

Serbest Duran ve Esnek MnO₂/Grafen Kağıt Elektrot: Dopamin Tayini İçin Yeni Tip Amperometrik Sensör

Free-standing and Flexible MnO₂/Graphene Paper Electrode: A Novel Amperometric Sensor for Dopamine Detection

Ezgi TOPÇU*

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

• Geliş tarihi / Received: 09.05.2019 • Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 20.09.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 30.09.2019

Öz

Bu çalışmada, serbest duran, yüksek esneklik ve dayanıklılık özelliğine sahip, yüzeyi MnO₂ kaplı indirgenmiş grafen oksit (MnO₂/rGO) kağıt hazırlanmıştır. Elde edilen MnO₂/rGO kağıt, taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDS), X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD), X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) ve Raman spektroskopisi gibi teknikler ile karakterize edilmiştir. Dopaminin (DA) elektrokimyasal davranışı, esnek MnO₂/rGO kağıt üzerinde, dönüşümlü voltametri ve amperometri metotları ile incelenmiştir. Elektrokimyasal sonuçlar, esnek MnO₂/rGO kağıt elektrotun yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmasından dolayı, DA'ya karşı mükemmel elektrokatalitik aktivite sergilediğini göstermiştir. Ayrıca, elde edilen esnek elektrokimyasal sensör, DA'nın amperometrik tayininde; geniş bir doğrusal aralık, düşük tayin sınırı ve oldukça hassas tepki göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Amperometrik Sensör, Dopamin, Grafen Kağıt, MnO₂

Abstract

In this study, free-standing MnO₂ coated reduced graphene oxide (MnO₂/rGO) paper with high flexibility and durability was prepared. As-prepared MnO₂/rGO paper was characterized by scanning electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. The electrochemical behavior of dopamine (DA) was investigated on flexible MnO₂/rGO paper with cyclic voltammetry and amperometry methods. Electrochemical results have shown that the flexible MnO₂/rGO paper electrode exhibits excellent electrocatalytic activity to DA due to its high specific surface area. In addition, the obtained flexible electrochemical sensor showed a wide linear range, a low detection limit and a very sensitive response for the amperometric determination of DA.

Keywords: Amperometric Sensor, Dopamine, Graphene Paper, MnO₂

*Ezgi TOPÇU; ezgitopcu@atauni.edu.tr; Tel: (0442) 231 4114; orcid.org/0000-0003-1506-9089

1. Giriş

Sinir sistemine sahip organizmalarda nörolojik bilgi habercisi olarak çalışan sinir iletiler (nörotransmitter maddeler), hücreler arasındaki iletişimi sağlayan ve organizmaların davranışlarını düzenleyen endojen moleküllerdir (Bromberg-Martin vd., 2010; Volkow vd., 2017). Çeşitli sinir iletiler arasında, biyojenik bir amin olan dopamin (DA) [4-(2-aminoetil) benzen-1,2-diol], hastalık patogenezinin yanı sıra fizyolojik fonksiyonları sürdürmede önemli rol oynar (Volkow vd., 2017). Örneğin DA; şizofreni, kardiyovasküler hastalıklar ve Parkinson hastalığı gibi çeşitli durumlar için klinik bir biyobelirteç olarak kullanılmaktadır (Kriks vd., 2011; Li vd., 2013). Bu bağlamda, yüksek duyarlılık ve seçicilikle DA tayini, temel ve uygulamalı bilimler için çok önemlidir.

DA tayini için, kemilüminesans (Lan vd., 2019), floresans (Wang ve He, 2017), kolorimetri (Wen vd., 2016), UV-spektroskopisi (El-Dien vd., 2005), yüzeyle geliştirilmiş Raman saçılması (SERS) (Zhang vd., 2018), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (De Benedetto vd., 2014) ve kütle spektroskopisi gibi (Kailasa ve Wu, 2013) çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu teknikler hassas olmasına rağmen, pahalı, karmaşık ve zaman alıcıdır. Elektroanalitik yöntemler ile aynı duyarlılık seviyelerinin sağlanılmasından dolayı DA gibi moleküllerin tayininde bu yöntemler alternatif olarak kabul edilir. Elektrokimyasal sensörler; basitlik, yüksek tekrarlanabilirlik, hızlı tepki, düşük maliyet ve düşük tayin sınırları gibi birçok avantaja sahiptir (Grieshaber vd., 2008). Son yıllarda, taşınabilir cihazlara olan talebin artması; minyatür formlara dönüştürülebilir ve fiziksel deformasyon altında işlev görebilen esnek elektrokimyasal sensörler üzerinde yoğun araştırmalar yapılmasına yol açmıştır (Liu vd., 2018). Bunun sonucu olarak, yüksek mekanik esnekliği, elektronik olarak üstün iletkenliği ve yüksek kimyasal kararlılığı birleştiren güvenilir malzemeler üretme gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Esnek elektrotların geliştirilmesi, modern elektronik cihazlara, portatif tıbbi ürünlere ve kompakt cihazlara olan talebin artması nedeniyle önemli bir ilgi alanı haline gelmiştir. Son zamanlarda, yeni bir malzeme olan karbon temelli kağıtlar, mükemmel elektriksel ve termal iletkenlik, sağlamlık ve hafiflik gibi çeşitli ilgi çekici özelliklere sahip olduğundan dolayı birçok alanda araştırma konusu olmuştur. Genelde elektrot olarak kullanılan bu malzemeler;

sensörler, malzeme bilimi, çevre mühendisliği ve fizik gibi birçok alandaki potansiyel uygulamalarıyla daha fazla ilgi çekmektedir (Zhang vd., 2016; Chen vd., 2013). Özellikle, grafen kağıtlar esneklik, elektronik ve mekanik performans özellikleriyle diğer birçok kağıt benzeri malzemeden (grafit veya karbon nanotüp (KNT) kağıt) çok daha üstündür. Bir desteğe ya da altaşa gerek olmadan serbest duran grafen kağıtlar, daha fazla akım yoğunluğu ve büyük elektroaktif yüzey alanı sağlayan çift taraflı yüzeyi ile geleneksel elektrotlara göre avantaj sağlamaktadır (Compton ve Nguyen, 2010; Topçu vd., 2016). Bu esnek malzemeler; kesilebilir, yuvarlanabilir, kıvrılabilir ve şekillenebilir özellikleriyle birçok uygulamada kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Ayrıca grafen kağıtlar grafen katmanlarının özelliklerine ek olarak farklı yapılar ile bir araya geldiklerinde, sinerjik ve kolektif özellikler de sergilemektedirler (Dağcı Kıranşan ve Topçu, 2018; Xiao vd., 2012b; Liang vd., 2012). Grafen kağıtların özelliklerini daha da geliştirmek amacıyla polimerler, nanopartiküller, karbon içeren yapılar (KNT, aktif karbon vb.) ve metal oksitler kullanılmaktadır (Topçu ve Dağcı Kıranşan, 2018; Dağcı Kıranşan vd., 2017; Liu vd., 2014). Metal oksitler arasında mangan (II) oksit (MnO_2); düşük maliyeti, düşük toksisiteye sahip olması, çevre dostu olması ve elektrokimyasal sensörlerin hazırlanması için yapı çeşitliliği sağlaması gibi birçok avantaja sahiptir (Feng vd., 2015a; Sheng vd., 2018). MnO_2 yapılarının, elektrot yüzeyinde yoğun ve düzgün bir şekilde yüklenmesi, tayin çalışmalarında elektroaktif yüzey sağlanması açısından önemlidir. Bu noktada, elektrokimyasal birikim (elektrodepozisyon) işlemi yüksek performanslı elektroaktif sensörlerin sentezi için pratik ve alternatif bir metot olarak düşünülmektedir, çünkü kolay ve basit bir işlem olan elektrodepozisyon ile tek tip ve oldukça saf yüzeyler elde edilebilir (Wang vd., 2015; Liu vd., 2016). Bu nedenle, grafen kağıtlar üzerine MnO_2 yapıların elektrodepozisyonu, tayin çalışmalarında yüksek performansla sahip bir sensör elde etmek için etkili bir yoldur.

