

P-nitrofenol'ün elektrokimyasal yöntemle belirlenmesi için esnek ve müstakil PtCu ile modifiye edilmiş grafen esaslı kağıt

A flexible and self-standing PtCu modified graphene-based paper for detection of p-nitrophenol with electrochemical method

Kader DAĞCI KIRANŞAN*^{1,a}, Ezgi TOPÇU^{1,b},

¹Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 25240 Erzurum

• Geliş tarihi / Received: 24.05.2020

• Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 11.11.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 10.12.2020

Öz

Bu çalışmada; esnek, müstakil ve dayanıklı PtCu/indirgenmiş grafen oksit (iGrO) hibrit kağıt sentezlenmiş ve p-nitrofenolün (PNP) elektrokimyasal olarak tespiti için kullanılmıştır. PtCu/iGrO hibrit kağıt, PtCu alaşım nanokompozit yapısının iGrO kağıt elektrot üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmasıyla üretilmiştir. Elde edilen PtCu/iGrO hibrit kağıt, taramalı elektron mikroskobu, X-ışını kırınım spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, Raman spektroskopisi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile karakterize edildi. PtCu/iGrO hibrit kağıdının morfolojik analizi, iGrO elektrot yüzeyinde oluşan çiçek benzeri nano yapıların çok sayıda keskin kenarlı PtCu nanotabakalarından oluştuğunu göstermiştir. PNP'nin elektrokimyasal belirlenmesinde kullanılan, PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrotun, iGrO kağıda kıyasla yüksek elektrokatalitik performans, geniş doğrusal aralık (0.08-760 μ M) ve düşük algılama limiti (0.022 μ M) sergilediği belirlenmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıt sensör ayrıca musluk suyunda PNP tespiti için yüksek geri kazanım değerleri göstermiştir. Pratik ve uygulanması kolay bir yöntem ile hazırlanan hibrit kağıt sensörü mekanik olarak esnek ve dayanıklı özellik sergilemiştir. Ayrıca, PtCu/iGrO kağıdın stabilite testleri, bu hibrit elektrotun yüksek performanslı esnek sensör uygulamaları için önemli bir aday olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Elektrokimyasal sensör, Esnek materyal, Grafen esaslı kağıt, P-nitrofenol, PtCu alaşım nanokompozit

Abstract

In this study; a flexible, self-contained and durable PtCu/reduced graphene oxide (iGrO) hybrid paper was synthesized and used for the electrochemical detection of p-nitrophenol (PNP). PtCu/iGrO hybrid paper was fabricated through electrodeposition of PtCu composite structure on iGrO paper electrode. The obtained PtCu/iGrO hybrid paper was characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy. The morphological analysis of PtCu/iGrO hybrid paper showed that flower-like nanostructures formed on the iGrO electrode surface consist of numerous sharp-edged nano layer of PtCu. PtCu/iGrO hybrid paper electrode demonstrated high electrocatalytic performance compared to iGrO paper and exhibited a wide linear range (0.08-760 μ M) and a low detection limit (0.022 μ M) for the determination of PNP. The PtCu/iGrO hybrid paper sensor also showed high recovery values for PNP detection in tap water. The hybrid paper sensor prepared with a practical and easy-to-apply method exhibited mechanically flexible and durable properties. Moreover, stability tests of PtCu/iGrO paper displayed that this hybrid electrode is an important candidate for high-performance flexible sensor applications.

Keywords: Electrochemical sensor, Flexible material, Graphene-based paper, P-nitrophenol, PtCu alloy nanocomposite

*a Kader DAĞCI KIRANŞAN; kdagci@atauni.edu.tr, Tel: (0442)231 44 36, <https://orcid.org/0000-0002-0764-9393>

^b orcid.org/0000-0003-1506-9089

1. Giriş

Nitrofenoller, boya, ilaç ve pestisit üretiminde yaygın olarak kullanılan bir toksik, antropojenik, refrakter ve inhibitör organik bileşik sınıfıdır (Umamaheswari ve Venkateswarlu, 2004; Schummer vd., 2009). P-nitrofenol (PNP), bu ailenin ABD Çevre Koruma Ajansı tarafından öncelikli toksik kirleticiler listesinde belirtilen üyelerinden biridir (Yu vd., 2010). PNP, tatlı su ve deniz ortamlarının yanı sıra endüstriyel atık sularda da bulunabilen bir bileşiktir. Bu nedenle, sulu çözeltilerde PNP'nin eser analizi için basit ve güvenilir bir yöntem geliştirmek büyük önem taşımaktadır (Zhang vd., 2007; Liu vd., 2008). PNP'nin tespitinde, gaz ve sıvı kromatografisi (Puig vd., 1997), UV-vis spektrofotometrisi (Norwitz vd., 1986) ve floresans (Nistor vd., 2001) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler karmaşık enstrümental analizler ve test süreçleri veya uzun süreli analizler gerektirdiğinden pratik kullanım için uygun değildir. Elektrokimyasal yöntemler, uygulama kolaylığı, hızlı cevap süresi ve yerinde tespit olanağı gibi büyük avantajları nedeniyle PNP'nin belirlenmesinde büyük ilgi görmektedir.

PNP'nin elektrokimyasal yöntemle belirlenmesi ile ilgili pek çok çalışma olmasına karşılık, genel olarak katı bir destek materyali üzerine farklı özelliklere sahip yapılar immobilize edilerek hazırlanan modifiye elektrotlar kullanılmaktadır. Günümüzde minyatürize edilebilen ve teknolojik uygulamalara kolay adapte olabilecek elektrotların hazırlanması oldukça büyük önem arz etmektedir. Bu sebepten dolayı son yıllarda başta teknolojik uygulamalar olmak üzere pek çok alanda esnek yapıya sahip, eğilebilir, bükülebilir, kesilebilir ve katlanabilir materyallerin hazırlanması ve kullanımını üzerine yapılan araştırmalar ivme kazanmıştır (Dağcı Kıranşan ve Topçu, 2020). Bu şekilde hazırlanabilen materyallerin başında grafen gelmektedir.

Son yıllarda, grafen esaslı kağıt elektrotlar elektrokimyasal çalışmalarda büyük ilgi görmüştür. Bunun nedeni; bu esnek malzemelerin daha fazla akım yoğunluğu sağlaması ve büyük elektroaktif yüzeyi nedeniyle geleneksel elektrotlara göre daha avantajlı olmasıdır (Topçu vd., 2016; Dağcı Kıranşan vd., 2017; Dağcı Kıranşan ve Topçu, 2018). Ayrıca, grafen esaslı kağıtların kesilebilir ve şekillendirilebilir özellikleri birçok uygulamada kullanımlarını kolaylaştırmaktadır (Ge vd., 2015; Dağcı Kıranşan vd., 2018; Dağcı Kıranşan ve Topçu, 2019). Bunların yanı sıra, grafen esaslı kağıtlar;

polimerler, metal oksitler, metal sülfidler, karbon bazlı veya nanoyapılı malzemelerle entegre olduklarında kolektif ve sinerjik özellik gösterirler (Topçu ve Dağcı Kıranşan, 2019, 2020). Bu bağlamda, grafenin farklı inorganik ve organik yapılar ile kombinasyonu yüksek elektronik, optik ve mekanik özellikler sergilemesinden dolayı büyük ilgi görmektedir (Topçu, 2020). Grafen esaslı kağıtlar mükemmel stabiliteye sahiptir ve kataliz (Yan vd., 2019; Topçu ve Dağcı Kıranşan, 2018), enerji depolama (Chi vd., 2014), süperkapasitör (Wang vd., 2009) ve sensör (Dağcı ve Alanyalıoğlu, 2016; Dağcı Kıranşan, 2019) gibi uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır.

Grafen esaslı kağıt materyallerin katalitik performanslarının artırılması için, yüzeyleri farklı kompozisyona sahip yapılar ile kaplanarak kompozit ve hibrit materyaller elde edilmektedir. Bu amaçla grafen esaslı kağıtlar farklı materyaller ile modifiye edilerek kompozit yapılar hazırlanmıştır. Grafen kağıtların modifikasyonlarında kullanılan materyallerden birisi de alaşım oluşturan metal nanokompozitlerdir (Zhong vd., 2019; Loudhaief vd., 2020). Alaşım nanokompozitler çoğunlukla kataliz çalışmalarında kullanılmak üzere tasarlanmaktadır. Elektrokataliz çalışmalarında en fazla tercih edilen metal Pt'dir. Pt'nin farklı metaller ile alaşımı yapılarak hem maliyetin azalması hem de hazırlanan nanokompozit yapının elektrokimyasal performansının yüksek olması sağlanmaktadır. PtCu alaşım nanokompozit yapısı, özellikle anodik bölgede yüksek elektrokimyasal performansına sahip olduğu için, son yıllarda bu alandaki uygulamalarda sıklıkla karşımıza çıkmaktadır (Zhao vd., 2016).

