıştır (Raman & Shukla, 2007; Sarathy & Mohseni, 2007).

$H_2O_2$  insan sağlığı üzerinde büyük etkilerinin olmasından dolayı yalnızca akademik araştırmalar için değil aynı zamanda endüstriyel amaç için de doğru bir şekilde tespit edilmesi kritik konulardan biridir. Bu yüzden hidrojen peroksitin tespiti için uygun ve hızlı yöntemler geliştirmek önemlidir. Hidrojen peroksit tayini için elektrokimya, kromatografi, spektrofotometri, titrimetri, floresan gibi çeşitli analitik yöntemler geliştirilmiştir (Chen ve ark., 2013; Sahin ve ark., 2018; Kazici ve ark., 2019). Bununla birlikte, bu yöntemler genellikle karmaşık, zaman alıcı, yüksek maliyetli ve düşük seçicilik gibi dezavantajlara sahiptir (Sahin ve ark., 2018).

Elektrokimyasal teknikler bu eksiklikleri gidermekte ve daha uygun algılama süreçleri sağlamaktadır (Gupta ve ark., 2003 ve 2011; Hai & Zou, 2015). Elektrokimyasal sensörlerin düşük maliyetli, basit, hızlı, hassas, seçiciliği yüksek ve küçük aygıtlar olması, hidrojen peroksit sensörlerinin geliştirilmesi için daha fazla çalışmanın yapılması gerektiğini göstermektedir (Avci ve ark., 2018; Düzenli ve ark., 2018; Celik Kazici & Yayla, 2019; Salman ve ark., 2020).

Elektrokimyasal tepkimelerde reaksiyonun gerçekleştiği çözelti ortamı veya kullanılan eletrot yüzeyi, yüksek gerilimleri düşürmek ve hızı arttırmak için uygun katalizörler ile katalizlenirler. Elektrokatalitik süreçlerin nasıl gerçekleştiğinin araştırılması ve elektrokatalizör sentezi birçok araştırmaya ilham vermiştir. Uygulamada, metal ile elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen bir elektrokimyasal reaksiyonun, ya termodinamik potansiyelinin sistem çevresinde gerçekleşmediği, ya da çok düşük hızda olduğu gözlemlenir. Fakat aktivasyon enerjisini değiştiren katalizörler ile değiştirilmiş yüzeyler ile kullanarak reaksiyon hızı önemli ölçüde artırılabilir (Vielstich ve ark., 2003). Pt, Pd gibi soy metaller genellikle Elektrokimyasal katalizör olarak kullanılmaktadır. Geriye kalan diğer metal oksitler ve benzeri ürünlerin ortaya çıkarılması için oldukça fazla sayıda çalışma bulunmaktadır (Isaacs ve ark., 2005). Bu çalışmalara ek olarak katalizör örneği olabilecek yüzeyine enzim bağlanmış eletrotlar ile biyolojik moleküllerinde kullanımı söz konusudur. Nihayetinde temel araştırmalar tarafından ele alınırsa elektrokatalizör sentezi önem arz eden bir alandır.

Yüzey modifikasyonu yapılmış eletrotlar, iletken bir substratın değiştirilmesi ile bazı spesifik özellikler kazandırılmış, yüzeyi değiştirilmeyen substrattan farklı özellikleri olan eletrotlardır. Bazı farklı türlerin sağlam ve geri dönüşü olmayan bir şekilde eletrot yüzeyine bağlanmasıyla eletrotların elektronik yapısının ve elektrokimyasal davranışları değişir (Lai ve ark., 2001). Bu tür eletrotların modifiye edilmesi ile elektrokatalizlerde kullanılabilmesi, katı eletrotlara olan ilginin artmasına neden olmuştur. Eletrotların elektronik yapısını ve yüzeyde gerçekleşen elektron transfer hızlarını değiştirebilmek için farklı malzemeler ve filmlerle kaplanması gerekmektedir. Malzemelerin korozyona veya fiziksel etkilere karşı korumak için de yüzey modifikasyonu yapılabilir.

Sensör araştırmaları sağlıktan kozmetiğe, gıda sektöründen çevreye birçok farklı alanda yeni çığırar açılmasına imkan sağlamıştır. Bu alanda özellikle nano ölçekte geliştirilen sensörler devrim niteliği taşımaktadır. Elektrokimyasal sensörler taşınabilir, portatif, ekonomik, kısa sürede analiz yapabilmesi gibi avantajlara sahip olması sebebiyle diğer yöntemlere kıyasla daha iyi bir ölçüm cihazı

olma özelliğine sahiptir. İdeal bir biyosensör ekonomik, küçük bir alana sahip ve güvenilir olmalıdır (Stetter ve ark., 2003). Son dönemlerde birden fazla metalden oluşmuş sistemler yapılarak sistemlerin kimyasal, elektronik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Abbaspour & Norouz-Sarvestani, 2013; Lu ve ark., 2013).

Elektrokatalizörler ise heterojen katalizör sistemlerinin bir çeşidi olup tepkime hızını arttıran ve tepkimeden değişmeden çıkan katalizörlerdir. Bir elektrokatalizörün en belirleyici özelliği zamanla değişime uğramaması yani kararlı olmasıdır. Elektrokatalizörlerin orta aşırı gerilimlerde uzun süre aktivite göstermesi, bu katalizörlerden beklenen bir durumdur. Adsorbsiyon enerjisi bu yapıdaki katalizörlerin elektro katalitik etkinliğini ortaya koyan en önemli faktördür. Elektrokatalizörün Adsorpsiyon enerjisi ne kadar düşükse yüzeyin bağlanma kesir de o oranda düşüktür (Mert, 2005). En sık kullanılan, aktifliği en yüksek olan elektrokatalizörler periyodik tablonun 8b grubunda yer alan Paladyum, Platin ve Nikel metallere aittir. Elektrokimyasal çalışmalarda en önemli olan parametre katalizör aktivitesini arttırmaktır. Bu amaçla da elektrokatalizörlerin daha fazla aktif olabilmesi için çalışmalar yapılmaktadır (Okada ve ark., 2009).

Destekli katalizörler, aktif bileşenlerin bir inert gözenekli destek yüzeyinde depolanmasıyla hazırlanan heterojen katalizörlerdir. Destek malzemeler, aktif bileşenlerin stabilitesini artırır ve daha geniş bir yüzey üzerinde düzgün dağılımı sağlar.

Destek malzemeleri aktif karbon, killer, silika jeller ve zeolit gibi gözenekli malzemeler ve geniş yüzey alanına sahip malzemeler kullanılır. Destek malzemenin yüksek katyon değişim kapasitesi, şişme özelliği, genişleyen kafes yapısı gibi özelliklere sahip olması beklenir (Brindley & Simonton, 1984; Ocelli, 1986; Lee ve ark., 2003). Destek maddesinin seçiminde göz önünde bulundurulması gereken fiziksel ve kimyasal parametreler tablo 1'de belirtilmiştir (Okada ve ark., 2009).