Bu çalışmada, önce basit bir vakum-filtrasyon yöntemi ile esnek, serbest duran grafen oksit (GO) kağıt hazırlandı. İletkenliği düşük olan GO kağıt, HI çözeltisi içerisinde bekletilerek indirgen ve böylece esnek ve iletken indirgenmiş grafen oksit (rGO) kağıt elde edildi. rGO kağıt, üç elektrotlu hücre sisteminde çalışma elektrotu olarak kullanıldı ve yüzeyi MnO_2 ile kaplanarak MnO_2 /rGO kağıt elektrot elde edildi. MnO_2 /rGO kağıt, farklı teknikler ile karakterize edildi ve bu

elektrot DA'nın tayini için amperometrik sensör olarak kullanıldı. Serbest duran, esnek ve dayanıklı MnO₂/rGO kağıt sensörün, DA'nın elektrokimyasal oksidasyonu için geniş doğrusal aralık, düşük tayin sınırı ve yüksek hassasiyet gösterdiği tespit edildi.

1. Gereç ve Yöntem

2. Karakterizasyon

Morfolojik incelemeler, ZEISS SIGMA 300 marka Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopu (SEM-EDX) ile gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) desenleri, monokromatize Cu K α radyasyonu ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) ile donatılmış bir Rigaku TTR III X-ışını difraktometresi ile elde edilmiştir. Standart Al X-ışını kaynağına sahip Spect-Flex spektrometresi ile X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) ölçümü yapılmıştır. Raman spektrumları, oda sıcaklığında bir mikro-Raman spektrometresi (WITech alpha 300R) ile alınmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri, üç elektrotlu bir hücreye bağlı Epsilon (BASi) ve Gamry potansiyostat sistemleri ile yapılmıştır. Bu elektrokimyasal hücrede; çalışma elektrotu, 0.5x1.0 cm boyutlarında esnek, serbest duran MnO₂/rGO kağıt, referans elektrot Ag/AgCl (doymuş KCl) (BASi) ve karşıt elektrot Pt teldir. Akım yoğunlukları, prob olarak [Fe(CN)₆]^{3-/4-} kullanılarak, Randles-Sevcik denkleminde göre belirlenen aktif yüzey alanlarına göre hesaplanmıştır.

2.2. Kimyasallar

Kullanılan H₂SO₄, K₂S₂O₈, P₂O₅, grafit tozu, KMnO₄, H₂O₂, HCl, HI, MnSO₄, Na₂SO₄, dopamin, ürik asit, askorbik asit, etanol, glikoz, üre gibi kimyasallar analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Deneylerde Milli-Q ultra-saf su (iletkenlik: 5.5 $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) kullanılmıştır. Fosfat tampon çözeltisi; 0.1 M Na₂HPO₄ ($\geq\%$ 99.0) ve 0.1 M NaH₂PO₄ ($\geq\%$ 99.0) stok çözeltileri karıştırılarak ve pH değeri 7.0 olarak hazırlanmıştır. Standart DA çözeltilerinin tümü ($\geq\%$ 97.0) fosfat tampon çözeltisinde hazırlanmıştır (pH 7.0).

2.3. GO sentezi, GO ve rGO kağıt eldesi

GO, literatürde modifiye Hummers metodu (Hummers ve Offeman, 1958) olarak bilinen kimyasal yöntem ile sentezlenmiştir. Modifiye

Hummers metodunda grafit tozundan çıkılarak ilk olarak grafitin ön oksidasyonu, bir gece bekletme işleminden sonra ise ikinci oksidasyonu gerçekleştirilmiştir.

i. GO sentezi için ön oksidasyon işlemi: GO'nun ön oksidasyon işleminde, ilk olarak 12.5 mL derişik H₂SO₄ 90°C'ye kadar ısıtıldı. 2.5 g K₂S₂O₈ ve 2.5 g P₂O₅ sıcak derişik asit üzerine karıştırılarak eklendi ve 80°C'de çözünmesi sağlandı. Bu karışımın üzerine 3 g grafit tozu yavaşça eklendi. Oluşan baloncuklu ürün çöktükten sonra karışım 5 saat 80°C'de bekletildi. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma 500 mL saf su eklenerek seyreltilti. Elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzüldü ve artık kimyasalları uzaklaştırmak için saf su ile birkaç kez yıkandı. Ürünün oda koşullarında bir gece bekletilmesiyle ön oksidasyon işlemi tamamlanmış oldu.

ii. GO sentezi için ikinci oksidasyon işlemi: Ön oksidasyon işlemi sonrası elde edilen ürün, 0°C'deki 115 mL derişik H₂SO₄ çözeltisine eklenerek karıştırıldı. Üzerine 15 g KMnO₄ yavaş yavaş eklenirken sıcaklığın 10°C üzerine çıkmamasına özen gösterildi. Ekleme işlemi bittikten sonra sıcaklık 35°C'ye çıkarılarak 2 saat boyunca reaksiyonun gerçekleşmesi sağlandı. Bu süre sonunda karışım buz banyosuna alındı, böylece sıcaklığın düşmesi sağlandı. Karışım üzerine, sıcaklık 50°C'yi geçmeyecek şekilde, 250 mL saf su eklendi. 2 saat karıştırma işleminden sonra, ürüne 750 mL saf su ve 12.5 mL %30'luk (w/w) H₂O₂ eklendi. Rengi hardal sarısına dönen ürün bir gün oda sıcaklığında bekletildi. Berraklaşan üst kısmı dekante edildi, sütlü kahverenginde olan alt kısmı süzüldü. Süzüntü birçok kez 1:10 sulu HCl çözeltisi ve en son saf su ile yıkandı. Elde edilen ürün atmosfer koşullarında kurutulduktan sonra, içerdiği metal safsızlıkları gidermek için 3 hafta diyaliz edildi. Böylece ikinci oksidasyon işlemi tamamlanmış ve grafit oksit hazırlanmış oldu. Diyaliz işleminden sonra süzülüp kurutulan grafit oksit katısı, su içerisinde sonikatör (Bandelin Sonorex Digitec 160/640 W) yardımı ile dispers edilerek, 1.0 mg/mL GO sulu dispersiyonu hazırlandı. Bu homojen GO dispersiyonunun bir kaç ay süre boyunca kararlı olduğu ve herhangi bir çökme olmadığı belirlendi.

1.0 mg/mL GO dispersiyonundan 100 mL alınarak vakum sistemine (EZ Stream Pump marka) bağlı filtrasyon sistemi (Millipore marka) ile filtrasyon işlemi yapılmıştır (Dağcı ve Alanyalıoğlu, 2016). Filtrasyon işleminde, por

çapı 0.2 µm ve çapı 47 mm olan Naylon 66 membran (Supelco analytical marka) üzerine GO dispersiyonu dökülmüş ve filtre edilmiştir. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra GO kağıt, membran üzerinden sıyrılıp ayrılarak serbest duran (membrandan bağımsız) ve esnek GO kağıt elde edilmiştir. Hazırlanan esnek GO kağıt, % 57'lik (w/w) hidrojen iyodür (HI) çözeltisi içerisinde 1 saat karanlık ortamda bekletilerek kimyasal indirgeme işlemine tabi tutulmuştur (Xiao vd., 2012a). rGO kağıt, bol etanol çözeltisi ve ardından bol distile su ile yıkanmıştır. Böylece serbest duran ve esnek rGO kağıt elektrotlar elde edilmiştir.