Bu çalışmada esnek, iki boyutlu (2D) ve müstakil PtCu/iGrO hibrit kağıt, iGrO kağıt yüzeyinin PtCu alaşım nanoyapısı ile elektrokimyasal olarak kaplanmasıyla sentezlenmiştir. Hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt materyalin yapısal ve morfolojik özellikleri karakterize edilerek, önerilen kompozisyonda başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir. Esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot, PNP'nin amperometrik tayininde kullanılmış ve bu müstakil elektrokimyasal sensör, destekli sensör materyaller ile kıyaslandığında yüksek hassasiyet, düşük tespit limiti ve geniş doğrusal aralık sergilemiştir. Ayrıca, PtCu/iGrO kağıt sensörün dayanıklılık ve esneklik açısından yüksek performansına sahip olması, modüler yaklaşımlarda uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

2. Materyal ve metod

2.1. Kullanılan kimyasallar

Tüm kimyasallar Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır ve analitik reaktif derecede saftır. Bütün deneylerde distile su kullanılmıştır. Farklı pH değerlerinde hazırlanan ve kullanılan fosfat tampon çözeltilerini hazırlamak için Na_2HPO_4 ve NaH_2PO_4 tuzları kullanılmıştır. Tüm standart PNP çözeltileri fosfat tampon çözeltisi içinde hazırlanmıştır (pH 7.5).

2.2. iGrO kağıdın hazırlanması

GO sentezlemek için modifiye Hummers yöntemi kullanılmıştır (Sreepasad vd., 2009). 100 mL iGrO (1.0 mg mL^{-1}) süspansiyonu, ultrafiltrasyon vakum hücresi kullanılarak bir polikarbonat membran filtreden süzülmuştür. iGrO kağıt, yıkama ve kurutmadan sonra membrandan ayrılarak elde edilmiştir. iGrO kağıt 1 saat boyunca %57'lik (a/a) hidrojen iyodür (HI) çözeltisine daldırılarak kimyasal bir indirgeme sağlanmış ve böylece iGrO kağıt elde edilmiştir. iGrO kağıt damıtılmış su ve etanol ile yıkandıktan sonra havada kurutulmuştür. Her seferinde yaklaşık 47 mm'lik bir yarıçapla hazırlanan bu iletken iGrO kağıt, şerit şeklinde (20 mm x 5 mm) kesilerek elektrokimyasal çalışmalarda doğrudan elektrot olarak kullanılmıştır.

2.3. PtCu kristallerinin sentezi

PtCu alaşım nanokompozitini hazırlamak için, 0.1 mM amonyum tuzu 0.1 M HCl içerisinde çözülerek hazırlanan çözelti içerisine 1.3 mg susuz CuSO_4 ve 0.05 mg H_2PtCl_6 ilave edilerek, yaklaşık yarım saat ultrasonikasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen çözelti teflon otoklav içerisinde alınarak 180°C 'de 6 saat hidrotermal işlem gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal işlemin ardından elde edilen ürün süzülmuş, yıkanmış ve 60°C 'de kurutulmuştür (Zhong vd., 2019).

2.4. PtCu/iGrO hibrit kağıdın elektrokimyasal sentezi

20 mL dimetilformamid (DMF: $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) içerisinde 0.05 M NaOH olacak şekilde hazırlanan çözeltiye 10 mg PtCu alaşım nanokompozit yapısı ilave edilmiş ve hazırlanan karışım yaklaşık 1 saat ultrasonik işleme tabi tutulmuştür. Hazırlanan dispersiyon elektrokimyasal hücreye alınmış ve iGrO kağıt yüzeyine PtCu alaşım nanoyapısının kaplanması için 0 ila -1300 mV potansiyelleri arasında dönüşümlü voltametri (CV) tekniği

uygulanmıştır (Dağcı Kıranşan ve Topçu, 2019). Elde edilen kağıt materyal PtCu/iGrO hibrit kağıt olarak adlandırılmıştır.

2.5. Kullanılan cihazlar ve elektrokimyasal yöntemler

PtCu/iGrO hibrit kağıdın morfolojik yapısı ZEISS SIGMA 300 marka FESEM-EDS cihazı ile incelenmiştir. XRD spektrumları, monokromatize Cu $K\alpha$ radyasyonuna ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) sahip bir Rigaku TTR III X ışını difraktometresi ile elde edilmiştir. XPS ölçümleri, standart Al X ışın kaynağına sahip bir Spect-Flex spektrometresi ile ve Raman spektrumları, oda sıcaklığında WITech alpha 300R marka mikro-Raman spektrometresi ile elde edilmiştir.

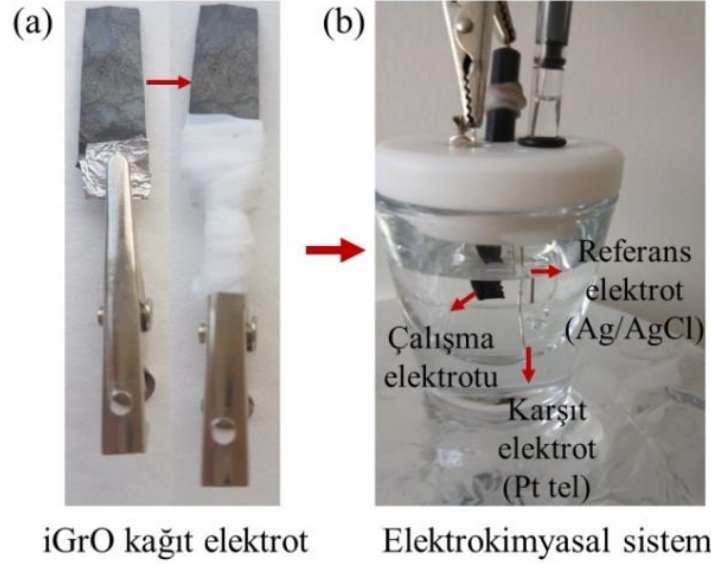
CV, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve kronoamperometri deneyleri için üç elektrotlu bir hücreye bağlı Epsilon (BASi) ve Gamry (600+) potansiyostat sistemleri kullanılmıştır. Çalışma elektrodu için: 20 mm x 5 mm (uzunluk x genişlik) boyutlarında kesilmiş iGrO kağıt, bir Pt levha arasına yerleştirilmiş ve bir timsah klipsi ile tutturulmuştür. Kağıt elektrotun yaklaşık üçte biri, Pt ve klipsin çözelti ile temasını önlemek için Teflon bant (iletken olmayan) ile sarılmıştır (Şekil 1a). Bahsedilen elektrokimyasal hücrede, bir Pt tel, karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır (Şekil 1b). CV ve EIS testleri Gamry (600 +) potansiyostat sistemi ile yapılmış ve EIS, 5 mV AC voltaj açık devre potansiyelinde 0.1 ila 1×10^5 Hz frekans aralığında çalışılmıştır. iGrO kağıt elektrot, direk elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodu olarak kullanılarak yüzeyinin elektrokimyasal olarak PtCu nanokompozit yapısı ile kaplanması sağlanmıştır. PNP'nin elektrokimyasal tayinide kullanılan PtCu/iGrO hibrit elektrotun etkin yüzey alanı, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak, 10 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 0.1 M KCl içeren bir çözeltide $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redox sisteminin elektrokimyasal davranışı dikkate alınarak hesaplanmıştır. Etkin elektrot yüzey alanının hesaplamaları için Randles-Sevcik denklemi kullanılmıştır.

$$ip = 268.600 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (1)$$

Randles-Sevcik denklemi ip pik akımı (A); n redoks reaksiyonunda transfer edilen elektron sayısı; A elektrot yüzey alanı (cm^2); F Faraday sabiti (96485 C.mol^{-1}); D ferrisiyanür iyonları için difüzyon katsayısı ($7.60 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$); C Konsantrasyon (mol/cm^3); v tarama hızı (V/s)'dir.

Bu denklem incelendiğinde, n, D, F, C ve v aynı elektrokimyasal sistemde sabit olan değişkenler oldukları için akım oluşumuna etki eden temel parametrenin A yani etkin elektrot yüzey alanı olduğu görülmektedir. Böylece hazırlanan PtCu/iGrO hibrit elektrotlar PNP'nin elektrokimyasal tayininde kullanıldıktan sonra,

etkin yüzey alanları yukarıda anlatıldığı şekilde belirlenmiş, akım değerleri elde edilen yüzey alanına bölünerek akım yoğunluğu (Akım/etkin yüzey alanı) olarak sunulmuştur. Böylece her elektrokimyasal analiz sonucu akım yoğunluğu olarak sunulurken, tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiş ve oluşabilecek hatalar azaltılmıştır.



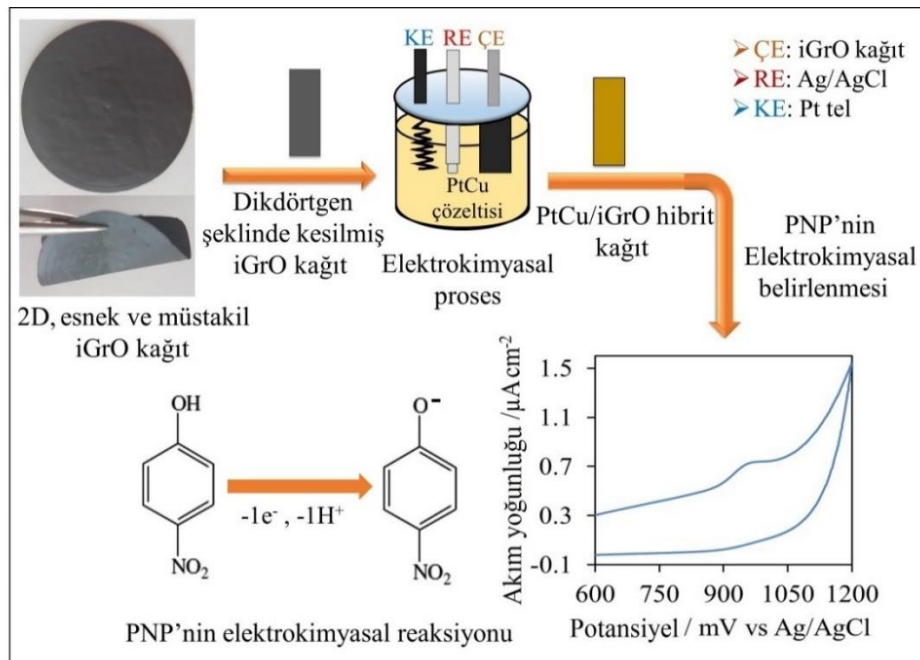
Şekil 1. (a) Çalışma elektrodu olarak hazırlanan iGrO kağıt elektrodun, (b) elektrokimyasal sistemin fotoğrafları