İkili ve üçlü metalden oluşan kaplama yüzeyler; kataliz, elektrokimya ve mikro elektronik endüstrilerinde sıkça kullanılmaktadır (Sheela ve ark., 2002; Hu ve ark., 2010). Yukarıda belirtilen detaylı bilgiler ışığında, multi metalik ve farklı destek malzemelerinden sentezlenen Cr-Fe-P/CNT, Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr-Fe-P/Eupergit CM destekli elektrokatalizörler kullanılarak hidrojen peroksit elektrokimyasal sensörler geliştirilmiştir. Yapısal karakterizasyon X-Işını Difraksiyonu (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/EDX) ile yapılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon Döngüsel Voltametri (CV) ve Kronoamperometri (CA) ile yapılmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Katalizörlerin sentezlenmesi

Farklı destek ve metal kompozisyonunda katalizörler hazırlamak için ilk olarak 50 mL etanol içerisinde toplam metal oranı %10 olacak şekilde (Cr-Fe-P/CNT) eklenerek çözününceye kadar karıştırıldı. Cr-Fe-P/CNT, Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr-Fe-P/Eupergit CM (Epoksi polimer) katalizörleri sentezlendi ve sentez yöntemi aşağıda belirtildiği gibidir (Wang ve ark., 2010). Bu çalışmada, Cr-Fe-P katalizöründe Cr'nin molar oranı 0.21 ve 0.30 olarak optimize edildi. Sonrasında farklı destek malzemeleri (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CNT, Eupergit CM) hazırlanan %10 metal etanol çözeltisine %90 oranında eklendi. 24 saat sonunda alkol ortamdan uçurularak elde edilen çamurumsu karışıma 50 mL saf su ilave edilerek buz banyosuna alındı. Karışımın sıcaklığı 0-5°C dereceye kadar düşürüldü. Daha sonra azot ortamında önceden hazırlanan NaBH<sub>4</sub> çözeltisi yavaş yavaş eklendi. Reaksiyon sonunda elde edilen Cr-Fe-P/CNT, Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr-Fe-P/Eupergit CM katalizörleri süzüldü. Etanol ve saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 80°C'de azot gazı ortamında kurutuldu. Deneylerde kullanılmak üzere kapalı kaptaki muhafazaya alındı.

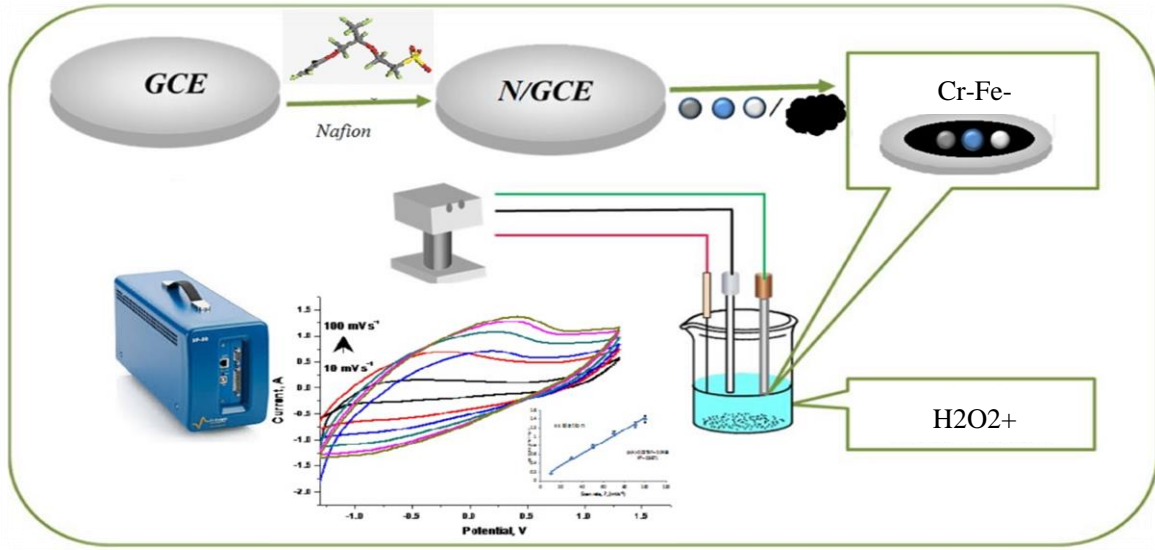
### 2.2. Modifiye elektrotların hazırlanması

Yalın camlı karbon elektrot (GCE) önce 0.3 ve 0.05 µm alümina bulamacı ile parlatıldı ve daha sonra saf su ile durulandı. GCE yüzey modifikasyondan önce elektrot, sırasıyla ultra saf su ve etanol içinde 5 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutuldu. Elektrot hazırlama için 1 mL %0.5 Nafion çözeltisine 3 mg katalizör ilave edilerek katalizör karışımı elde edildi. Daha sonra karışımdan 5 µl temizlenen GCE üzerine damlatıldı. Son olarak hazırlanan elektrot, çözücünün uzaklaştırılması için inert gaz altında oda sıcaklığında kurutuldu.

## 2.3. Elektrokimyasal ölçümler

Elektrokimyasal deneyler (döngüsel voltametri ve kronoamperometri), geleneksel bir üç elektrotlu hücrede BioLogic SP 50 elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak yapıldı. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (GCE) (çap 3 mm.), referans olarak bir Ag/AgCl (3 M KCl) elektrot ve yardımcı elektrot olarak bir Pt tel kullanılmıştır.

Döngüsel voltametri ölçümleri,  $50 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında Ag/AgCl'ye karşı -1.5 ve 1.5 V arasındaki potansiyel aralığında yapılmıştır. Karıştırılan fosfat tampon ( $\text{PO}_4$ ) çözeltisine önceden belirlenmiş miktarda  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilave edildi. Hazırlanan modifiye elektrotlar kararlı durum akım değerine ulaşıldıktan sonra istenilen çalışma potansiyelinde ölçümler yapılmıştır. Her ölçümde taze hazırlanmış  $\text{PO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  kullanıldı. Tüm elektrokimyasal deneyler oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir (Şekil 1).

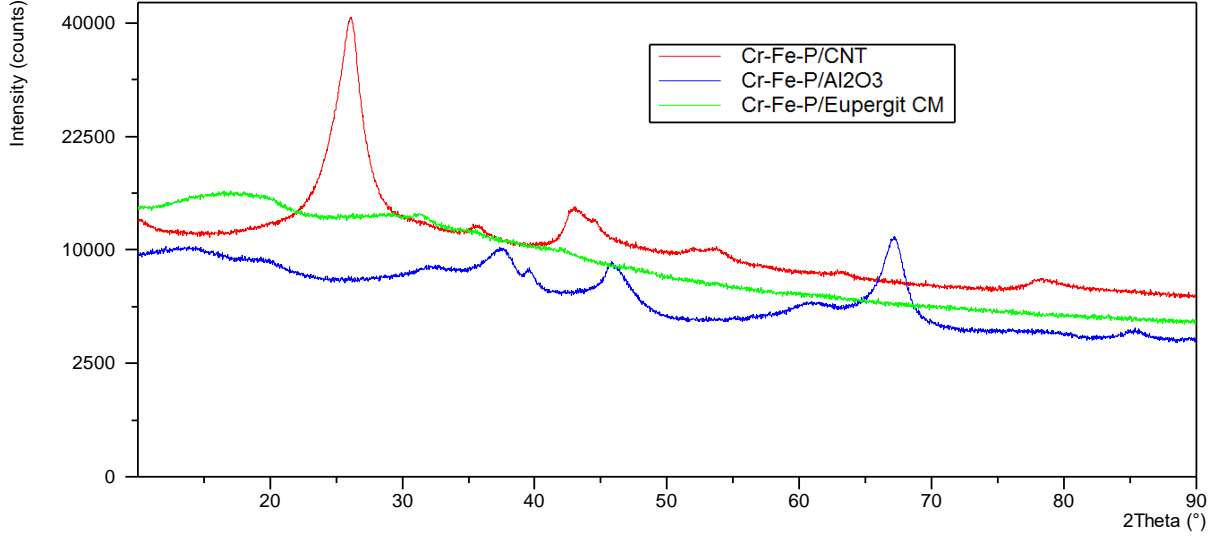


Şekil 1. Deneysel set-up.