2.4. MnO₂/rGO kağıt eldesi

rGO kağıt, 0.5x1.0 cm boyutlarında kesilmiştir. rGO kağıt şerit, bir Pt levha ile bağlantı kurularak üç elektrotlu hücre sisteminde çalışma elektrotu olarak, Pt tel karşıt elektrot, Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır. 5x10⁻³ M MnSO₄ ve 0.1 M sulu Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde, 0.4-1.4 V potansiyel aralığında CV tekniği (Ding, 2009) ile rGO şerit kağıt yüzeyi MnO₂ ile kaplanarak MnO₂/rGO kağıt elde edilmiştir. Kontrol deneylerinde rGO kağıt kullanılmıştır.

2.5. DA Tayini

DA'nın MnO₂/rGO kağıt elektrot üzerindeki yükseltgenme (oksidasyon) davranışı, 1.0 mM DA içeren 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (pH: 7.0) içerisinde, -200 ile +800 mV potansiyel aralığında CV tekniği ile incelenmiştir. DA'nın amperometrik tayini; 1000 rpm karıştırma hızında, 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH: 7.0) MnO₂/rGO kağıt elektrot ile gerçekleştirilmiştir. Amperogram ve kalibrasyon eğrisi, farklı konsantrasyonlarda standart DA çözeltisinin fosfat tampon çözeltisine (pH: 7.0) ilave edilmesiyle elde edilmiştir.

DA'nın elektro-oksidasyonu için en iyi amperometrik yanıtı elde etmek amacıyla DA çözeltisinin pH değeri voltametri çalışmaları ile optimize edilmiştir. MnO₂/rGO kağıt üzerinde en yüksek akım yoğunluğu ve en düşük oksidasyon potansiyeli, pH 7.0 (0.1 M fosfat tampon çözeltisi) ortamında elde edilmiştir.

Amperometrik deneyler, MnO₂/rGO kağıt elektrot ile 245 mV oksidasyon potansiyelinde, karıştırılan (1000 rpm) 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (pH:7.0) içerisinde gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. MnO₂/rGO kağıt elektrotun hazırlanması ve karakterizasyonu

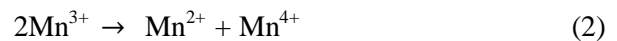
MnO₂/rGO kağıt elektrotun hazırlanması ve DA'nın tayininde kullanılmasına ait temsili gösterim Şekil 1'de verilmiştir. Önceki çalışmalarımıza göre; GO dispersiyonunun vakum-filtrasyon işlemiyle GO kağıt eldesi ve ardından bu GO kağıdın HI çözeltisi içerisinde indirgeme işlemi sonucu rGO kağıt elektrot eldesi gerçekleştirilmiştir (Dağcı Kıranşan vd., 2017; 2018). Daha sonra rGO kağıt elektrot yüzeyine, MnO₂ kristalleri elektrodepozisyon ile kaplanmış ve MnO₂/rGO kağıt elektrot elde edilmiştir. Hazırlanan bu serbest duran ve esnek MnO₂/rGO kağıt elektrot DA'nın tayininde kullanılmıştır.

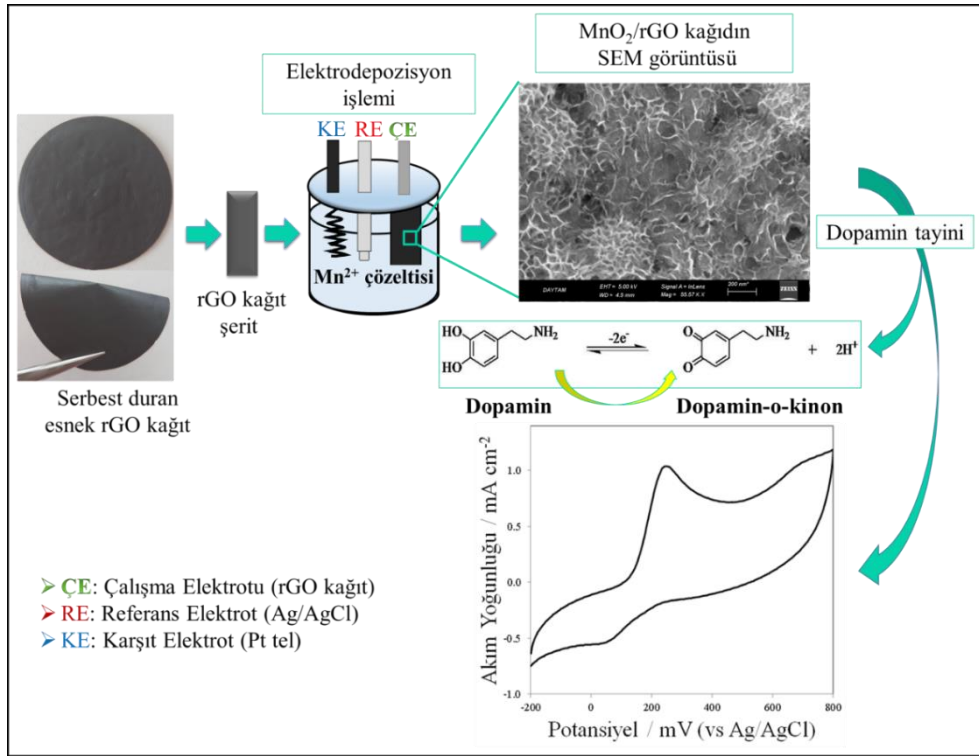
Şekil 2'de rGO kağıt elektrot yüzeyinin MnO₂ ile kaplanmasına ait dönüşümlü voltamogram sunulmuştur. (1) nolu voltamogram 0.1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde, 400-1400 mV potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında alınmış ve herhangi bir redoks pikine rastlanmamıştır. (2) nolu voltamogram 5x10⁻³ M MnSO₄ ve 0.1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde, yine 400-1400 mV potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında alınmıştır. Bu voltamogram incelendiğinde, tarama sayısı ile birlikte artan, yaklaşık 1010 mV'ta yükseltgenme ve 754 mV'ta indirgenme pik akımları gözlenmiş ve dolayısıyla rGO elektrot yüzeyinin kaplandığı belirlenmiştir.

Genel olarak, Mn (II) iyonları, Mn (III) iyonlarına kolayca yükseltgenir ve ara Mn (III) iyonları, nötr çözeltide termodinamik olarak kararlı değildir. Mn (III) iyonları Mn (II) iyonlarına indirgenmeden önce, Mn (III) iyonlarının disproporsiyonu ile MnO₂ oluşur. Muhtemel reaksiyon mekanizması aşağıda sunulmuştur (Manivel vd., 2007). İlk olarak Mn (II) iyonları, Mn (III) iyonlarına Eşitlik 1'de gösterildiği gibi elektrokimyasal olarak yükseltgenir.



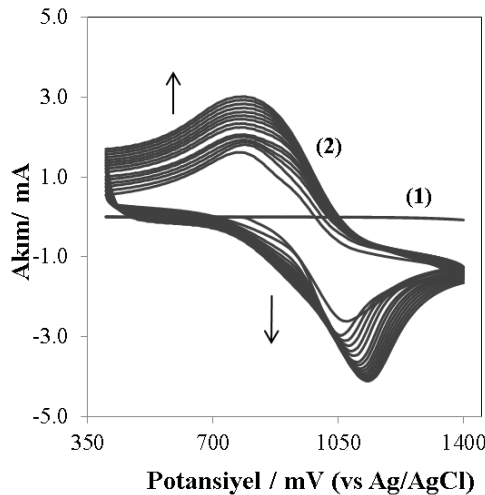
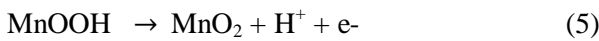
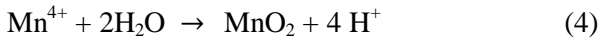
Mn (III) ara maddeleri, pH>5'te termodinamik olarak kararlı olmadığından Mn³⁺, disproporsiyon reaksiyonu Eşitlik 2 ile Mn²⁺ ve Mn⁴⁺ iyonlarına dönüşebilir ya da Mn³⁺ Eşitlik 3'teki reaksiyona göre MnOOH ara maddesi oluşturmak üzere hidrolize olabilir (Manivel vd., 2007).