3. Bulgular ve tartışma

3. 1. PtCu/iGrO hibrit kağıdın karakterizasyonu

PtCu/iGrO kağıdın hazırlanmasına ait temsili gösterim Şekil 2'de sunulmuştur. Şekil 2'de iGrO

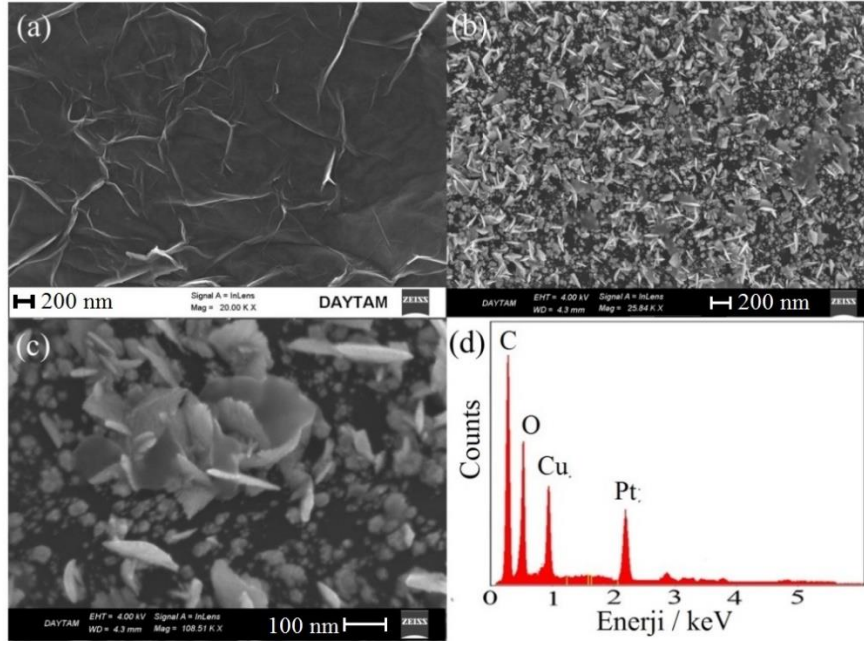
kağıdın oldukça esnek ve dayanıklı bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Dikdörtgen şeklinde kesilerek hazırlanan iGrO kağıdın yüzeyi elektrokimyasal sistemde PtCu alaşım nanoyapısı ile kaplanmıştır.



Şekil 2. PtCu/iGrO hibrit kağıdın hazırlanmasına ait temsili gösterimi ve PNP'nin elektrokimyasal oksidasyonu (ÇE: Çalışma elektrodu, RE: Referans elektrot, KE: Karşit elektrot)

Karakteristik buruşuk iGrO kağıt yüzeyinin (Şekil 3a) PtCu yapıları ile kaplanmasıyla hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıdın FESEM görüntüsü Şekil 3b ve c'de sunulmuştur. iGrO kağıda ait yüzey FESEM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyini karakteristik kırışık çarşaf benzeri grafen yapısından oluştuğu görülmektedir (Dağcı ve Alanyalıoğlu, 2016) PtCu/iGrO hibrit kağıda ait FESEM görüntüleri incelendiğinde, yüzeyde keskin kenarlı, düzlem tabaka şeklinde Pt nanopartikülleri ile beraber nanotop benzeri Cu

yapılarının oluştuğu gözlenmiştir. Böylece yüzeyde homojen bir şekilde ve oldukça pürüzlü bir yapıda PtCu alaşım nanoyapısının oluştuğu belirlenmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıdın yüzeyinde bulunan, pürüzlü ve keskin kenarlı düzlemsel yapılardan dolayı oldukça yüksek aktif yüzey alanı sağlayacağı öngörülmüştür. Şekil 3d'de sunulan EDX spektrumunda ise PtCu/iGrO hibrit kağıdın C, O, Pt ve Cu atomlarını içerdiği belirlenmiştir.

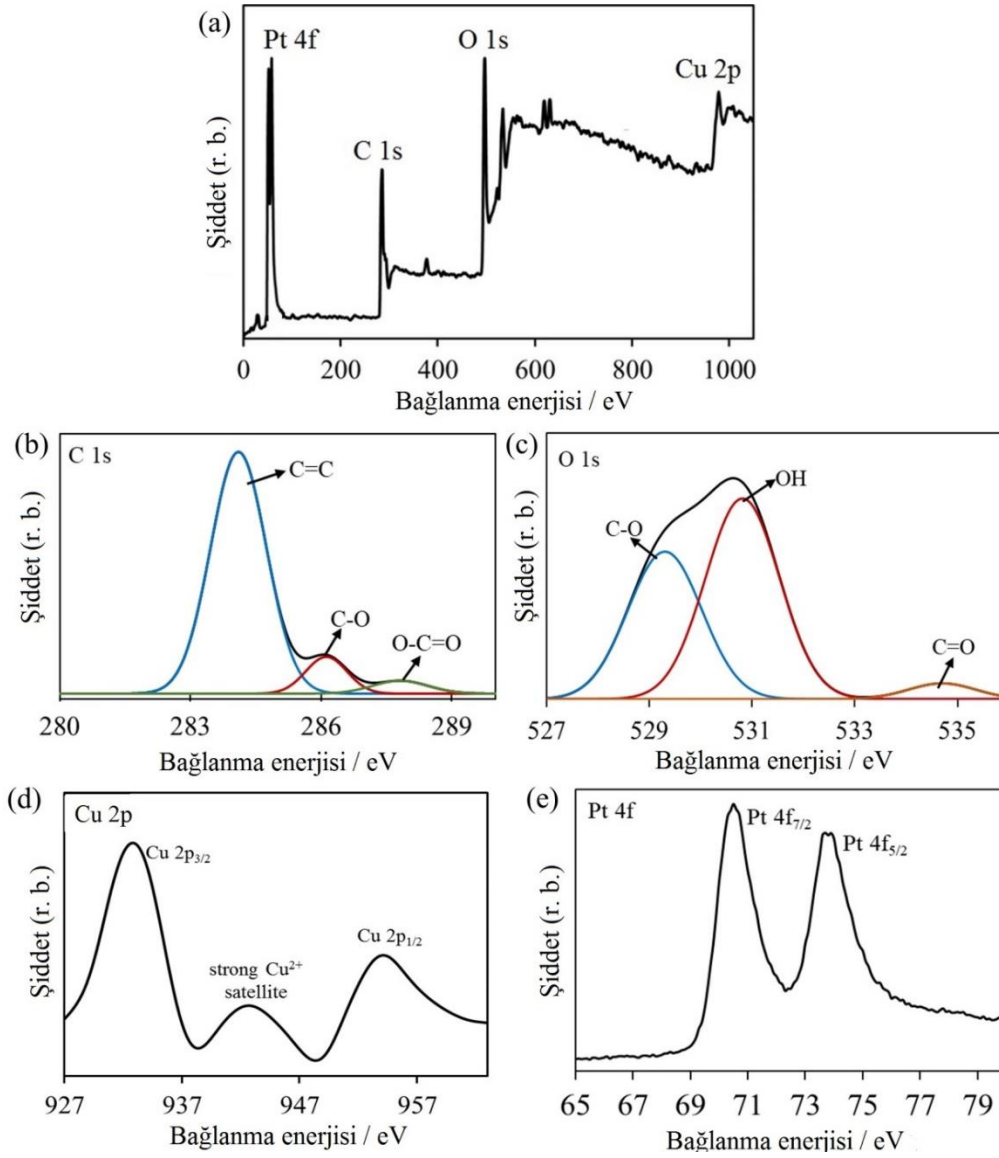


Şekil 3. (a) iGrO kağıda, (b, c) PtCu/iGrO hibrit kağıda ait FESEM görüntüleri. (d) PtCu/iGrO hibrit kağıda ait EDX spektrumu

Hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun yapısal karakterizasyonu için elde edilmiş XPS spektrumları Şekil 4'de sunulmuştur. Elde edilen genel XPS spektrumunda kimyasal yapıda C, O, Pt ve Cu atomlarının varlığı gözlenmiştir (Şekil 4a). Hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrotun %57.03 C, %22.65 O, %11.45 Pt ve %8.87 Cu atomlarını içerdiği belirlenmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıda ait spektrumdaki, maksimum pik pozisyonu 283.7 eV olan C1s piki fit edildiğinde, 284, 286 ve 288 eV değerlerinde sırasıyla C=C, C-O ve O-C=O kimyasal bağ yapılarına karşılık gelen piklerin, maksimum pik pozisyonu 531.9 eV olan O1s piki fit edildiğinde ise 529.4, 531 ve 534.7 eV değerlerinde sırasıyla C-O, O-H ve C=O bağlanmalarına sahip piklerin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4b,c). PtCu/iGrO hibrit kağıt yapısında bulunan Pt ve Cu atomlarına ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları Şekil 4d, e'de sunulmuştur. 932 ve 950 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2} kimyasal yapılarına karşılık gelen piklerin, Pt (4f_{5/2}) ve Pt