## 3. Bulgular

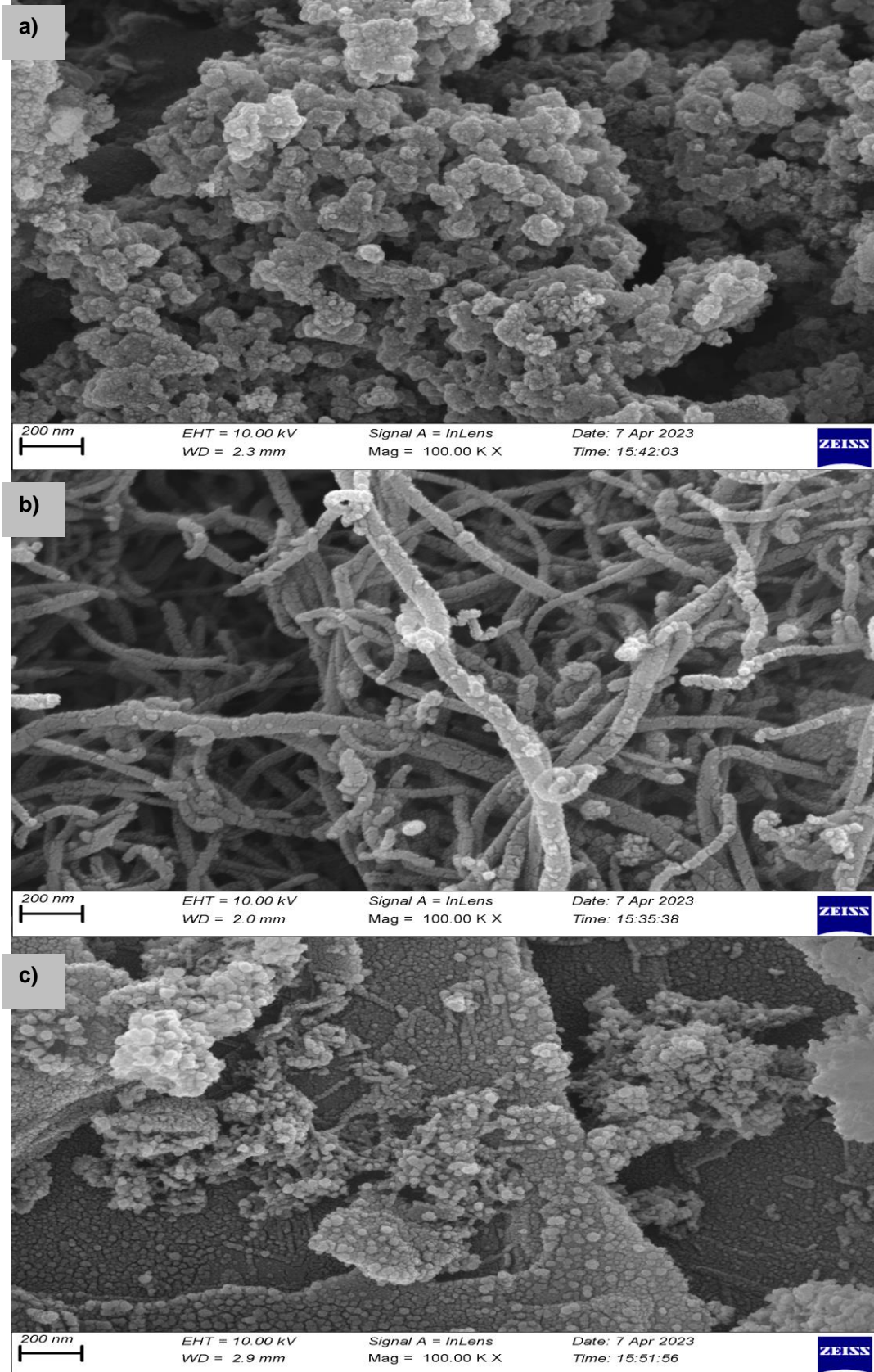
### 3.1. Karakterizasyon

Şekil 2, farklı destek malzemeleri ile sentezlenen Cr-Fe-P nanoparçacıkları için XRD modellerini göstermektedir. XRD desenleri incelendiğinde, Cr, Fe ve P'a ait karakteristik kırınım pikleri görülmektedir. Üç numune için 30-35° civarında bir pik gözlemlendi. Bu pik, Fe metalinin varlığına bağlanabilir. XRD deseninde piklerin genişlemesi ve yaygın bir görünümün oluşması amorf yapıdan kaynaklandığını göstermektedir (Aguilar-Bolados ve ark., 2017).

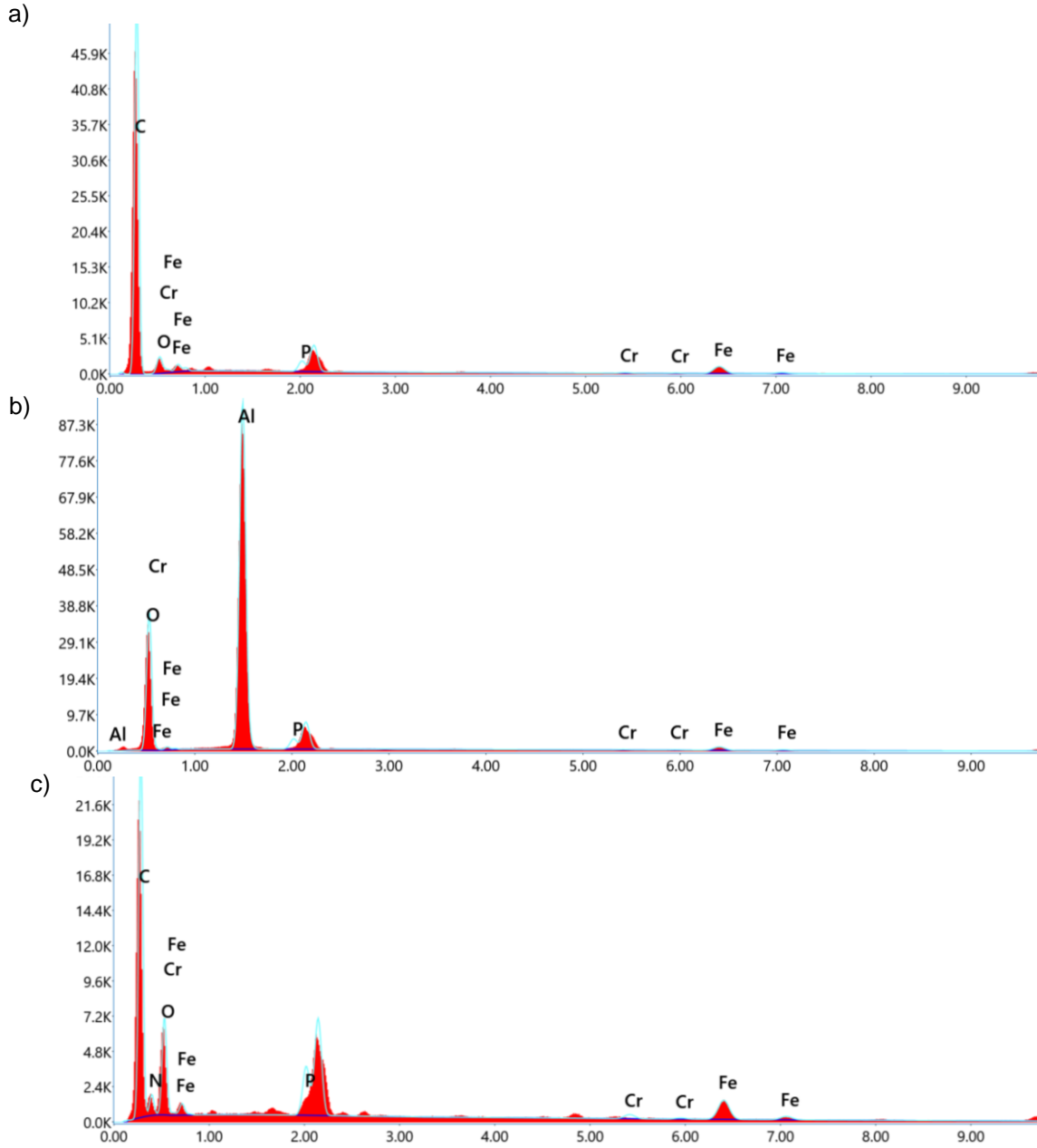


Şekil 2. Cr-Fe-P/CNT, Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr-Fe-P/Eupergit CM katalizörüne ait toz XRD desenleri.