Şekil 1. MnO₂/rGO kağıt elektrotun hazırlanması ve DA tayininde kullanılmasına ait temsili gösterim

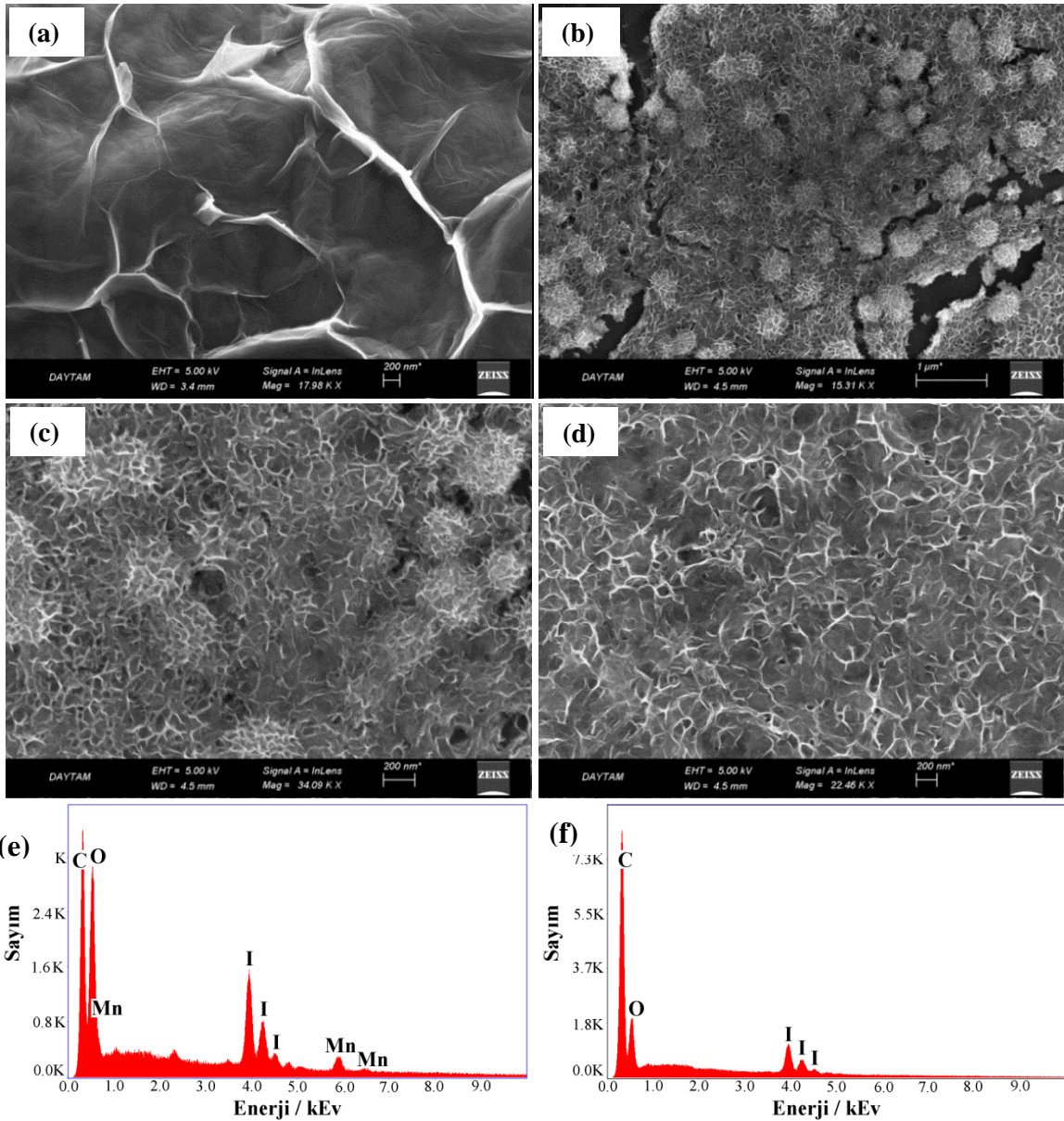
Daha sonra, Mn⁴⁺ Eşitlik 4 reaksiyonunda gösterildiği gibi MnO₂ vermek üzere H₂O ile reaksiyona girer, böylece oluşan MnO₂, rGO kağıt elektrot yüzeyinde kendiliğinden birikir. Ayrıca, muhtemelen MnOOH, Eşitlik 5 reaksiyonuna göre, rGO kağıt elektrot yüzeyinde MnO₂ oluşturmak üzere elektrokimyasal olarak yükseltgenir (Manivel vd., 2007).



Şekil 2. rGO kağıt elektrotun (1) 0.1 M Na₂SO₄, (2) 5 × 10⁻³ M MnSO₄ ve 0.1 M Na₂SO₄ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 50 mV/s.

rGO kağıt elektrot yüzeyindeki MnO₂'nin morfolojik yapısını incelemek ve MnO₂'nin varlığını doğrulamak için SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Şekil 3.a'da rGO kağıda ait SEM görüntüsünde, grafene ait karakteristik kıvrımlı yapılarla rastlanmıştır. Şekil 3.b'de MnO₂/rGO'ya ait SEM görüntüsünde, MnO₂'nin rGO kağıt üzerinde bir tabaka ve küresel kümeler halinde biriktiği görülmüştür. Daha yüksek büyütme SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 3.c ve d), MnO₂'nin nano-iğne benzeri kıvrımlardan oluşan, yaklaşık 300 nm boyutunda denizkestanesine benzer yapılar ile yüzeyi kapladığı gözlenmiştir. Denizkestanesine benzer MnO₂ yapılarının, rGO'nun spesifik yüzey alanını büyük ölçüde artırarak, elektrokatalizörlerle elektrolitler arasındaki elektron transferini desteklemesi ve DA'nın oksidasyonu için daha yüksek bir elektrokimyasal tayin performansı sağlaması öngörülmektedir. Şekil 3.e'deki EDX ölçümleri, MnO₂/rGO'nun C, O, Mn ve I elementlerini içerdiğini göstermiştir. I elementi, GO kağıdın indirgenmesi için HI çözeltisi kullanılması sonucu ortaya çıkmaktadır. rGO kağıda ait EDX ölçümleri (Şekil 3.f) ile karşılaştırıldığında, oksijen miktarının artması ve Mn elementinin varlığı, rGO yüzeyinin MnO₂ ile başarıyla kaplandığını doğrulamaktadır.

rGO yüzeyinde hazırlanan MnO₂ yapılarının optimum film kalınlığını belirlemek için SEM çalışması gerçekleştirilmiştir.