(4f_{7/2}) kimyasal çevrelerine karşılık gelen piklerin ise sırasıyla 74.9 ve 71.4 eV değerlerinde oluştuğu gözlenmiştir. Böylece hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt materyalin önerilen kimyasal bileşimde başarılı bir şekilde hazırlandığı belirlenmiştir.

iGrO ve PtCu/iGrO kağıtların kristal yapılarını belirleyebilmek için XRD tekniği kullanılmıştır (Şekil 5a). iGrO kağıda ait XRD spektrumu incelendiğinde 25.4°'de grafen yapılarının karakteristik (002) kristal kırınımına karşılık gelen pikin oluştuğu belirlenmiştir (JCPDS kart numarası: 4-0783). PtCu/iGrO hibrit kağıdına ait XRD spektrumu incelendiğinde ise iGrO'ya ait kırınım pikine ilave olarak yaklaşık 40.2°, 47.3°, ve 70.2° 2θ değerlerinde PtCu alaşım nanoyapısının sırasıyla 111, 200 ve 220 kırınımına karşılık gelen piklerin oluştuğu belirlenmiştir (Pt JCPDS kart numarası: 04-0802, Cu JCPDS kart numarası: 85-1326) (Kang vd., 2015). Bu analizler, PtCu/iGrO hibrit kağıdın başarılı bir şekilde hazırlandığını desteklemektedir.



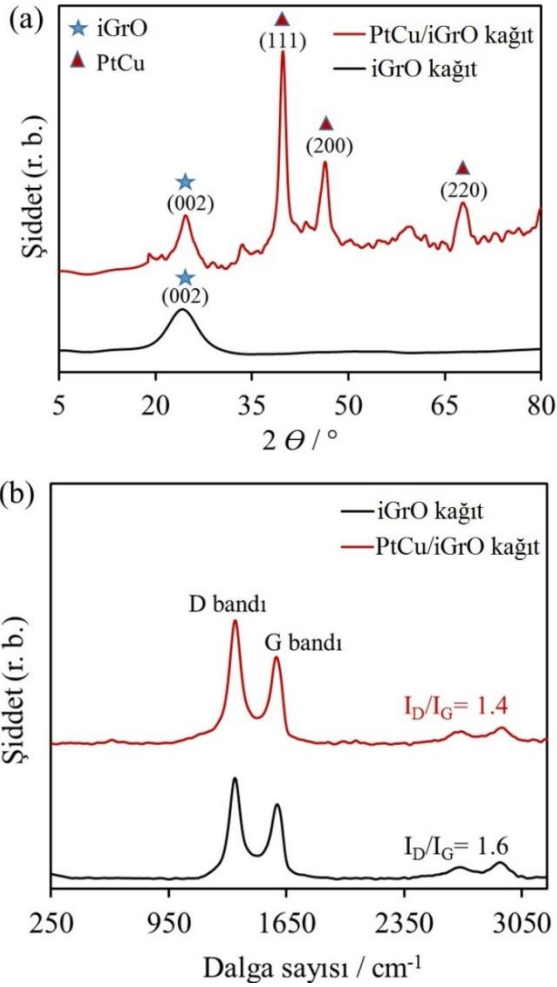
Şekil 4. PtCu/iGrO hibrit kağıdın: (a) genel, (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Cu 2p ve (e) Pt 4f atomlarına ait XPS spektrumları

iGrO kağıda ve PtCu/iGrO hibrit kağıda ait Raman spektrumları Şekil 5b'de gösterilmiştir. rGO kağıda ait Raman spektrumu incelendiğinde 1610 cm^{-1} (D bandı) dalga sayısında E2g geometrisine grafenin iki boyutlu hegzagonal sp^2 yapısına karşılık gelen pikin, buna ilave olarak yaklaşık 1365 cm^{-1} (G bandı) dalga sayısında grafen tabakalarının indirgenmelerinden kaynaklı kusurlu yapılara karşılık gelen pikin olduğu gözlenmiştir. Grafen esaslı materyallerde yüzey kusurlarını belirlemek için D ve G bantlarının şiddet oranları kullanılmaktadır (Aksu ve Alanyalıoğlu, 2017). rGO kağıda ve PtCu/iGrO hibrit kağıda ait Raman spektrumlarında I_D/I_G oranları sırasıyla 1.62 ve 1.34 olarak belirlenmiştir. Bu durumda, iGrO kağıt elektrot yüzeyinin PtCu kompozit yapısı ile kaplanması sonucunda, kusurlu bölgelerin kısmen de olsa PtCu yapıları ile kapatıldığı, yani hibrit

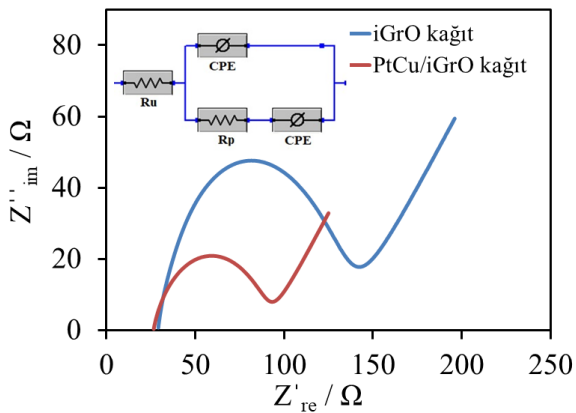
kağıt elektrotun başarıyla hazırlandığı belirlenmiştir.

Elektrokimyasal çalışmalarda elektrodun ara yüzey özellikleri hakkında bilgi almak için kullanılan en iyi yöntemlerden birisi EIS'dir. Eşit molarda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren 0,1 M KCl çözeltisinde, iGrO ve PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrotlar için elde edilmiş Nyquist grafikleri Şekil 6'da gösterilmiştir. Nyquist grafikleri iç şekilde verilen elektriksel devreye göre fit edilmiştir. Burada faradayik yük transfer direnci (R_p), oluşan yarım dairenin çapına karşılık gelmektedir. Çözelti direnci (R_u) ise grafiğin Real Z' eksenini kesim noktasıdır. Sabit faz elemanı (CPE) ise çift tabakanın kapasitansıdır. iGrO ve PtCu/iGrO hibrit kağıtlar için elektron transfer dirençleri sırasıyla 126 ve 68 Ω olarak belirlenmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıdın elektron transfer direncinin iGrO'ya göre oldukça düşük

olması, kağıt elektrot yüzeyde bulunan PtCu alaşım nanokompozit yapısındaki boş d orbitallerinde elektron kolay hareket edebildiği için elektron transferinin daha kolay gerçekleşebilmesine atfedilmiştir (Topçu ve Dağcı Kıranşan, 2018).



Şekil 5. iGrO kağıda ve PtCu/iGrO hibrit kağıda ait; (a) XRD ve (b) Raman spektrumları



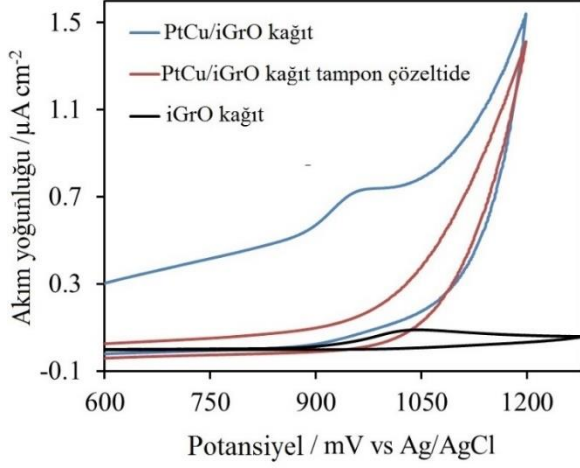
Şekil 6. 0.1 M KCl, 1,0 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1.0 mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren çözeltide iGrO kağıt ve NiS/rGO kompozit kağıt elektroda ait Nyquist eğrileri. İç şekil: Kullanılan eşdeğer devre modeli. Frekans değişim: 0.1–10⁵ Hz.

3.2. PtCu/iGrO Hibrit Kağıt Kullanılarak PNP'nin Elektrokimyasal Tespiti

Elektrokimyasal tespit çalışmalarında önemli olan kullanılan elektrotların analit için iyi bir katalitik performans sergilemesidir. Katalitik performans, analitin elektrokimyasal reaksiyonunun gerçekleştiği andaki; pik akım yoğunluğunun artması ve potansiyelin düşük potansiyel değerine kaymasıdır. Elektrokimyasal sensör çalışmalarında hazırlanan elektrotların modifiye edilmemiş elektrotlardan daha iyi katalitik performans göstermesi beklenir (Dağcı ve Alanyalıoğlu, 2013, 2016). Hazırlanan kağıt elektrotlar üzerinde PNP'nin elektrokimyasal davranışını araştırmak için CV tekniği kullanılmıştır. 500 μ M PNP içeren 0.1 M pH 7.5 fosfat tampon çözeltisi (PBS) içinde 600 ila 1200 mV arasındaki potansiyel pencerede gerçekleştirilen CV'ler Şekil 7'de sunulmuştur. PNP'nin elektrokimyasal oksidasyonu iGrO elektrot kullanılarak 0.13 mA cm^{-2} akım yoğunluğu ve 1020 mV oksidasyon potansiyelinde, PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot üzerinde ise 0.75 mA cm^{-2} akım yoğunluğu ve 950 mV oksidasyon potansiyelinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Buna göre PNP'nin elektrooksidasyonu için, PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun iGrO elektroda göre daha yüksek katalitik performansa (yüksek akım yoğunluğu ve düşük oksidasyon potansiyeline) sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7). CV grafiklerinde gözlenen pik, $1e^-$ ve $1H^+$ kaybeden PNP'nin geri dönüşümsüz oksidasyonuna karşılık gelmektedir (Saadati vd., 2018) ve meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon Şekil 2'de sunulmuştur. Ayrıca, PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot PNP içermeyen çözeltide herhangi bir akım cevabı göstermemiştir. Bu sonuçlar, PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot yüzeyinde bulunan PtCu alaşım nanokompozit yapıların, sahip oldukları keskin kenarlı düzlemsel şekillerinden dolayı, elektroaktif yüzey alanını artırarak PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun PNP için daha yüksek elektrokatalitik davranış sergilemesini sağlamış ve böylece PNP'nin, esnek PtCu/iGrO hibrit elektrot üzerinde yüksek duyarlılıkla belirlenebileceği tespit edilmiştir.