Şekil 3’de Cr-Fe-P/CNT, Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr-Fe-P/Eupergit CM katalizörüne ait 200nm büyütme oranlarında alınmış olan SEM görüntüleri bulunmaktadır, görüntülerin incelenmesinden Cr-Fe-P nano partiküllerin seçili alanlarda topaklaşma sonucu oluşturdukları morfoloji net olarak görülmektedir. SEM analizleri sırasında toplanan Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektrumu (SEM-EDX) bize incelenen bölgelerde nanopartiküllere ait elementlerin sinyalini vermektedir (Şekil 4).



Şekil 3. (a) Cr-Fe-P/Eupergit CM, (b) Cr-Fe-P/CNT ve (c) Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait SEM görüntüleri.



Şekil 4. (a) Cr-Fe-P/Eupergit CM, (b) Cr-Fe-P/CNT ve (c) Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne ait EDX görüntüleri.

### 3.2 Elektrokimyasal karakterizasyon

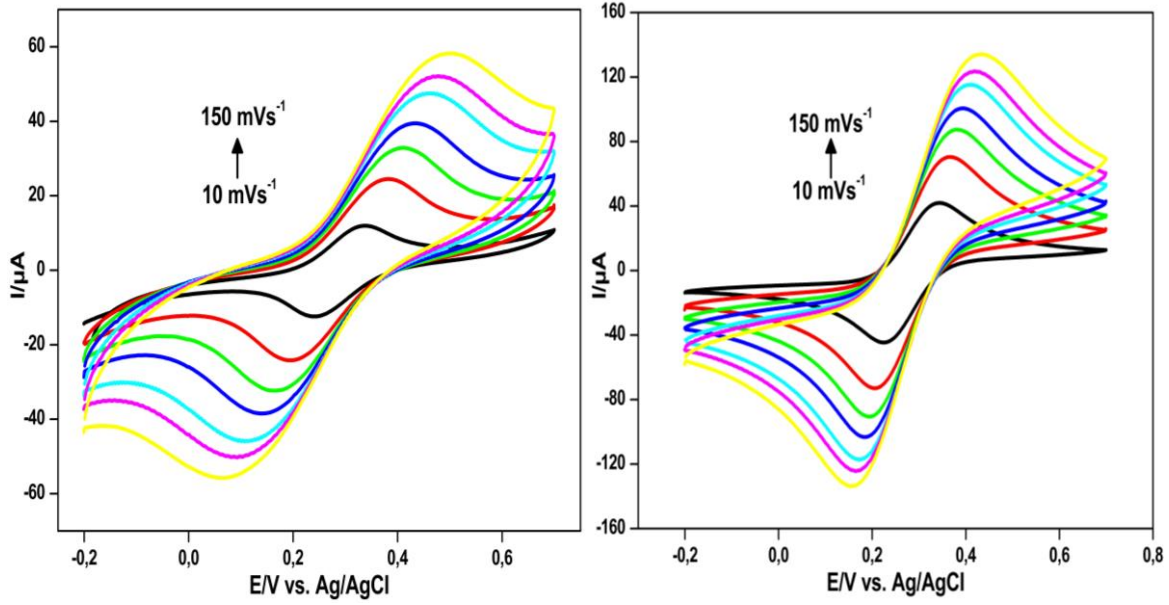
Son dönemlerde oluşturulan destekli trimetalik yapıdaki heterojen katalizörler monometalik ve bimetalik yapıdaki katalizör sistemleri ile kıyaslanmaktadır. Bu kıyaslamalar sonucunda aktifliği ve kullanılabilirliği açısından en çok dikkat çeken ve tercih edilen katalizör sistemi trimetalik yapılar olmuştur. Bunu sebebi ise trimetalik yapının diğer sitemlere göre daha kararlı, daha aktif, daha iyi elektron transferi sağlamasıdır.

Bu kapsamda üç farklı destekli elektrokatalizör sentezlendi. Bu katalizörler Cr-Fe-P/CNT, Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr-Fe-P/Eupergit CM şeklindedir. Bu katalizörler ağırlıkça %10 metal içeriği ile ağırlıkça %90 destek malzemesi sentezlenmiş ve aktiviteleri incelenmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinde destekli Cr-Fe-P katalizörlerinin performansını test edildi.

Modifiye elektrotlar hazırlanmadan önce temel adım elektrotların temizlenmesidir. Çalışma elektrotu iyi bir şekilde temizlenmelidir ki sonuçlar daha doğru ve güvenilir olarak elde edilebilsin. Daha

sonra modifiye elektrotlar hazırlanmaktadır. Kullanılacak olan camısı karbon elektrotlar (GCE) zımpara kâğıtları kullanılarak temizlenir. Buradaki önemli nokta GCE'nin dairesel hareketeler ile zımpara kağıdına temas ettirilmesidir. Hazırlanan katalizörden (Cr-Fe-P/CNT) 5 mg alınarak 1 mL Nafion çözeltisi içinde disperse edildi. Hazırlanan bu homojen süspansiyondan mikropipet vasıtası ile 5 µL alınarak 3 cm çapına sahip olan GCE yüzeyine aktarılması sağlandı. 15-20 dakika boyunca oda sıcaklığında kuruması sağlandı. Yüzeyi temizlenmiş ve modifiye edilmiş elektrot (Cr-Fe-P/CNT/NGCE) elektroanalitik deneyler için hazır hale getirilmiştir.

Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal davranışı Cr-Fe-P/CNT katalizörü elektrodun redoks probunda 50 mV s<sup>-1</sup> arama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları incelenmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. (a) Yalın elektrot ve (b) Cr-Fe-P/CNT destekli katalizörün damlatıldığı elektrotlar ile (0,1 M KCl içeren 5 mM Fe (CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> redoks probunda 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında) elde edilen voltamogramlar.

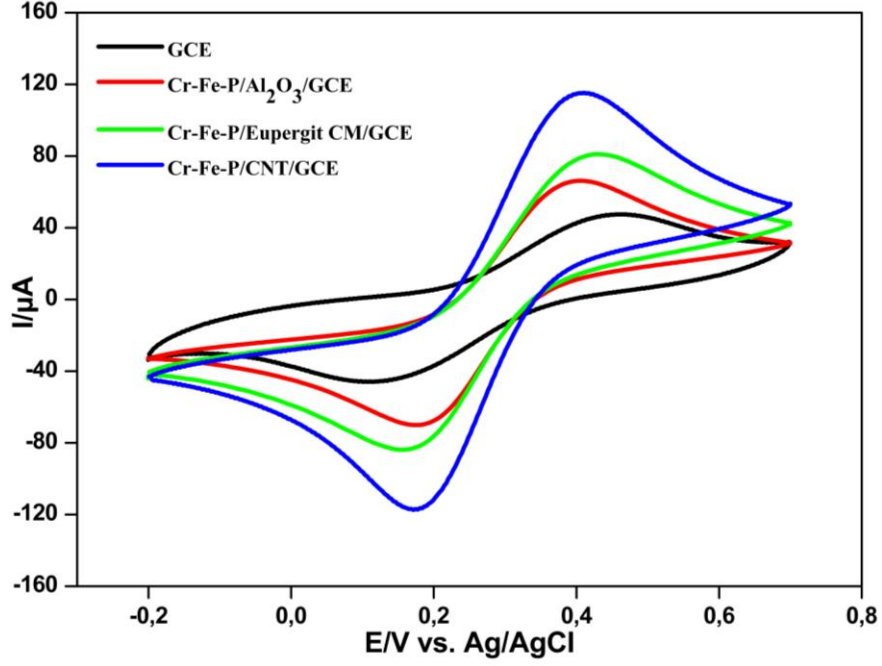
Şekil 5 incelendiğinde, Cr-Fe-P/CNT pik akımının, çıplak GCE'den (Eğri a) daha yüksek olduğu görüldü. Bu durum nanomalzemelerin, elektrokimyasal davranışı iyileştirdiğini düşündürdü ve Şekil 6'da, her bir elektrodun redoks probunda 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları incelendi.