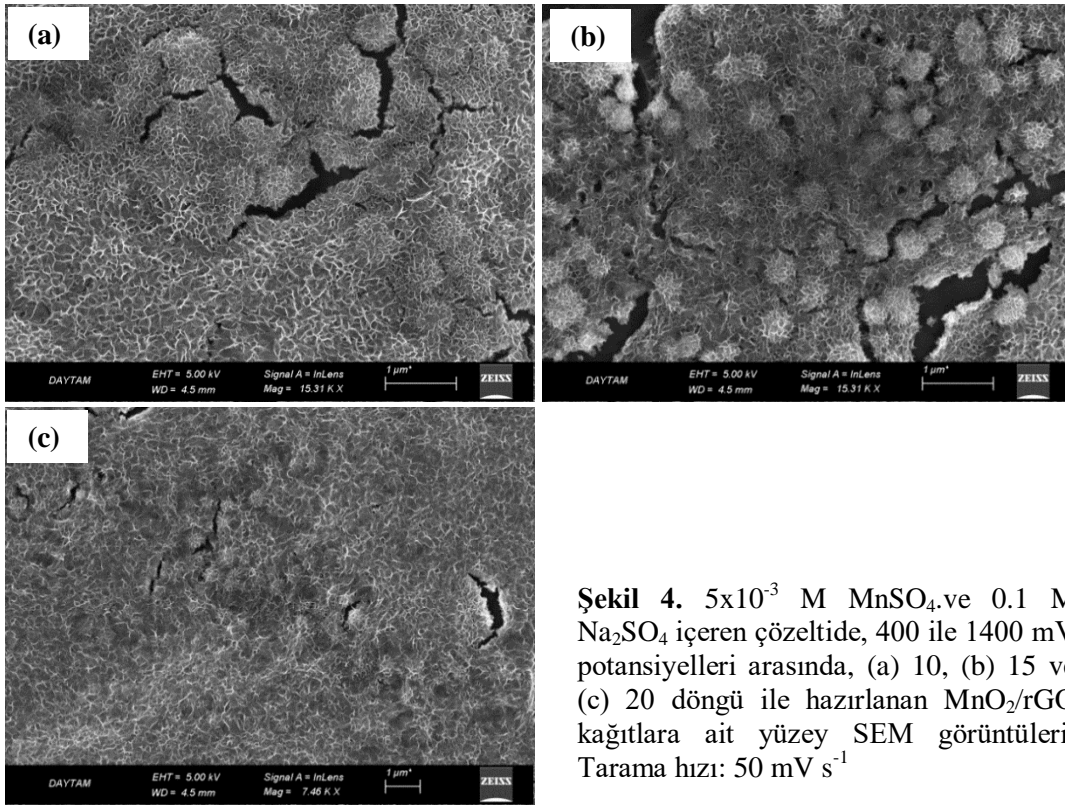


Şekil 3. rGO (a), MnO₂/rGO (b) kağıtlarının, düşük (c) ve yüksek (d) büyütme oranları ile denizkeşanesi benzeri MnO₂ yapılarının SEM görüntüleri. (e) MnO₂/rGO kağıda, (f) rGO kağıda ait EDX spektrumu

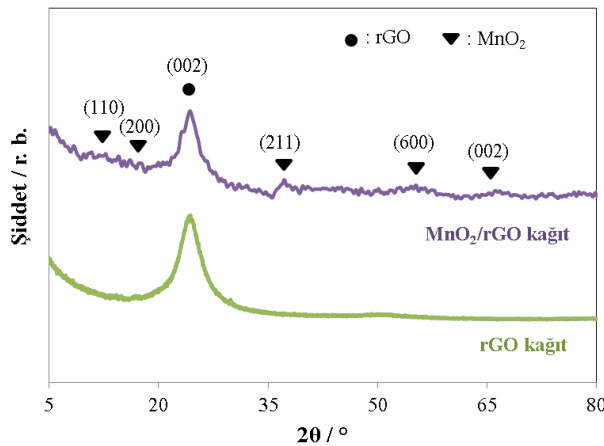
Farklı döngü sayısında hazırlanan MnO₂/rGO kağıtlarına ait SEM görüntüleri Şekil 4'de sunulmuştur. Şekil 4'deki SEM görüntüleri incelendiğinde; 10 döngü sonrası yüzeyde MnO₂ yapılarının sadece nano-iğne benzer kıvrımlar şeklinde olduğu gözlenmiştir. 15 döngü sonrası ise rGO yüzeyinde MnO₂ nano-iğne benzer kıvrımların yoğunlaştığı ve aynı zamanda bu yapıların bir araya gelerek yaklaşık 300 nm boyutunda denizkeşanesine benzer yapılar oluşturduğu gözlenmiştir. Döngü sayısı 20'ye yükseltildiğinde ise rGO yüzeyindeki denizkeşanesi benzer yapıların kaybolduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde yüzeyde en düzenli ve yoğun denizkeşanesi benzer MnO₂ yapılarının 15 döngü sonrası elde edildiği belirlenmiş ve daha sonraki çalışmalarda

15 döngü ile hazırlanan MnO₂/rGO kağıtlar kullanılmıştır.

rGO ve MnO₂/rGO kağıtların kristal yapısını karakterize etmek için XRD tekniği kullanılmıştır. Şekil 5'teki XRD verisi incelendiğinde, yaklaşık 24.2° değerinde karakteristik rGO (002) kristal yapısına karşılık gelen kırınım pikinin (JCPDS # 01-0646) olduğu gözlenmiştir. Hazırlanan MnO₂/rGO kağıda ait XRD verisinde, rGO'nun kırınım pikine ilave olarak, α-MnO₂ kristal yapısına karşılık gelen (110), (200), (211), (600) ve (002) kırınım piklerinin (JCPDS: 44-0141) (Li vd., 2014) olduğu belirlenmiştir. MnO₂/rGO kağıt için hem grafen ve hem de MnO₂ kırınım piklerinin gözlenmesi, bu kağıt elektrotun başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermiştir.



Şekil 4. 5×10^{-3} M MnSO_4 ve 0.1 M Na_2SO_4 içeren çözeltide, 400 ile 1400 mV potansiyelleri arasında, (a) 10, (b) 15 ve (c) 20 döngü ile hazırlanan MnO_2/rGO kağıtlara ait yüzey SEM görüntüleri. Tarama hızı: 50 mV s^{-1}

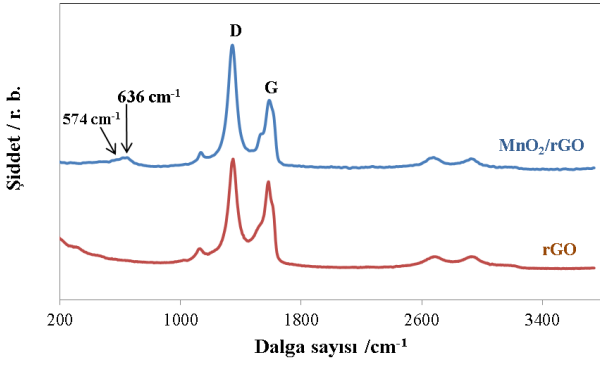


Şekil 5. rGO ve MnO_2/rGO kağıtlara ait XRD spektrumu

Şekil 6'da rGO ve MnO_2/rGO kağıtlara ait Raman spektrumları sunulmuştur. rGO kağıda ait Raman spektrumunda, 1365 cm^{-1} 'de (D bandı) ve 1610 cm^{-1} 'de (G bandı) iki güçlü pik gözlenmiştir. D bandının, grafen tabakalarının indirgenmesi nedeniyle oluşan kusurlara karşılık geldiği, G bandının ise 2 boyutlu altıgen bir kafeste $\text{sp}^2 \text{ C}=\text{C}$ atomlarının E_{2g} fononundaki titreşimlere karşılık geldiği bilinmektedir (Cançado vd., 2011). Grafen temelli malzemeler için kusur yoğunluğu, D ve G bantlarının oranı (I_D/I_G) ile belirlenir. Şekil 6 incelendiğinde, her iki kağıt için hem D hem de G bandının aynı pozisyonda ortaya çıktığı gözlenmiştir. rGO ve MnO_2/rGO için I_D/I_G oranları sırasıyla 1.2 ve 1.7 olarak hesaplanmıştır. MnO_2/rGO kağıda ait I_D/I_G oranının rGO kağıda göre daha yüksek olduğu görülmüştür. rGO kağıdın yüzeyine MnO_2 yapılarının elektro-