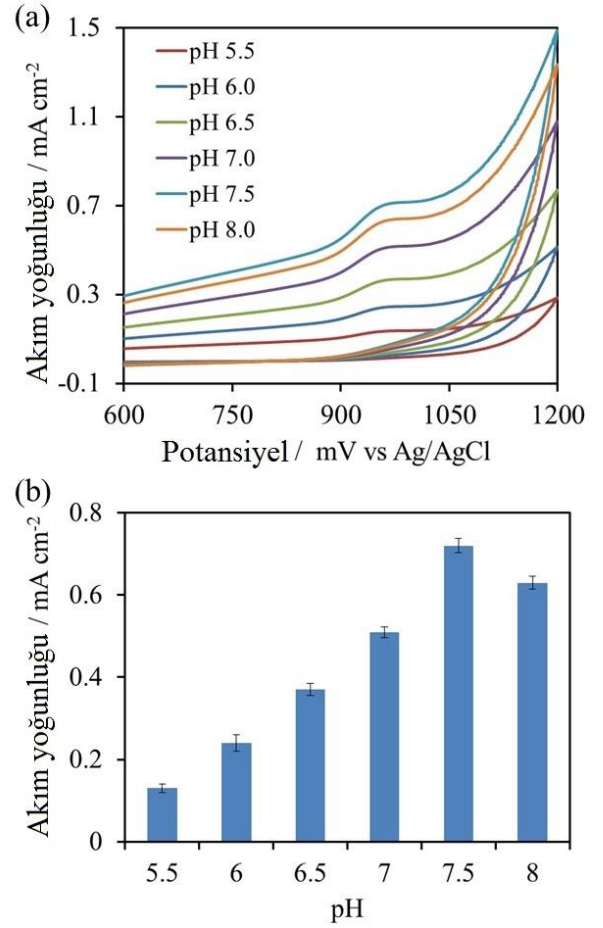
Analit çözeltisinin pH değeri, katalitik davranışı etkileyen ana faktörlerden biridir. Bu nedenle PNP'nin PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot üzerindeki elektrokatalitik performansı farklı pH değerlerine sahip çözeltilerde test edilmiş ve ilgili CV'ler Şekil 8a,b'de sunulmuştur. Analit çözeltisinin pH değerinin artmasıyla, çözeltideki H^+ iyonlarının azalmasından dolayı elektrokimyasal etkinliğin arttığı, ancak bazik pH değerlerinde ise PNP'nin elektrokimyasal aktivitesini kaybetmeye

başlayacağı için katalitik aktivitenin azaldığı gözlenmiştir. PtCu/iGrO elektrodu, PNP için 0.72 mA cm^{-2} pik akım yoğunluğu ile 7.5 pH değerinde en yüksek performansı göstermiştir. Buna göre, yapılan elektrokimyasal deneylerde analit çözeltisinin pH değeri 7,5 olarak hazırlanmıştır.



Şekil 7. 500 μM PNP içeren 0.1 M PBS (pH 7.5) içinde iGrO (siyah) ve PtCu/iGrO (mavi) hibrit kağıt elektrodun CV grafikleri ve PNP içermeyen 0.1 M PBS (pH 7.5) içinde PtCu/iGrO (kırmızı) hibrit kağıt elektrodun CV grafiği. Tarama hızı: 50 mV s^{-1}

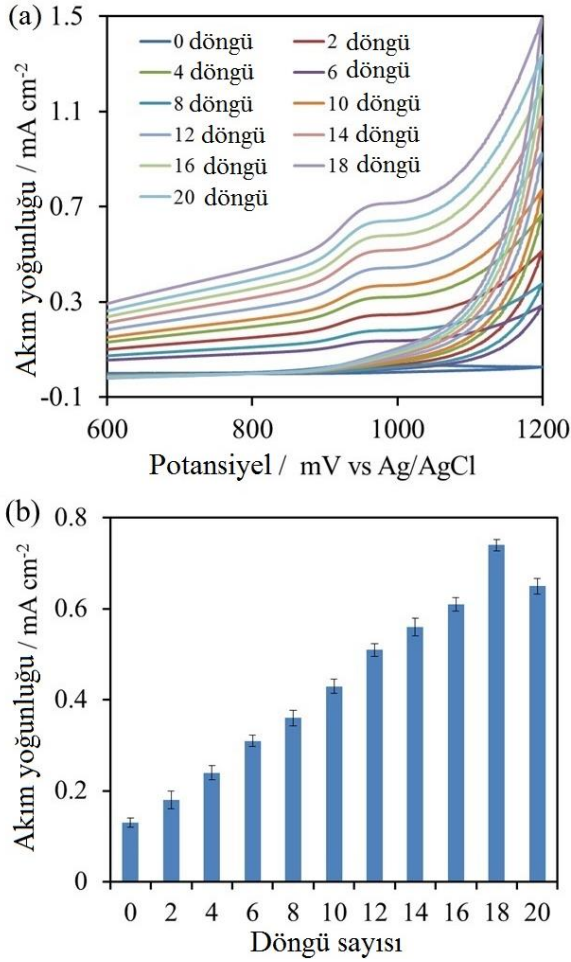
iGrO kağıt yüzeyinde biriktirilen PtCu alaşım nanokompozit yapısının kalınlığı, elektrodun elektrokatalitik aktivitesini etkileyen bir başka parametredir. iGrO kağıt yüzeyi üzerinde farklı çevrim sayılarında elde edilen PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörlerin PNP için elektrokatalitik performansı araştırılmıştır (Şekil 8a,b). iGrO kağıt elektrot üzerinde, 0 ila -1200 mV potansiyel penceresinde 18 döngü ile hazırlanan PtCu filminin PNP'nin tayini için en yüksek katalitik aktivite sergilediği gözlenmiştir. (Şekil 9). Yüze kaplanan keskin kenarlı, düzlemsel tabakalı yapılardan dolayı elektrotun yüzey alanının artması nedeniyle döngü sayısı arttıkça elektrokatalitik aktivite de artmıştır. Bununla birlikte, döngü sayısı 18'in üzerine çıktığında, PtCu alaşım nanoyapısı elektrot yüzeyinde düzensiz olarak büyümeye başlayacağı ve fazla metal birikiminden dolayı aktivitesinin düşeceği ve böylece elektrokimyasal cevabın da azalacağı anlaşılmaktadır. Bu nedenle 18 döngü, PtCu/iGrO hibrit kağıt sensör üzerinde PNP'nin en iyi elektrokatalitik performansı için optimize edilmiştir.



Şekil 8. (a) 200 μM PNP içeren farklı pH'ya sahip PBS içindeki PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun CV'leri. Tarama hızı: 50 mV s^{-1} . (b) PtCu/iGrO hibrit kağıt üzerinde PNP'nin elektrokimyasal tespiti için farklı tampon çözeltilerindeki akım yoğunluk değerleri.

Amperometrik deneyler, 18 döngü ile hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot üzerinde, karıştırılan 0.1 M PBS (pH: 7.5) çözeltisi içinde 950 mV sabit potansiyelde gerçekleştirilmiştir. Art arda PNP ilavesiyle elde edilen PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun amperometrik yanıtı Şekil 10a'da sunulmuştur. PNP'nin 0.1 M PBS'ye (pH: 7.5) ilave edilmesinden sonra, anodik akım yoğunluğunun kararlı bir değere ulaşmak için dik bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Elektrot, neredeyse 5 saniyeden daha az bir sürede sabit bir akım yoğunluğu sergilemiş ve bu durum elektrokatalitik yanıtın çok kısa bir sürede gerçekleştiğini göstermiştir. Şekil 10a'dan elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 10b'de sunulmuştur. PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun PNP'nin katalitik oksidasyonu için $0.08\text{-}760 \mu\text{M}$ aralığında doğrusal bir yanıtı sahip olduğu belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi için denklem, 0.9995 korelasyon katsayısı ile $j(\text{mA cm}^{-2}) = 0.0016C_{\text{PNP}} (\mu\text{M}) + 0.00008$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiğinden dedeksiyon limiti $0.022 \mu\text{M}$ ve

duyarlılık $0.0016 \text{ mA } \mu\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ($S/N= 3$) olarak tespit edilmiştir.