Şekil 6 incelendiğinde, Cr-Fe-P/CNT, Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr-Fe-P/Eupergit CM pik akımının, çıplak GCE'den daha yüksek olduğu görüldü. Bu durum nanomalzemelerin, elektrokimyasal davranışı iyileştirdiğini düşündürdü. Cr-Fe-P/CNT'nin pik akımının fark edilir biçimde artmasının ise, Cr, Fe, P nanomalzemelerinin CNT yüzey üzerinde bir arada bulunduğu ortaya çıkan sinerjik etkiden ve bütün nanomalzemelerin bir arada elektrot yüzeyine modifiye edilmesiyle, elektrot yüzey alanını arttırmaları ve elektron aktarım özelliğini iyileştirmeleri sebebiyle olduğu şeklinde yorumlandı. Bu durum, tüm nanomalzemelerin elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde modifiye edildiği düşüncesini de kuvvetlendirdi.

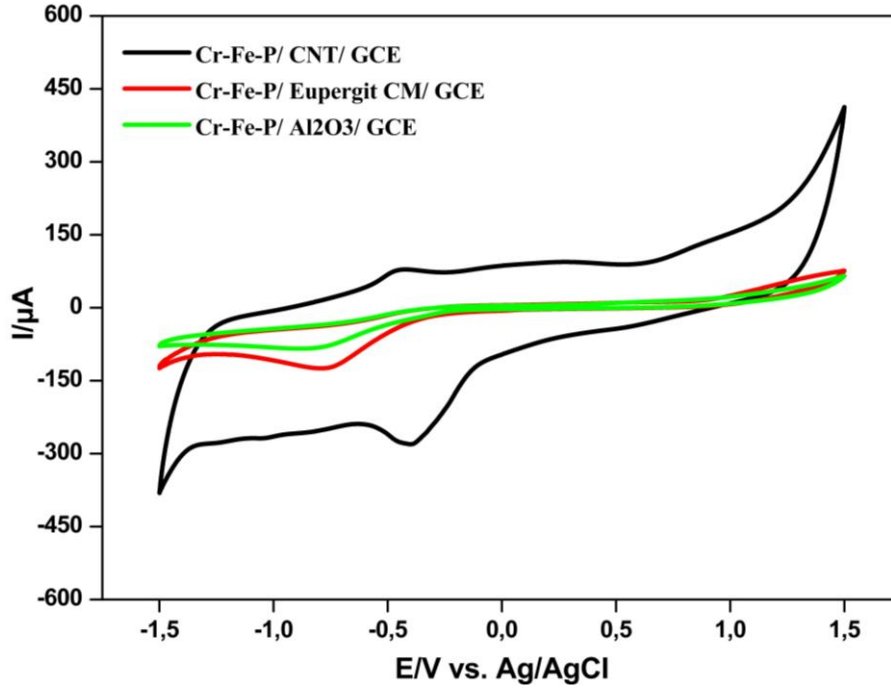
Çalışma tamponu olarak seçilen fosfat tamponunda toplam fosfat derişimi 0,1 M olacak şekilde tartılarak saf suda çözüldü ve pH'nın istenen değere ayarlanması için 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH çözeltileri kullanıldı. Her bir katalizör için karşılaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 7).

Hazırlanan elektrotların farklı derişim aralığında verdikleri cevapların incelenmesi ve lineer derişim aralığının belirlenmesi için katalizörlerin elektrokimyasal davranışı, döngüsel voltametri (CV) yöntemi kullanılarak incelendi (Şekil 8-9-10.).

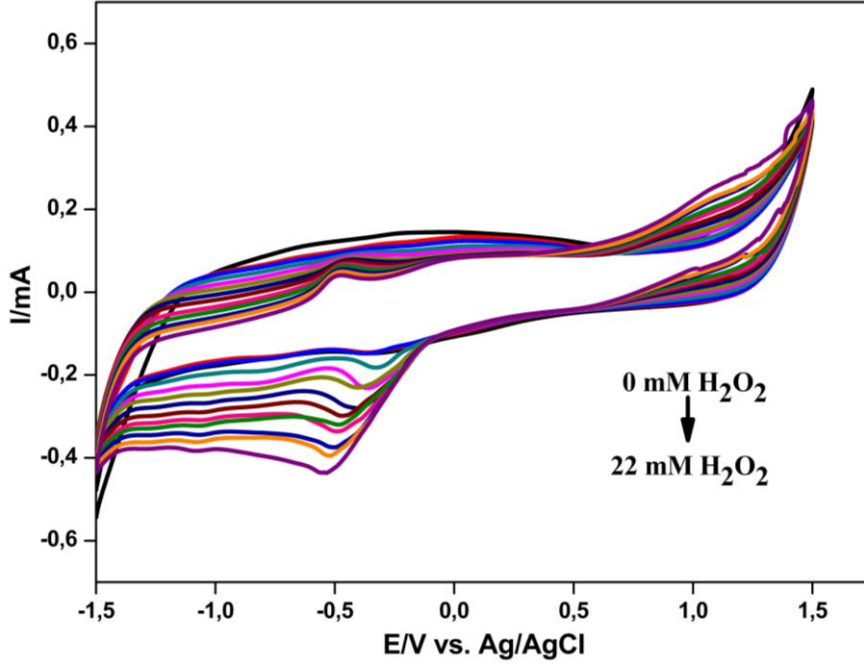




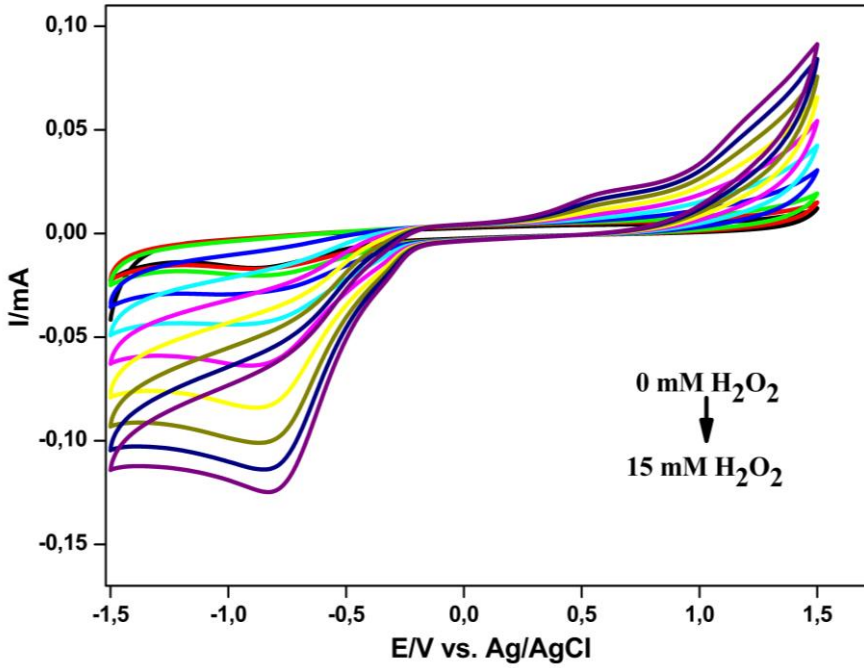
Şekil 6. Dönüşümlü voltamogramlar: GCE, Cr-Fe-P/CNT, Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr-Fe-P/Eupergit CM (0.1 M KCl içeren 5 mM Fe (CN)<sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> redoks probunda 50 mV s<sup>-1</sup>).