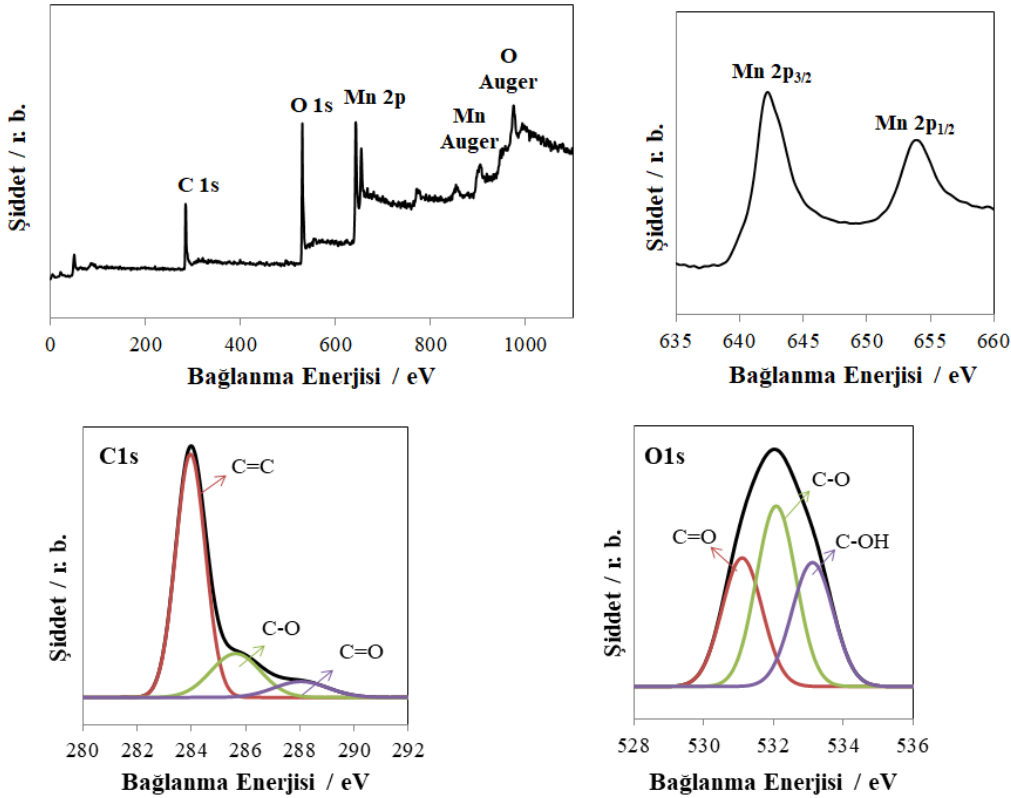
depozisyonunun yüzeyin kusur oranını artırdığı düşünülmektedir. MnO_2/rGO kağıda ait spektrumunda, 574 ve 636 cm^{-1} dalga sayısında oluşan iki pik, MnO_6 gruplarının simetrik gerilme titreşimine (Mn-O) karşılık gelmektedir (Meng vd., 2018). Bu sonuçlar, MnO_2 'nin rGO yüzeyinde başarıyla sentezlendiğini göstermiştir.

MnO_2/rGO kağıdın kimyasal yapı analizi için XPS yöntemi kullanılmış ve Şekil 7'de MnO_2/rGO kağıda ait XPS spektrumu sunulmuştur. Şekil 7.a'daki XPS spektrumunda; MnO_2/rGO kağıdın, %53.7 C, %34.1 O ve %12.2 Mn içerdiği tespit edilmiş ve karbon (C 1s piki ile), oksijen (O 1s, O Auger pikleri ile) ve manganın (Mn 2p, Mn Auger pikleri ile) varlığı kanıtlanmıştır.



Şekil 6. rGO ve MnO₂/rGO kağıtlara ait Raman spektrumu

Yüzeyde sentezlenen Mn yapılarına ait Şekil 7.b'deki XPS spektrumu incelendiğinde; 642.1 eV ve 653.9 eV değerlerinde Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} piklerinin oluştuğu belirlenmiştir. Oluşan bu pikler yüzeyde oluşan Mn elementinin Mn⁴⁺ formunda olduğunu göstermektedir (Liu vd., 2018). MnO₂/rGO'ya ait spektrumdaki, maksimum pik pozisyonu 285.2 eV olan C1s piki fit edildiğinde, C=C, C-H, C-O ve O-C=O kimyasal bağ yapılarına; maksimum pik pozisyonu 531.2 eV olan O1s piki fit edildiğinde ise C-OH, C=O ve HO-C=O bağlanmalarına sahip olduğu gösterilmiştir (Şekil 7.c ve d).



Şekil 7. MnO₂/rGO kağıda ait (a) genel XPS spektrumu, (b) Mn 2p, (c) C1s ve (d) O1s piklerine ait detaylı XPS spektrumu

MnO₂/rGO için elde edilen XPS sonuçları değerlendirildiğinde, tasarlanan kağıt sensörün istenilen kompozisyonda ve başarılı bir şekilde hazırlandığı ortaya çıkmıştır.

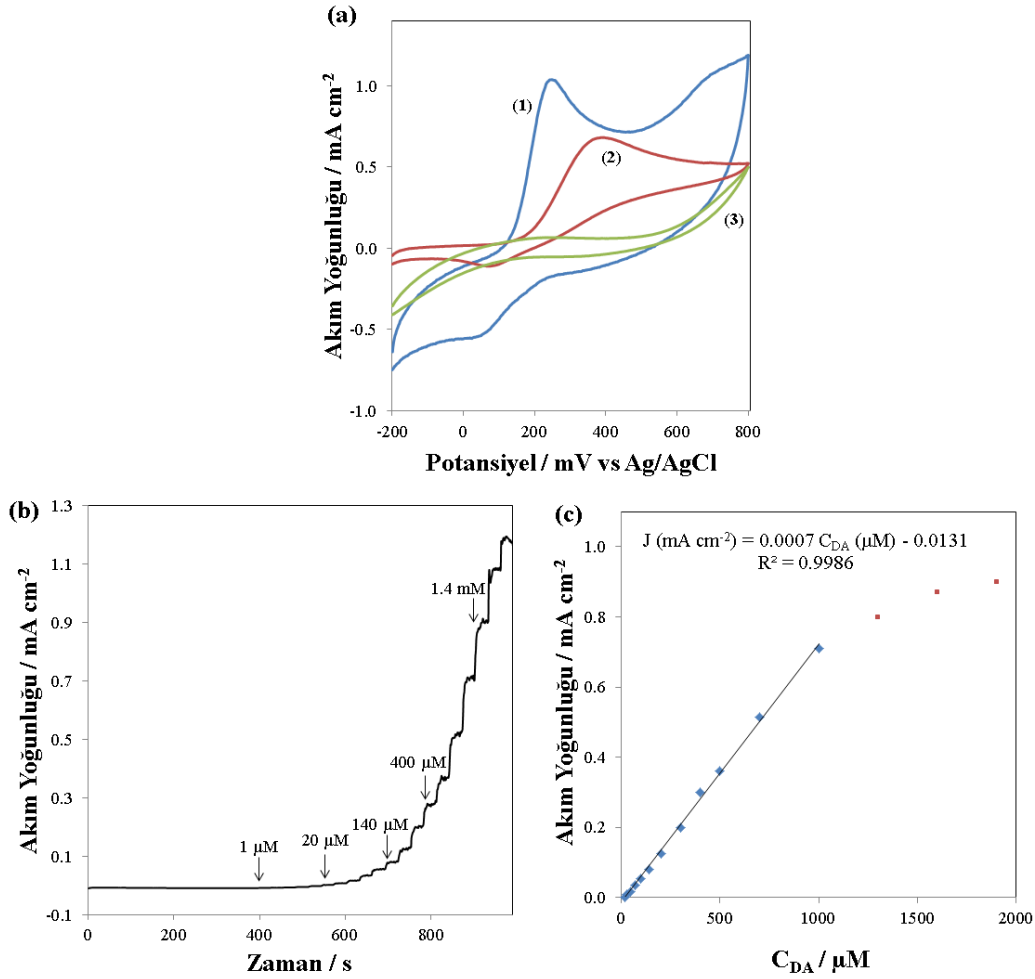
3.2. DA'nın amperometrik tayini:

Hazırlanan esnek ve serbest duran MnO₂/rGO kağıt elektrot DA'nın amperometrik tayininde kullanılmıştır. Şekil 8.a'da, 1.0 mM DA içeren (1) ve içermeyen (2) 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (pH 7.0) içinde rGO ve MnO₂/rGO kağıt elektrotların dönüşümlü voltamogramları

sunulmuştur. DA içermeyen 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde MnO₂/rGO için herhangi bir redoks pikine rastlanmamıştır. rGO kağıdın potansiyeli -200 ile +800 mV arasında tarandığında, 380 mV'ta 0.68 mAcm⁻² akım yoğunluğuna sahip bir anodik pik gözlenmiştir. Bu pik, DA'nın oksidasyonuna karşılık gelir (Demuru vd., 2018) ve DA, 2e⁻ ve 2H⁺'ı kaybederek dopamin-o-kinona yükseltgenir. Bu oksidasyon piki, MnO₂/rGO kağıdında 1.04 mAcm⁻² akım yoğunluğu ile 245 mV'da gözlenmiştir. DA'nın elektro-oksidasyon piki, MnO₂/rGO kağıt üzerinde, potansiyeli daha düşük değerlere kaydırarak yaklaşık 1.5 kat daha fazla

akım yoğunluğu ile ortaya çıkmaktadır. Bu durum, DA'nın elektro-oksidasyonu için MnO₂/rGO kağıt elektrotun verimli bir elektro-katalitik etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

MnO₂/rGO kağıt elektrotun yüksek katalitik aktiviteye sahip olması; rGO yüzeyindeki yüksek elektroaktif alan sağlayan MnO₂ kristallerine atfedilebilir.

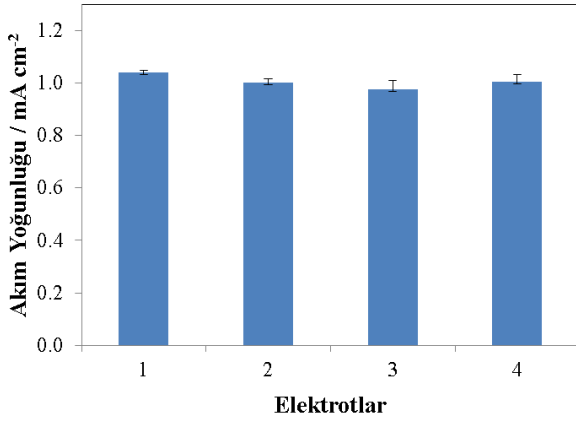


Şekil 8. rGO (2) ve MnO₂/rGO (1) ve (3) kağıt elektrotların 1.0 mM DA içeren (1) ve (2) ve içermeyen (3) 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde alınmış dönüşümlü voltamogramları Tarama hızı:50 mV/s. (a), 245 mV'da, 1000 rpm'de karıştırılan 10 mL 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (pH 7.0) üzerine artan miktarda DA ilavesi ile elde edilen MnO₂/rGO kağıt elektrotun amperometrik cevabı (b), Oksidatif akım yoğunluğuna karşı DA konsantrasyonunun grafiği (n=3) (c).

Artan miktarda DA eklenmesi ile elde edilen tipik akım yoğunluğu-zaman grafiği Şekil 8.b'de gösterilmiştir. DA'nın 0.1 M fosfat tampon çözeltisine (pH 7.0) eklendikten sonra, anodik akım yoğunluğunun sabit bir değere ulaşana kadar dik bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu durum, MnO₂/rGO kağıdın DA'nın yükseltgenmesine hızlı bir şekilde tepki verdiğini göstermektedir. Şekil 8.c'de, Şekil 8.b'nin düzenlenmesiyle oluşturulan kalibrasyon eğrisi verilmiştir. Oksidasyon akım yoğunluğunun, 0.59 ila 1000 μM aralığındaki DA konsantrasyonu ile doğrusal olarak orantılı olduğu belirlenmiştir. Bu kalibrasyon eğrisi denklemi, 0.9986 korelasyon katsayısı ile $j \text{ (mAcm}^{-2}\text{)} = 0.0007C_{\text{DA}} \pm 0.63 \text{ (}\mu\text{M)} + 0.0131$ olarak elde edilmiştir (Şekil 8.c). Bu

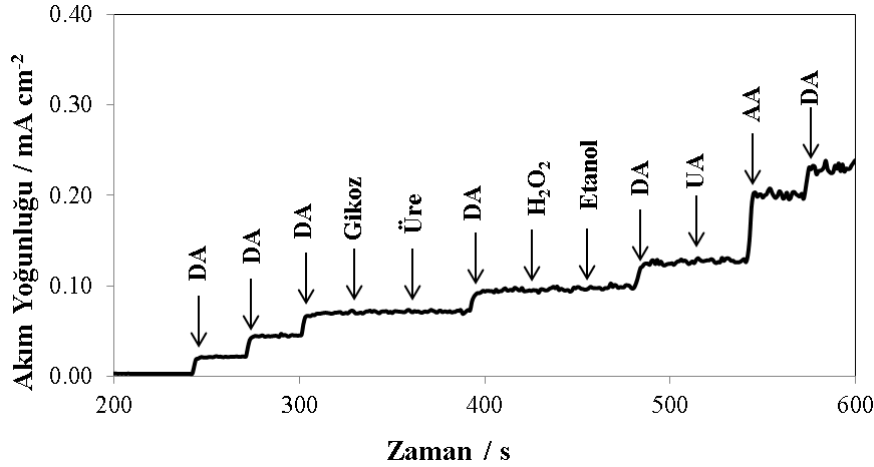
yöntemin duyarlılığı $0.7 \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanmış ve elektrotun tayin sınırı, sinyal/gürültü oranı 3.0 olduğunda 17.8×10^{-8} M olarak hesaplanmıştır.

DA tayini için MnO₂/rGO kağıt elektrotun tekrar üretilebilirliği araştırılmıştır. Tekrar üretilebilirlik, aynı şekilde bağımsız olarak hazırlanan 4 farklı MnO₂/rGO kağıt elektrot ile 1.0 mM DA çözeltisinde, verdikleri oksidasyon akım yoğunluğu cevaplarına göre belirlenmiştir (Şekil 9). Bağıl standart sapma %2.1 olarak belirlenmiştir ki bu sonuç, hazırlanan MnO₂/rGO kağıt elektrotların DA tayini için, basit bir yöntem kullanılarak tekrar üretilebileceğini göstermiştir.



Şekil 9. DA'nın amperometrik tayininde MnO₂/rGO kağıt sensörün tekrar üretilebilirlik test sonuçlarına ait grafik

DA'nın amperometrik tayininde, glikoz, üre, hidrojen peroksit (H₂O₂), etanol, askorbik asit (AA) ve ürik asit (UA) gibi girişim yapabilecek maddeler için MnO₂/rGO kağıt elektrotun seçiciliği araştırılmıştır. Şekil 10, karıştırılan 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (pH:7.0) üzerine artan miktarda DA ve girişim yapabilecek türlerin eklenmesiyle (30s'de bir) elde edilen



Şekil 10. 0.1 M fosfat tampon çözeltisine (pH 7.0) 1.0 mM DA, AA, UA ve 10 mM glikoz, üre, H₂O₂, etanolün 30s aralıklarla artarda eklenmesiyle elde edilen MnO₂/rGO kağıt elektrotun amperometrik cevabı. Uygulanan potansiyel 245 mV.

Tüm numuneler standart ekleme metodu ile analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Geri kazanım değerlerinin yüksek olması, ticari numunelerde DA'nın amperometrik tayininin geliştirilen esnek MnO₂/rGO kağıt elektrot ile etkili bir şekilde gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.