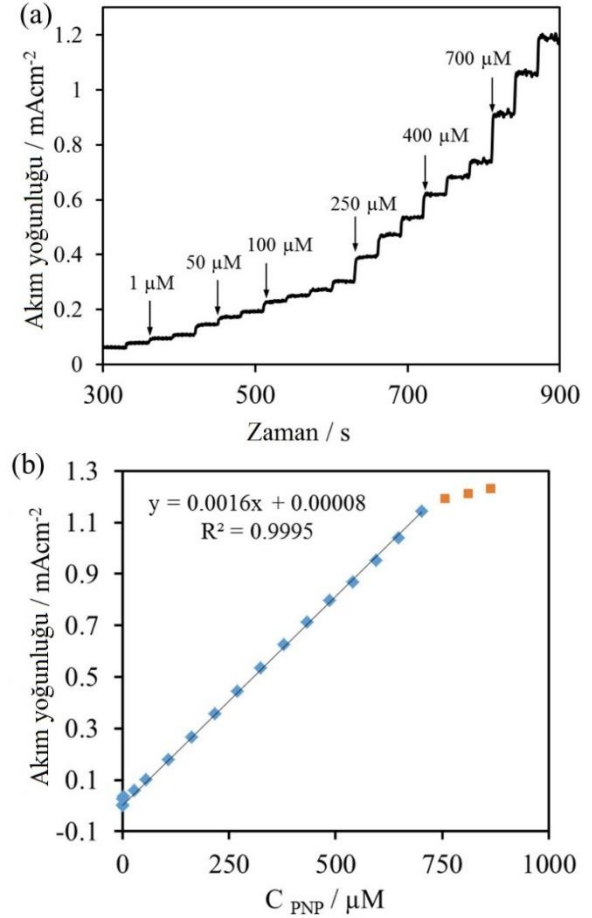


Şekil 9. (a) 0, 2, 4, 8, 10, 12, 14, 16, 18 ve 20 döngü sayılarında hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot üzerinde $200 \mu\text{M}$ PNP CV'leri. Tarama hızı: 50 mV s^{-1} . (b) Farklı döngü sayılarında hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodunda PNP'nin elektrokimyasal tespiti için akım yoğunluk değerleri

Elektrokimyasal sensör çalışmalarında, hazırlanan sensörün; iyi bir katalitik etkiye sahip olmasının yanı sıra, mekanik olarak dayanıklı olması, ardışık olarak kullanılabilmesi, atmosferik koşullarında uzun süre bozulmadan kalabilmesi ve aynı yöntemle farklı zamanlarda hazırlanan sensörlerin analit için benzer akım cevabı vermesi beklenmektedir.

PNP'nin elektrokimyasal tayini için PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün fiziksel ve mekanik dayanıklılığı araştırılmıştır (Dağcı Kıranşan, 2019; Dağcı Kıranşan and Topçu, 2019). Bu kapsamda esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt sensör aynı gün içerisinde art arda PNP'nin elektrokatalitik tayini için kullanılmış ve akım yoğunluğu değerlerinde meydana gelen değişim değerlendirilmiştir.

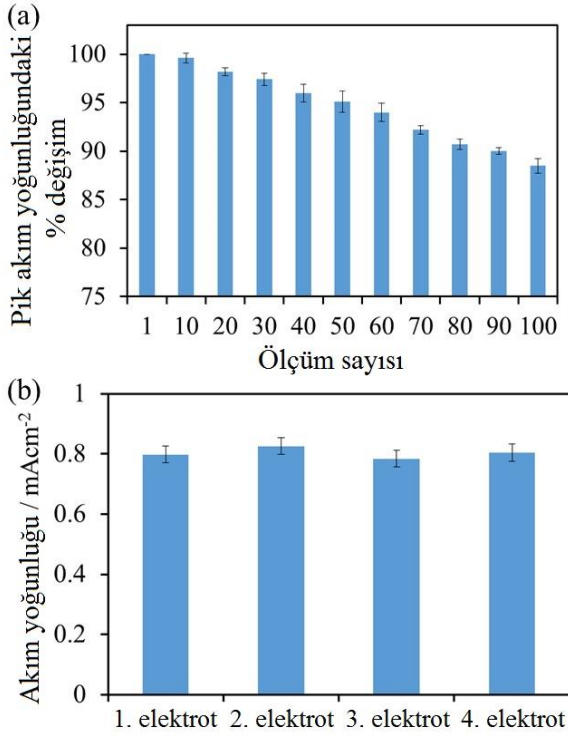
PNP'nin elektrokatalitik tayini için 20, 40 ve 90 kez kullanımlar sonucunda bile, ilk akım yoğunluğu değerinin sırasıyla %98, %95 ve %88 oranlarında elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 11a). Böylece PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün elektroaktif yüzey yapısının, arda ardına gerçekleştiren elektrokimyasal işlemler sırasında bozulmadan kalabildiği ve oldukça stabil olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün PNP'nin elektrokatalitik tayini için yüksek tekrar-tekrar kullanılabilirlik özelliğine sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 10. (a) 1000 rpm 'de karıştırılan 10 mL 0.1 M PBS'ye (pH 7.5) 950 mV 'de ardarda PNP ilavesi sonucu PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun amperometrik yanıtı. (b) PNP'nin PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot kullanılarak elektrokimyasal belirlenmesi için kalibrasyon eğrisi

PNP'nin elektrokatalitik tayini için esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün yeniden üretilebilirliğini test etmek için, aynı deney koşulları altında ve aynı yöntem kullanılarak 4 farklı kağıt sensör hazırlanmıştır. Hazırlanan PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörler PNP'nin elektrokatalitik tayini için kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 11b'de sunulmuştur. 4 farklı PtCu/iGrO hibrit kağıt sensör kullanılarak elde

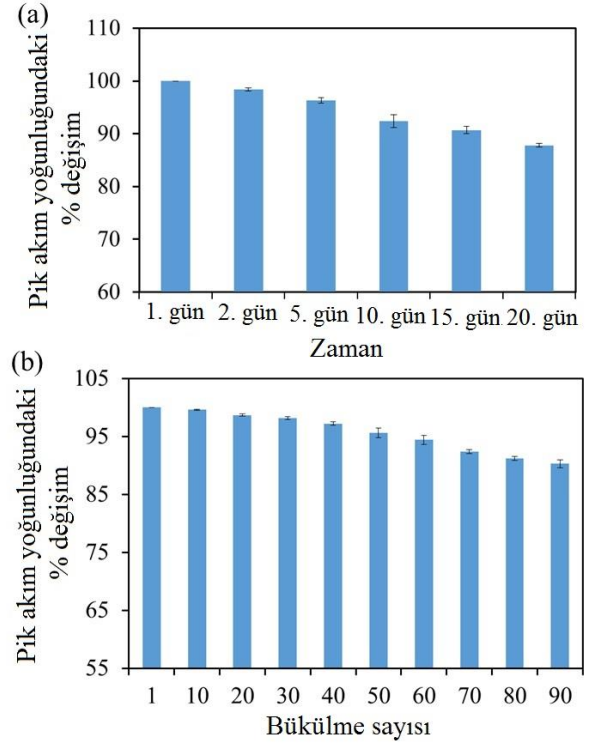
edilen akım yoğunluğu değerleri değerlendirildiğinde, standart sapmanın 0.05 olduğu belirlenmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörlerin PNP'nin elektrokatalitik tayini oldukça yakın akım cevapları verdikleri gözlenmiş ve böylece önerilen kağıt hibrit sensörün yeniden üretilebilir olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 11. PNP'nin amperometrik tayini için PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün (a) tekrar kullanılabilirliği ve (b) üretilebilirliği

PNP tayininde kullanılan PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün depolanma stabilitesini test etmek için, kağıt sensör 2, 15 ve 20 gün atmosfer koşullarında (0.96 atm basınç, 20 °C sıcaklık, ve güneş ışığı ile aydınlatılan ortam) bekletildikten sonra, elektrokimyasal cevabı incelenmiş ve başlangıç akım değerleri sırasıyla %98, %94 ve %89 olarak tespit edilmiştir (Şekil 12a). Başlangıç akım yoğunluğu değerinin 20 gün sonunda %11 değiştiği gözlenmiş ve böylece hazırlanan hibrit kağıt sensörün yüksek bir depolanma stabilitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün esnekliği, hibrit kağıt sensörün ardından bükülüp açılması sonucu, elektrokimyasal cevabında meydana gelen değişim ile test edilmiş. PNP'nin bükülmüş elektrot üzerindeki elektrokimyasal aktivitesi Şekil 12b'de gösterilmiştir. Kağıt elektrotun başlangıç akım yanıtının, 40 ve 90 kez 180° içe katlanmasından sonra sırasıyla %4 ve %8 azaldığı belirlenmiştir. PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün 180° içe doğru 90 kez büküldükten sonra bile fiziksel yapısını

değiştirmedeği gözlenmiştir. Bu sonuçlar, müstakil PtCu/iGrO hibrit kağıdın esnek sensör uygulamaları için uygun olduğunu göstermiştir.