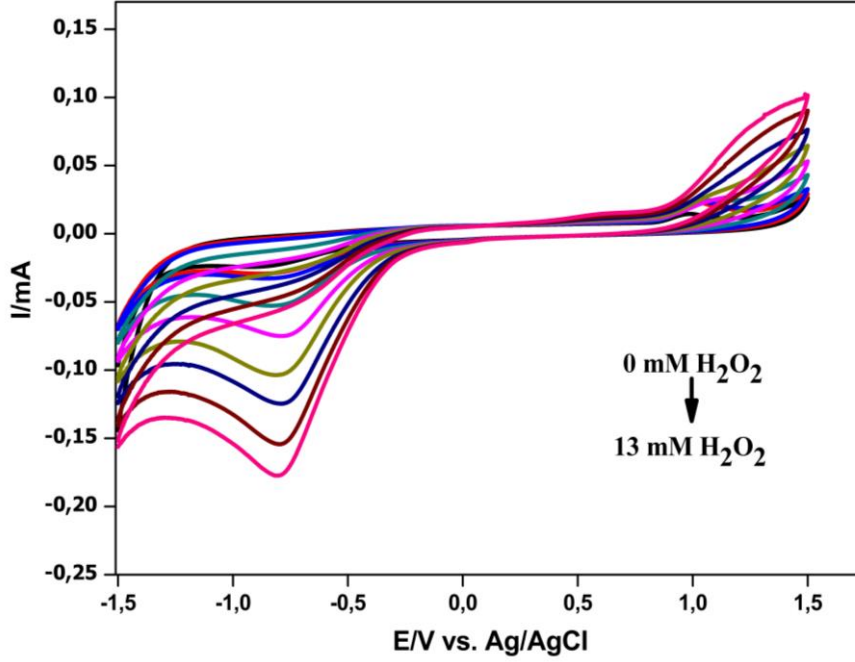
Şekil 7. Dönüşümlü voltamogramlar: Cr-Fe-P/CNT, Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr-Fe-P/Eupergit CM (fosfat tampon çözeltisi, pH7.50 mV s<sup>-1</sup>).



Şekil 8. Cr-Fe-P/CNT destekli katalizörün 0.1 M pH 7.0 fosfat tamponunda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında 50 mV/s tarama hızında elde edilen voltamogramlar.



Şekil 9. Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli katalizörün 0.1 M pH 7.0 fosfat tamponunda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında 50 mV/s tarama hızında elde edilen voltamogramlar.

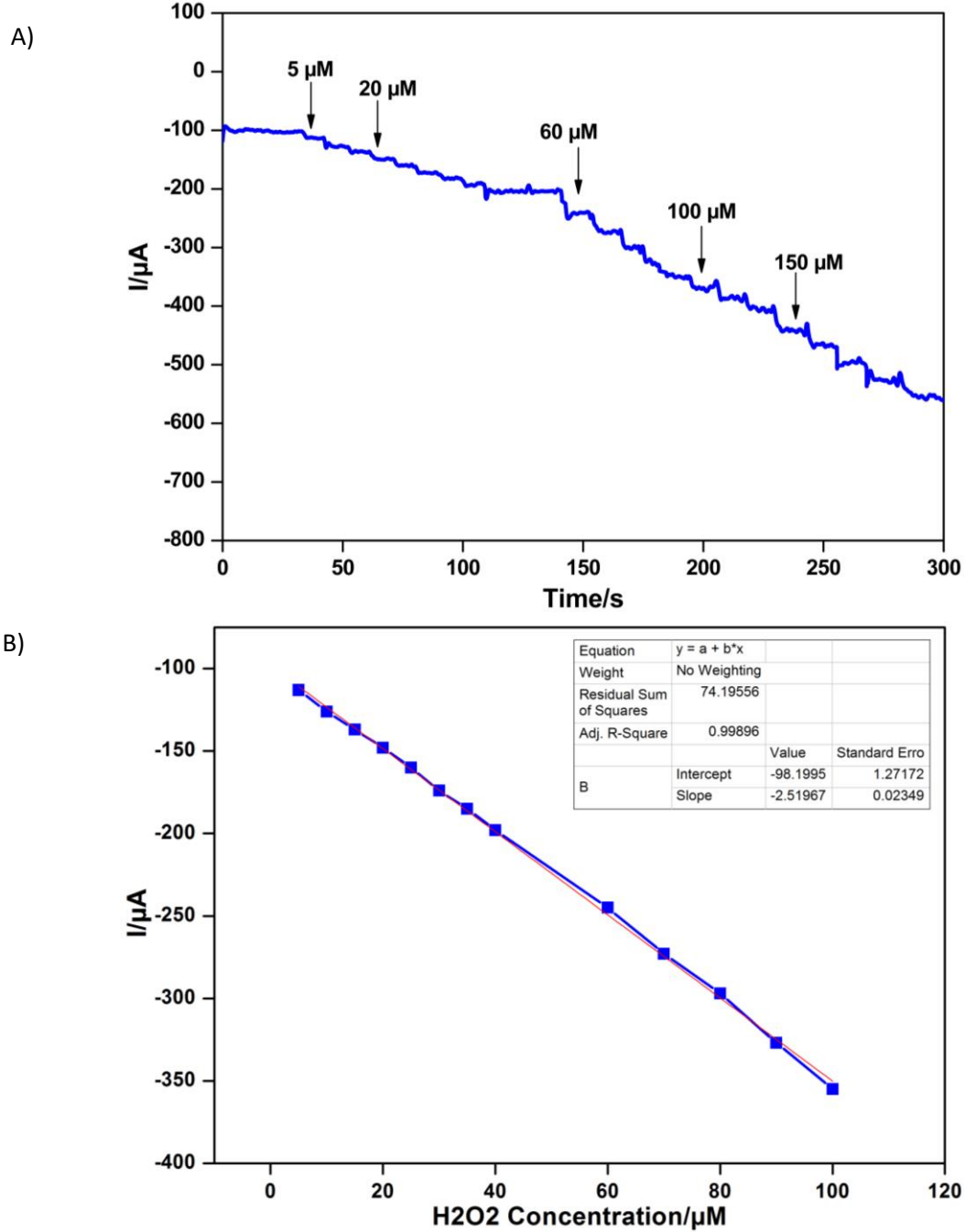


Şekil 10. Cr-Fe-P/Eupergit CM destekli katalizörün 0.1 M pH 7.0 fosfat tamponunda  $H_2O_2$  varlığında 50 mV/s tarama hızında elde edilen voltamogramlar.

Her bir katalizöre ait lineer derişim aralığının CNT destekli Cr-Fe-P katalizör için 22 mM sonrası bozulduğu,  $Al_2O_3$  destekli katalizör için 15 mM sonrası bozulduğu ve Eupergit CM destekli katalizör için lineer derişim çalışma aralığı 13 mM olarak gözlenmiştir. Çalışmada CNT destekli multi metalik katalizörler için bulunan doğrusal çalışma aralığı, literatürde elektrokimyasal sensörlerle  $H_2O_2$  tayini için rapor edilen doğrusal çalışma aralıklarının çoğundan daha geniş olduğu görüldü: 0.0003-0.018 mM, 0.002-10.37 mM (Karupiah ve ark., 2021), 0.25-16.42 mM (Zhang ve ark., 2020). Benzer aralıkta ve daha geniş aralıkta cevap veren  $H_2O_2$  sensörleri ile de karşılaşıldı: Up to 1.70 mM (Duan ve ark., 2020). CNT destekli Cr-Fe-P ile elde edilen doğrusal çalışmanın literatüre göre oldukça geniş olması, modifikasyonda kullanılan nanomalzemelerin bir arada bulunduğu, sinerjik etki ile elektrodun yüzey alanının artması ve elektron aktarım özelliğini geliştirmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Optimum yüzey bileşiminde hazırlanan CNT destekli Cr-Fe-P /GCE'nin, pH'sı 7 olan fosfat tampon çözeltisi içinde sabit voltajda art arda  $H_2O_2$  ilavelerinden sonra amperometrik akım cevapları ölçüldü ve zamana karşı grafiğe geçirildi (Şekil 11). Kronoamperometri yöntemi ile 0.7V değerinde elde edilen CA voltamogramı kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak, Cr-Fe-P/CNT /GCE'nin gözlenebilirme sınırı ve alt tayin sınırı LOD değeri 1,51  $\mu M$  ve LOQ değeri 5,04  $\mu M$  olarak bulunmuştur.

Literatür incelendiğinde, benzer ve daha yüksek LOD'ler ile karşılaşıldı: 13  $\mu M$  (Nayak ve ark., 2014), 15  $\mu M$  (Liu ve ark., 2019) ve 2.7  $\mu M$  (Bracamonte ve ark., 2017). Daha düşük sonuçların elde edildiği çalışmalar da literatürde mevcuttur: 0.9  $\mu M$  (Lorestani ve ark., 2015), 0.8  $\mu M$  (Zhang ve ark., 2012) ve 0.6  $\mu M$  (Lu ve ark., 2013). Bu durum, CNT destekli multimetalik katalizörümüzün gözlenebilirme sınırının, literatürle karşılaştırılabilir olduğu şeklinde değerlendirildi. Karbon üretiminin ekonomik ve çevre dostu bir süreç olduğu düşünülerek,  $C_2H_2-CO_2$  reaksiyonuyla sentezlenen CNT'lerin pratik uygulamalar için enerji tasarrufu sağlayan, uygun maliyetli ve çevre dostu destek malzemesi adayları olduğu önerilmektedir.



Şekil 11. Cr-Fe-P/CNT/GCE'nin cevabına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin etkisi (A) Akım-zaman grafiği (B) Kalibrasyon grafiği (N=5) (0.1 M pH 7 fosfat tamponu, 0.7 V).

#### 4. Tartışma ve Sonuç

• Hazırlanan destekli Cr-Fe-P/CNT, Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr-Fe-P/Eupergit CM katalizörlerinin elektrot yüzeyine ayrı ayrı ve bir arada modifiye edilmesi ile hazırlanan modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışları redoks probunda CV ile incelendi. Modifikasyon malzemelerinin bir arada olduğu durumda elektron aktarım özelliğini iyileştirdiği ve elektrokimyasal davranışı geliştirdiği belirlendi.

• Hazırlanan destekli Cr-Fe-P/CNT, Cr-Fe-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr-Fe-P/Eupergit CM katalizörleri sırasıyla 0-22 mM, 0-15 mM, 0-13 mM hidrojen peroksit varlığındaki tepkileri belirlendi.

- Fosfat tampon ortamında -1.5V ile +1.5V sabit potansiyelde ve 50 mV/s tarama hızında döngüsel voltametriyle (CV) gerçekleştirilen ölçümler sonucunda karbonnanotüp (CNT) destekli katalizörün daha geniş çalışma aralığı ve yüksek aktivite sağladığı gözlemlendi.
- Cr-Fe-P/CNT katalizörü 350  $\mu$ A lik bir pik akımı sergiledi. Ek olarak diğer iki destekli katalizör ise yaklaşık 115  $\mu$ A (Cr-Fe-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve 180 $\mu$ A (Cr-Fe-P/Eupergit CM) de pik akımları sergilediği görüldü.
- Cr-Fe-P/CNT katalizörünün gözlenebilme sınırı ve alt tayin sınırı LOD değeri 1,51  $\mu$ M ve LOQ değeri 5,04  $\mu$ M olduğu belirlendi.

## Kaynakça

- Abbaspour, A., & Norouz-Sarvestani, F. (2013). High electrocatalytic effect of Au–Pd alloy nanoparticles electrodeposited on microwave assisted sol–gel-derived carbon ceramic electrode for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen energy*, 38(4), 1883-1891. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.11.096
- Aguilar-Bolados, H., Vargas-Astudillo, D., Yazdani-Pedram, M., Acosta-Villavicencio, G., Fuentealba, P., Contreras-Cid, A., ..., & Lopez-Manchado M. A. (2017). Facile and scalable one-step method for amination of graphene using leuckart reaction. *Chemistry of Materials*, 29, 6698-6705. doi:10.1021/acs.chemmater.7b01438
- Amatore, C., Arbault, S., Bruce, D., de Oliveira, P., Erard, M., & Vuillaume, M. (2001). Characterization of the electrochemical oxidation of peroxyxynitrite: relevance to oxidative stress bursts measured at the single cell level. *Chemistry—A European Journal*, 7(19), 4171-4179. doi:10.1002/1521-3765(20011001)7:19%3C4171::AID-CHEM4171%3E3.0.CO;2-5
- Avci, C., Cicek, F., Celik Kazici, H., Kivrak, A., & Kivrak, H. (2018). A novel study on the stepwise electrodeposition approach for the synthesis of Pd based nanoparticles, characterization, and their enhanced electrooxidation activities. *International Journal of Nano Dimension*, 9(1), 15-23.
- Bracamonte, M. V., Melchionna, M., Giuliani, A., Nasi, L., Tavagnacco, C., Prato, M., & Fornasiero, P. (2017).  $\text{H}_2\text{O}_2$  sensing enhancement by mutual integration of single walled carbon nanohorns with metal oxide catalysts: The  $\text{CeO}_2$  case, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 923-932. doi:10.1016/j.snb.2016.08.112
- Caglar, A., Kazıcı, H. Ç., Alpaslan, D., Yılmaz, Y., Kivrak, H., & Aktas, N. (2019). 3-Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchloride cationic hydrogel modified graphite electrode and its superior sensitivity to hydrogen peroxide. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 27(9), 736-745. doi:10.1080/1536383X.2019.1634056
- Celik Kazici, H., & Yayla, M. (2019). An electrocatalyst for detection of glucose in human blood: synergy in Pd–AuNPs/GOx/C surfaces. *Chemical Engineering Communications*, 206(12), 1731-1742. doi:10.1080/00986445.2019.1576645
- Chen, W., Cai, S., Ren, Q. Q., Wen, W., & Zhao, Y. D. (2012). Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review. *Analyst*, 137(1), 49-58. doi:10.1039/C1AN15738H
- Chen, S., Yuan, R., Chai, Y., & Hu, F. (2013). Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: a review. *Microchimica Acta*, 180(1), 15-32. doi:10.1007/s00604-012-0904-4
- Duan, Z., Huang, C., Yang, X., Hu, A., Lu, X., & Jiang, Q. (2020). Preparation of  $\text{SnS}_2$ /MWCNTs chemically modified electrode and its electrochemical detection of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 412, 4403-4412. doi:10.1007/s00216-020-02682-w
- Düzenli, D., Sahin, Ö., Kazıcı, H. Ç., Aktas, N., & Kivrak, H. (2018). Synthesis and characterization of novel Ti doped hexagonal mesoporous silica catalyst for nonenzymatic hydrogen peroxide oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 257, 92-98. doi:10.1016/j.micromeso.2017.08.030
- Gupta, V. K., Jain, S., & Chandra, S. (2003). Chemical sensor for lanthanum (III) determination using aza-crown as ionophore in poly (vinyl chloride) matrix. *Analytica Chimica Acta*, 486(2), 199-207. doi:10.1016/S0003-2670(03)00506-3