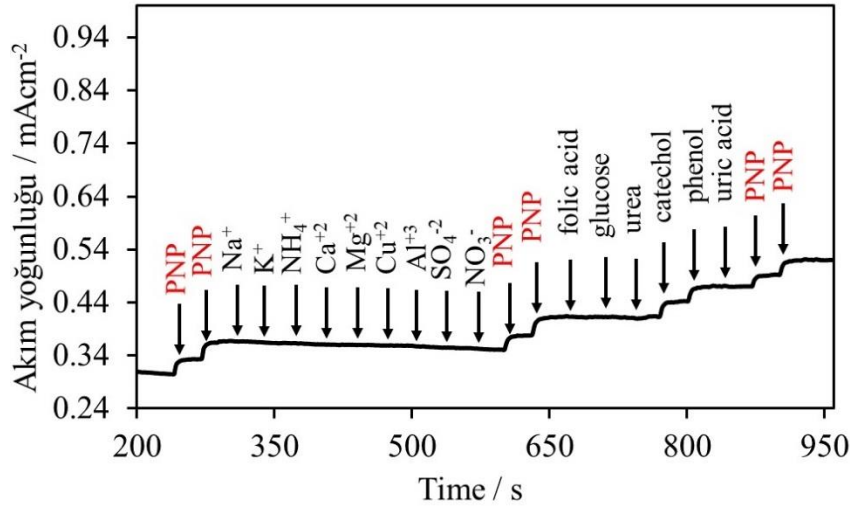


Şekil 12. PNP'nin amperometrik tayini için PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün (a) zamana bağlı kararlılığı ve (b) esnekliği

Elektrokimyasal sensör çalışmalarında, analit türleri ile aynı ortamda bulunabilecek diğer iyonların veya bileşiklerin girişim yapabilmesi mümkündür. Hazırlanan sensörün, diğer girişim yapan türler içerisinde, analite seçici olarak yanıt vermesi beklenmektedir (Song vd., 2015). Esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün PNP tayini için girişim yapan türlere göre seçiciliğini araştırmak için amperometrik çalışma gerçekleştirilmiştir. PNP ve girişim yapan türlerin 0.1 M PBS'ye (pH 7.5) art arda eklenmesi ile elde edilen PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün amperometrik yanıtı Şekil 13'de sunulmuştur. Çözeltiye PNP'nin konsantrasyonundan 20 kat daha fazla konsantrasyonda olan iyonlar ve PNP ile aynı konsantrasyonda folik asit, glikoz ve üre eklendiğinde hiçbir akım cevabı gözlenmemiştir (Dağcı Kıranşan, 2019). Buna karşılık, elde edilen amperometrik sonuçlar, PNP'nin elektrokimyasal oksidasyonuna katekol, ürik asit ve fenolün girişim yaptığını göstermiştir. Bu üç maddenin de elektrokimyasal oksidasyon potansiyelleri PNP'den daha düşük olduğu için, PNP'nin elektrokimyasal oksidasyona uğradığı potansiyelde girişim yapmaları beklenen bir durumdur (Dağcı Kıranşan ve Topçu, 2018). Bu sonuçlar doğrultusunda, esnek

PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün, girişim yapan türler içeren çözeltide bile PNP'nin belirlenmesi

için kısmen de olsa iyi bir seçiciliğe ve hassasiyete sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 13. 0.1 M PBS'ye (pH 7.5) düzenli aralıklarla (50 s) Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cu^{+2} , Al^{+3} , SO_4^{-2} , NO_3^- , folik asit, glukoz, üre, katekol, fenol, ürik asit ve PNP'nin ard arda eklenmesiyle PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörde elde edilen amperometrik $i-t$ eğrisi. Uygulanan potansiyel 950 mV.

PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörü ile PNP'nin amperometrik tayini için gerçek örnek olarak musluk suyu kullanılmıştır. Standart ekleme yöntemi kullanılarak analiz edilen tüm numunelerin sonuçları Tablo 1'de sunulmuştur (Her bir numunenin analizi dört kere tekrar edilmiş ve bu dört tekrarın ortalaması sunulmuştur). Oldukça

düşük standart sapma aralığında (0.19 – 0.33) ve oldukça yüksek geri kazanımlar (% 93.1 – 99.6) ile PNP'nin tayin edildiği belirlenmiştir. Elde edilen yüksek geri kazanımlar, müstakil ve esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün ticari numunelerde PNP'nin amperometrik tayininde etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

Tablo 1. Gerçek musluk suyu örneklerinde PNP tayini için PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün performansı

Örnek	İlave edilen (μM) ^a	Tayin edilen (μM) ^a	Geri kazanım (%)
Tap water 1	10	9.3±0.33	93.1
2	30	28.3±0.24	94.3
3	50	48.6±0.25	97.2
4	70	69.7±0.29	99.6
5	150	149.3±0.19	99.5

^a Dört analiz sonucunun ortalaması.

Esnek ve müstakil PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot kullanılarak PNP'nin tayini şu ana kadar incelenmemiştir. Tablo 2'de PNP'nin amperometrik tayini için önerilen sensörün performansı, daha önce yayınlanan çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Buna göre, PNP'nin amperometrik tayini için PtCu/iGrO hibrit kağıt sensör geniş bir doğrusal aralık göstermiştir. Bununla birlikte, hazırlanan hibrit kağıt elektrot iGrO'dan oluştuğu için, diğer metal destekli elektrotlara (çamsı karbon elektrot (GCE), yüzey baskılı elektrot (SPE), indiyum kalay oksit kaplı cam elektrot (ITO) gibi), kıyasla elektrik iletkenliğinin daha düşük olduğu açıktır. Bu nedenle, yüzeyi PtCu yapısı ile modifiye edilmiş ve elektrokimyasal aktivitesi artırılmış olmasına

rağmen, dedeksiyon limit değeri çok düşük bulunmamıştır. PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörü esneklik, kararlılık ve çift taraflı ve müstakil olması gibi özelliklerinden dolayı diğer elektrotlardan ayrılır ve bu özelliklerinden dolayı birçok potansiyel uygulamalarda kullanılabilir. Tablo 2'de sunulan modifiye edilmiş sensörler, GCE gibi katı destek malzemeleri kullanılarak tasarlanmıştır. Bu çalışmanın en önemli farkı, kimyasal olarak kararlı, müstakil ve çift taraflı bir elektrot olan esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot üzerinde PNP tespitinin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş olmasıdır. Elektrot yüzeyindeki keskin kenarlı, düzlemsel tabakalı yapıya sahip PtCu alaşım nanoyapıları, PNP'nin tayininde PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun elektrokatalitik aktivitesini

artırmıştır. Sonuç olarak PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün, yüksek kararlılık ve esneklik gibi mükemmel özellikleri ile PNP'nin kantitatif tayini

için in vivo uygulamalarda kullanılabileceği belirlenmiştir.

Tablo 2. PNP tayini için esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörün diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Sensör	Doğrusal çalışma aralığı (μM)	Tayin limiti (μM)	pH	Kaynaklar
MIP-CP ^a	60-140	20	5.0	(Saadati vd., 2018)
İGRO-CD-CS/GCE ^b	5-40	0.016	5.0	(Li vd., 2017)
ZnO-MWNTs-CTS/ITO ^c	0.01-200	0.001	7.0	(Hu vd., 2012)
AgNWs@PANI/GCE ^d	0.6-32	0.052	7.0	(Zhang vd., 2017)
lamellar ridge-Au ^e	1-300	0.020	6.0	(Guo vd., 2015)
PtCu/iGrO paper	0.08-760	0.022	7.5	This work

^a molecularly imprinted polyaniline-carbon paste electrode
^b reduced graphene oxide-cyclodextrin-chitosan-glassy carbon electrode
^c ZnO nanoparticles/multiwall carbon nanotubes-chitosan/indium tin oxide electrode
^d silver nanowire-polyaniline/glassy carbon electrode
^e lamellar-ridge architected gold

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, iGrO kağıt yüzeyinin PtCu alaşım nanoyapıları ile basit bir elektrokimyasal teknik kullanılarak kaplanması suretiyle esnek, müstakil ve 2D PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot hazırlanmıştır. iGrO kağıt yüzeyi üzerinde sentezlenen PtCu alaşım nanoyapıları, sahip olduğu keskin kenarlı düzlemsel tabaka şeklindeki yüzey morfolojisinden dolayı, kağıt elektrodun aktif yüzey alanını artırarak PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrodun yüksek elektrokatalitik aktivite göstermesini sağlamıştır. Esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt elektrot, PNP'nin elektrokimyasal tayini için kullanılmış ve nispeten yüksek hassasiyet ($0.0016 \text{ mAcm}^{-2}\mu\text{M}^{-1}$), geniş doğrusal aralık ($0.08\text{-}760 \mu\text{M}$) ve düşük tespit limiti ($0.022 \mu\text{M}$) göstermiştir. Esnek PtCu/iGrO hibrit kağıt sensörü, PNP analizi için gerçek su örneklerinde yüksek hassasiyet göstermiştir. Bu müstakil sensörün, yüksek esneklik ve dayanıklılığa sahip olması nedeniyle PNP'nin belirlenmesi için esnek algılama uygulamalarında iyi bir aday olacağı belirlenmiştir.

Kaynaklar

Aksu, Z. and Alanyalıoğlu, M. (2017). Fabrication of free-standing reduced graphene oxide composite papers doped with different dyes and comparison of their electrochemical performance for electrocatalytic oxidation of nitrite. *Electrochimica Acta*, 258, 1376-1386. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.197>.