- Gupta, V. K., Ganjali, M. R., Norouzi, P., Khani, H., Nayak, A., & Agarwal, S. (2011). Electrochemical analysis of some toxic metals by ion-selective electrodes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 41(4), 282-313. doi:10.1080/10408347.2011.589773
- Hai, B., & Zou, Y. (2015). Carbon cloth supported NiAl-layered double hydroxides for flexible application and highly sensitive electrochemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208, 143-150. doi:10.1016/j.snb.2014.11.022
- Hu, H., Fan, Y., & Liu, H. (2010). Optimization of NiMo catalyst for hydrogen production in microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8), 3227-3233. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.131
- Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., ..., & Zhang, H. (2011). Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications. *Small*, 7(14), 1876-1902. doi:10.1002/sml.201002009
- Isaacs, M., Armijo, F., Ramírez, G., Trollund, E., Biaggio, S. R., Costamagna, J., & Aguirre, M. J. (2005). Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> mediated by poly-M-aminophthalocyanines (M= Co, Ni, Fe): poly-Co-tetraaminophthalocyanine, a selective catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229(1-2), 249-257. doi:10.1016/j.molcata.2004.11.026
- Karam, P., & Halaoui, L. I. (2008). Sensing of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at low surface density assemblies of Pt nanoparticles in polyelectrolyte. *Analytical Chemistry*, 80(14), 5441-5448. doi:10.1021/ac702358d
- Karuppiyah, C., Venkatesh, K., Arunachalam, P., Ramaraj, S. K., Al-Mayouf, A. M., & Yang, C-C. (2021). Optimization of S-dopant on N, S co-doped graphene/CNT-Fe<sub>3</sub>C nanocomposite electrode for non-enzymatic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor. *Materials Letters*, 285, 129001. doi:10.1016/j.matlet.2020.129001
- Kazıcı, H. Ç., Yayla, M., Ulaş, B., Aktaş, N., & Kivrak, H. (2019). Development of nonenzymatic benzoic acid detection on PdSn/GCE/Vulcan XC-72R prepared via polyol method. *Electroanalysis*, 31(6), 1118-1124. doi:10.1002/elan.201900088
- Lai, R. Y., Fabrizio, E. F., Lu, L., Jenekhe, S. A., & Bard, A. J. (2001). Synthesis, cyclic voltammetric studies, and electrogenerated chemiluminescence of a new donor acceptor molecule: 3, 7-[Bis [4-phenyl-2-quinolyl]]-10-methylphenothiazine. *Journal of the American Chemical Society*, 123(37), 9112-9118. doi:10.1021/ja0102235
- Lee, S. R., Han, Y. S., Park, M., Park, G. S., & Choy, J. H. (2003). Nanocrystalline sodalite from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pillared clay by solid-solid transformation. *Chemistry of Materials*, 15(25), 4841-4845. doi:10.1021/cm034614p
- Liu, X., Zhao, Z., Shen, T., & Qin, Y. (2019). Graphene/Gold nanoparticle composite-based paper sensor for electrochemical detection of hydrogen peroxide, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 27(1), 23-27 doi:10.1080/1536383X.2018.1479695
- Lorestani, F., Shahnavaaz, Z., Mn, P., Alias, Y., & Manan, N. S. A. (2015). One-step hydrothermal green synthesis of silver nanoparticle-carbon nanotube reduced-graphene oxide composite and its application as hydrogen peroxide sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208, 389-398. doi:10.1016/j.snb.2014.11.074
- Lu, D., Zhang, Y., Lin, S., Wang, L., & Wang, C. (2013). Synthesis of PtAu bimetallic nanoparticles on graphene-carbon nanotube hybrid nanomaterials for nonenzymatic hydrogen peroxide sensor. *Talanta*, 112, 111-116. doi:10.1016/j.talanta.2013.03.010
- Mert, M. E. (2005). Nikel kaplı gümüş, bakır ve çinko elektrotlarda bazik ortamda hidrojen eldesi. (Yüksek lisans tezi), Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Miller, E. W., Albers, A. E., Pralle, A., Isacoff, E. Y., & Chang, C. J. (2005). Boronate-based fluorescent probes for imaging cellular hydrogen peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, 127(47), 16652-16659. doi:10.1021/ja054474f
- Nayak, P., Santhosh, P. N., & Ramaprabhu, S. (2014). Synthesis of Au-MWCNT-graphene hybrid composite for the rapid detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and glucose. *RSC Advances*, 4(78), 41670-41677.
- Occelli, M. L. (1986). New routes to the preparation of pillared montmorillonite catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, 35(3), 377-389. doi:10.1016/0304-5102(86)87085-7
- Okada, T., Abe, T., & Kaneko, M. (2009). Historical Overview and Fundamental Aspects of Molecular Catalysts for Energy Conversion. In T. Okada & M. Kaneko (Eds.), *Molecular Catalysts for Energy Conversion* (pp. 1-36). Berlin: Springer.

- Raman, R. K., & Shukla, A. K. (2007). A direct borohydride/hydrogen peroxide fuel cell with reduced alkali crossover. *Fuel Cells*, 7(3), 225-231. doi:10.1002/fuce.200600023
- Sahin, O., Kivrak, H., Kivrak, A., Kazıcı, H. Ç., Alal, O., & Atbas, D. (2018). Corrigendum to " Facile and Rapid Synthesis of Microwave Assisted Pd Nanoparticles as Non-Enzymatic Hydrogen Peroxide Sensor"[Int. J. Electrochem. Sci., 12 (2017) 762–769]. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(2), 2186-2192. doi:10.20964/2017.01.26
- Salman, F., Kazici, H. C., & Kivrak, H. (2020). Electrochemical sensor investigation of carbon-supported PdCoAg multimetal catalysts using sugar-containing beverages. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 14(4), 629-638. doi:10.1007/s11705-019-1840-1
- Sarathy, S. R., & Mohseni, M. (2007). The impact of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation on molecular size distribution of chromophoric natural organic matter. *Environmental Science & Technology*, 41(24), 8315-8320. doi:10.1021/es071602m
- Sheela, G., Pushpavanam, M., & Pushpavanam, S. (2002). Zinc–nickel alloy electrodeposits for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(6), 627-633. doi:10.1016/S0360-3199(01)00170-7
- Stetter, J. R., Penrose, W. R., & Yao, S. (2003). Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2), S11. doi:10.1149/1.1539051
- Wang, W. Y., Yang, Y. Q., Luo, H. A., & Liu, W. Y. (2010). Effect of additive (Co, La) for Ni–Mo–B amorphous catalyst and its hydrodeoxygenation properties. *Catalysis Communications*, 11(9), 803-807. doi:10.1016/j.catcom.2010.02.019
- Vielstich, W., Lamm, A., & Gasteiger, H. A. (2003). *Handbook of Fuel Cells*, Vol.2. John Wiley and Sons.
- Zhang, F., Wang, Z., Zhang, Y., Zheng, Z., Wang, C., Du, Y., & Ye, W. (2012). Microwave-assisted synthesis of Pt/Graphene nanocomposites for nonenzymatic hydrogen peroxide sensor. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 1968-1977.
- Zhang, Y., Cao, Q., Zhu, F., Xu, H., Zhang, Y., Xu, W., & Liao, X. (2020). An amperometric hydrogen peroxide sensor based on reduced graphene Oxide/Carbon nanotubes/Pt NPs modified glassy carbon electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 15(9), 8771-8785. doi:10.20964/2020.09.62