Chi, K., Zhang, Z., Xi, J., Huang, Y., Xiao, F., Wang, S. and Liu, Y., (2014). freestanding graphene paper supported three-dimensional porous graphene-polyaniline nanocomposite synthesized by inkjet printing and in flexible all-solid-state supercapacitor. *ACS Applied Material Interfaces*,

6, 16312-16319. <https://doi.org/10.1021/am504539k>

Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M. (2013). Electrochemical preparation of polymeric films of pyronin y and its electrocatalytic properties for amperometric detection of nitrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 711, 17-24. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.10.016>

Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M. (2016). Preparation of free-standing and flexible graphene/Ag nanoparticles/poly(pyronin y) hybrid paper electrode for amperometric determination of nitrite. *ACS Applied Material Interfaces*, 8, 2713-2722. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10973>

Dağcı Kıranşan, K., Topçu, E. and Alanyalıoğlu, M. (2017). Surface-confined electropolymerization of pyronin y in the graphene composite paper structure for the amperometric determination of dopamine. *Journal of Applied Polymer Science*, 134, 45139 (1-10). <https://doi.org/10.1002/app.45139>

Dağcı Kıranşan, K., Aksoy, M. and Topçu, E. (2018). Flexible and freestanding catalase-Fe₃O₄/reduced graphene oxide paper: enzymatic hydrogen peroxide sensor applications. *Materials Research Bulletin*, 106, 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.05.032>

Dağcı Kıranşan, K. and Topçu, E. (2018). Free-standing and flexible MoS₂/GrO paper electrode for amperometric detection of folic acid. *Electroanalysis*, 30, 810-818. <https://doi.org/10.1002/elan.201700778>

Dağcı Kıranşan, K. (2019). Preparation and characterization of highly flexible, free-standing, three-dimensional and rough NiMOF/rGO

- composite paper electrode for determination of catechol. *ChemistrySelect*, 4, 6488-6495. <https://doi.org/10.1002/slct.201900974>
- Dağcı Kıranşan, K. and Topçu, E. (2019). Graphene paper with sharp-edged nanorods of Fe-CuMOF as an excellent electrode for the simultaneous detection of catechol and resorcinol. *Electroanalysis*, 31, 2518-2529. <https://doi.org/10.1002/elan.201900352>
- Dağcı Kıranşan, K. and Topçu, E. (2020). Conducting polymer-reduced graphene oxide sponge electrode for electrochemical detection based on DNA hybridization. *ACS Applied Nano Materials*, 3, 5449-5462. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00782>
- Ge, C., Li, H., Li, M., Li, C., Wu, X. and Yang, B. (2015). Synthesis of a ZnO nanorod/CVD graphene composite for simultaneous sensing of dihydroxybenzene isomers. *Carbon*, 95, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.006>
- Guo, X., Zhou, H., Fan, T. and Zhang, D. (2015). electrochemical detection of p-nitrophenol on surface imprinted gold with lamellar-ridge architecture. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 33-39. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.042>
- Hu, Y.F., Zhang, Z.H., Bin Zhang, H., Luo, L.J. and Yao, S.Z. (2012). sensitive and selective imprinted electrochemical sensor for p-nitrophenol based on ZnO nanoparticles/carbon nanotubes doped chitosan film. *Thin Solid Films*, 520, 5314-5321. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.11.083>
- Kang, W., Li, R., Wei, D., Xu, S., Wei, S. and Li, H. (2015). CTAB-reduced synthesis of urchin-like Pt-Cu alloy nanostructures and catalysis study towards the methanol oxidation reaction. *RSC Advances*, 5, 94210-94215. <https://doi.org/10.1039/C5RA20464J>
- Li, C., Wu, Z., Yang, H., Deng, L. and Chen, X. (2017). reduced graphene oxide-cyclodextrin-chitosan electrochemical sensor: Effective and simultaneous determination of o- and p-nitrophenols. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 251, 446-454. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.059>
- Liu, N., Cai, X., Zhang, Q., Lei, Y. and Chan-Park, M.B. (2008). Real-time nitrophenol detection using single-walled carbon nanotube based devices. *Electroanalysis*, 20, 558-562. <https://doi.org/10.1002/elan.200704080>
- Loudhaief, N., Ben Salem, M., Labiadh, H. and Zouaoui, M. (2020). electrical properties and fluctuation induced conductivity studies of bi-based superconductors added by PtCu nanoparticles synthesized through the aqueous route. *Materials Chemistry and Physics*, 242, 122464. <https://doi.org/10.1155/2013/898607>
- Norwitz, G., Nataro, N. and Keliher, P.N., (1986). Study of the steam distillation of phenolic compounds using ultraviolet spectrometry. *Analytical Chemistry*, 58, 639-641. <https://doi.org/10.1021/ac00294a034>
- Nistor, C., Oubiña, A., Marco, M.P., Barceló, D. and Emnéus, J. (2001). Competitive flow immunoassay with fluorescence detection for determination of 4-nitrophenol. *Analytica Chimica Acta*, 426, 185-195. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00825-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00825-4)
- Puig, D., Silgoner, I., Grasserbauer, M. and Barceló, D. (1997). Part-per-trillion level determination of priority methyl-, nitro-, and chlorophenols in river water samples by automated on-line liquid/solid extraction followed by liquid chromatography/mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization and ion spray interfaces. *Analytical Chemistry*, 69, 2756-2761. <https://doi.org/10.1021/ac961256j>
- Saadati, F., Ghahramani, F., Shayani-jam, H., Piri, F. and Yaftian, M.R. (2018). synthesis and characterization of nanostructure molecularly imprinted polyaniline/graphene oxide composite as highly selective electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 86, 213-221. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.02.019>
- Schummer, C., Groff, C., Al Chami, J., Jaber, F. and Millet, M. (2009). analysis of phenols and nitrophenols in rainwater collected simultaneously on an urban and rural site in east of france. *Science of the Total Environment*, 407, 5637-5643. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.051>
- Song, D., Xia, J., Zhang, F., Bi, S., Xiang, W., Wang, Z., Xia, L., Xia, Y., Li, Y. and Xia, L. (2015). Multiwall carbon nanotubes-poly(diallyldimethylammonium chloride)-graphene hybrid composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 206, 111-118. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.084>
- Sreeprasad, T.S., Samal, A.K. and Pradeep, T. (2009). Tellurium nanowire-induced room temperature conversion of graphite oxide to leaf-like graphenic structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 1727-1737. <https://doi.org/10.1021/jp8084777>
- Topçu, E., Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M. (2016). Free-standing graphene/poly(methylene blue)/AgNPs composite paper for electrochemical sensing of NADH. *Electroanalysis*, 28, 2058-2069. <https://doi.org/10.1002/elan.201600108>

- Topçu, E. and Dağcı Kıranşan, K. (2018). Flexible and free-standing PtNLS-MoS₂/reduced graphene oxide composite paper: A high-performance rolled paper catalyst for hydrogen evolution reaction. *ChemistrySelect*, 3, 5941-5949. <https://doi.org/10.1002/slct.201800500>
- Topçu, E. and Dağcı Kıranşan, K. (2019). Flexible gold nanoparticles/rGO and thin film/rGO papers: Novel electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94, 3895-3904. <https://doi.org/10.1002/jctb.6187>
- Topçu, E. (2020). Three-dimensional, free-standing, and flexible cobalt-based metal-organic frameworks/graphene composite paper: A novel electrochemical sensor for determination of resorcinol. *Materials Research Bulletin*, 121, 110629. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110629>
- Topçu, E. and Dağcı Kıranşan, K. (2020). Electrochemical simultaneous sensing of melatonin and ascorbic acid at a novel flexible B-RGO composite paper electrode. *Diamond and Related Materials*, 105, 107811. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107811>
- Umamaheswari, A. and Venkateswarlu, K. (2004). Impact of nitrophenols on the photosynthetic electron transport chain and ATP content in nostoc muscorum and chlorella vulgaris. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 58, 256-259. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2003.11.002>
- Wang, D.W., Li, F., Zhao, J., Ren, W., Chen, Z.G., Tan, J., Wu, Z.S., Gentle, I., Lu, G.Q. and Cheng, H.M. (2009). Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via in-situ anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode. *ACS Nano*, 3, 1745-1752. <https://doi.org/10.1021/nn900297m>
- Yan, J. X., Leng, Y., Guo, Y., Wang, G. Q., Gong, H., Guo, P. Z., Tan, P. H., Long, Y. Z., Liu, X. L. and Han, W. P. (2019). Highly conductive graphene paper with vertically aligned reduced graphene oxide sheets fabricated by improved electrospray deposition technique. *ACS Applied Material Interfaces*, 11, 10810-10817. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19811>
- Yu, S., Hu, J. and Wang, J. (2010). Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H₂O₂) in aqueous solution. *Journal of Hazardous Material*, 177, 1061-1067. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.028>
- Zhang, H., Fei, C., Zhang, D. and Tang, F. (2007). Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-fenton method. *Journal of Hazardous Material*, 145, 227-232. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.016>
- Zhang, C., Govindaraju, S., Giribabu, K., Huh, Y.S. and Yun, K. (2017). AgNWs-PANI nanocomposite based electrochemical sensor for detection of 4-nitrophenol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 252, 616-623. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.039>
- Zhao, A., Zhang, Z., Zhang, P., Xiao, S., Wang, L., Dong, Y., Yuan, H., Li, P., Sun, Y., Jiang, X. and Xiao, F. (2016). 3D nanoporous gold scaffold supported on graphene paper: freestanding and flexible electrode with high loading of ultrafine PtCo alloy nanoparticles for electrochemical glucose sensing. *Analytica Chimica Acta*, 938, 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.08.013>
- Zhong, J., Li, L., Waqas, M., Wang, X., Fan, Y., Qi, J., Yang, B., Rong, C., Chen, W. and Sun, S. (2019). Deep eutectic solvent-assisted synthesis of highly efficient ptcu alloy nanoclusters on carbon nanotubes for methanol oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 322, 134677. <https://doi.org/10.1016/j.electroacta.2019.134677>