MnO₂/rGO kağıt elektrot kullanılarak DA'nın amperometrik tayinine ait literatürde bir çalışma bulunmamaktadır. MnO₂/rGO kağıt elektrotun

amperometrik i-t grafiğini göstermektedir. Her bir DA eklenmesinde, DA'nın oksidasyonuna karşılık gelen akım cevabı gözlenmiştir. Öte yandan glikoz, üre, H₂O₂ ve etanol, DA'nın konsantrasyonundan 10 kat fazla konsantrasyonda eklendiği halde, bu türler için herhangi bir akım cevabı alınmamıştır ki bu durum bahsedilen türlerin MnO₂/rGO kağıt elektrot ile DA'nın amperometrik tayininde girişim yapmadığını göstermektedir. Bununla beraber, DA'nın, AA ve UA'dan daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olması, amperometrik uygulamalarda DA tayininde AA ve UA'nın girişim yapacağını gösterir. Yapılan amperometrik çalışmada, AA ve UA'nın girişim yaptığı gözlenmiştir.

Geliştirilen sensörün, DA analizi için gerçek numunelerin karmaşık matrislerinde uygunluğunun test edilmesi amacıyla gerçek numune çalışması gerçekleştirilmiştir. Musluk suyu ve farmakolojik bir numune olan serum, 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (pH:7.0) ile yarı yarıya seyreltilmiş ve bu çözelti üzerine farklı miktarlarda DA eklenmiştir.

DA'nın amperometrik tayinindeki kalitesini belirlemek için literatürde farklı elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar ile karşılaştırma yapılmıştır (Tablo 2). Tablo 2 incelendiğinde, MnO₂/rGO kağıt elektrotun, geniş doğrusal aralık ve düşük tayin sınırı gibi etkili sonuçlar gösterdiği görülmektedir. Buna ek olarak serbest duran MnO₂/rGO kağıt elektrotun esnek ve kararlı özellikleriyle potansiyel uygulamalarda kullanılabilir bir sensör olduğu açıktır.

Tablo 1. Gerçek serum ve musluk suyu numunelerinde DA'nın amperometrik tayini

Numune	No.	Eklene miktar (μM)	Sensör ile bulunan miktar ^a (μM)	Geri Kazanım (%)
Muskuk suyu	1	30	31.3±0.25	95.6
	2	50	50.9±0.21	98.2
	3	100	99.6±0.16	99.6
Serum	1	30	31.4±0.26	95.3
	2	50	51.1±0.18	97.8
	3	100	101.1±0.12	98.9

^aÜç tespitinin ortalaması.

Tablo 2'de atıfta bulunulan elektrotların, camı karbon elektrot (GCE) gibi destek materyaline sahip olduğu görülmektedir. Bu yapılan çalışmanın en önemli farkı; DA tayininde esnek, serbest duran ve dayanıklı MnO_2/rGO kağıt elektrotun kullanılmasıdır. Daha önce grubumuz tarafından yapılan çalışma (Dağcı Kıranşan vd., 2017) ile de bir karşılaştırma yapılmış ve elde edilen değerlerin hemen hemen aynı olduğu

görülmüştür. Ayrıca MnO_2/rGO kağıt elektrotun önceki çalışmamıza göre hazırlanmasının daha az işlem gerektirmesi, atmosfer koşullarında fiziksel ve kimyasal olarak kararlı ve mekanik esnekliğe sahip olması; geliştirilen bu sensörün, bahsedilen özellikleriyle DA'nın kantitatif tayini için farklı uygulamalarda kolaylıkla kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 2. DA'nın amperometrik tayininde MnO_2/rGO kağıt elektrotun diğer modifiye elektrotlarla karşılaştırılması.

Elektrot materyali	Doğrusal aralık (μM)	Tayin Sınırı (μM)	Kaynaklar
GO/GCE	1.0–15	0.27	Gao vd., 2013
Elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO/GCE	0.5–60	0.50	Yang vd., 2014
N-dopedilmiş grafen/GCE	0.5–170	0.25	Sheng vd., 2012
Grafen nanokemerler/GCE	2.0–202	0.58	Kannan vd., 2016
3D N-dopedilmiş grafen	0.5–120	0.25	Feng vd., 2015b
Grafen-elmas	5.0–2000	0.20	Yuan vd., 2018
N-dopedilmiş indirgenmiş GO/GCE	0.5–150	0.41	Wiench vd., 2018
rGO/poli(pyronin Y)/AgNP kağıt elektrot	0.5–1020	0.15	Dağcı Kıranşan vd., 2017
MnO_2/rGO kağıt elektrot	0.5–1000	0.18	Bu çalışma

4. Sonuç

Yeni, esnek, serbest duran MnO_2/rGO kağıt, basit, hızlı ve kolay bir yöntem ile başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve SEM-EDS, XPS, XRD ve Raman spektroskopisi gibi teknikler ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan MnO_2/rGO kağıt elektrot, DA tayininde elektrokimyasal sensör olarak kullanılmış ve yüksek akım yoğunluğu ve düşük oksidasyon potansiyeli ile DA'nın oksidasyonunu gerçekleştirmiştir. Bununla beraber esnek MnO_2/rGO kağıt sensör, DA tayininde yüksek hassasiyet, geniş bir doğrusal aralık ve düşük tayin sınırı göstermiştir. Ayrıca insan serum numuneleri ile yapılan çalışmalar, önerilen bu elektrokimyasal sensörün gerçek numunelerde DA tayininde, güvenilir ve etkili olabileceğini ortaya koymuştur. Serbest duran esnek MnO_2/rGO kağıt sensör, hazırlama kolaylığı ve sergilediği yüksek performans ile gelecekte üretilecek malzemeler için birçok potansiyel uygulamada modüler bir yaklaşım sağlayacaktır.

Kaynaklar

- Bromberg-Martin, E.S., Matsumoto, M. ve Hikosaka, O., 2010. Dopamine in Motivational Control: Rewarding, Aversive, and Alerting. *Neuron*, 68, 815-834.
- Cançado, L.G., Jorio, A., Ferreira, E.H.M., Stavale, F., Achete, C.A., Capaz, R.B., Moutinho, M.V.O., Lombardo, A., Kulmala, T.S. ve Ferrari, A.C., 2011. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett.*, 11, 3190.
- Chen, J., Bi, H., Sun, S., Tang, Y., Zhao, W., Lin, T., Wan, D., Huang, F., Zhou, X., Xie, X. ve Jiang, M., 2013. Highly Conductive and Flexible Paper of 1D Silver-Nanowire-Doped Graphene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 1408–1413.
- Compton, O.C. ve Nguyen, S.T., 2010. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*, 6, 711–723.

- Dağcı Kıranşan, K., Aksoy, M. ve Topçu, E., 2018. Flexible and freestanding catalase-Fe₃O₄/reduced graphene oxide paper: Enzymatic hydrogen peroxide sensor applications. *Materials Research Bulletin*, 106, 57–65.
- Dağcı Kıranşan, K. ve Topçu, E., 2018. Free-standing and Flexible MoS₂/rGO Paper Electrode for Amperometric Detection of Folic Acid. *Electroanalysis*, 30, 810–818.
- Dağcı Kıranşan, K., Topçu, E. ve 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.
- Dağcı, K. ve Alanyalıoğlu M., 2016. Preparation of Free-Standing and Flexible Graphene/AgNanoparticles/Poly(pyronin Y) Hybrid Paper Electrode for Amperometric Determination of Nitrite. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 2713–2722.
- De Benedetto., G., Fico., D., Pennetta., A., Malitesta, C., Nicolardi, G., Lofrumento, D.D., De Nuccio, F. ve Pesa, L.V. 2014. A rapid and simple method for the determination of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid, norepinephrine, dopamine, and serotonin in mouse brain homogenate by HPLC with fluorimetric detection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 98, 266–270.
- Demuru, S., Nela, L., Marchack, N., Holmes, S.J., Farmer, D.B. Tulevski, G.S., Lin, Q. ve Deligianni, H. 2018. Scalable Nanostructured Carbon Electrode Arrays for Enhanced Dopamine Detection. *ACS Sensors*, 3, 799–805.
- Ding, K.Q., 2009. Cyclic Voltammetrically-prepared MnO₂ Coated on an ITO Glass Substrate. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 56, 175-181.
- El-Dien, F.A.N., Zayed, M.A., Mohamed, G.G. ve El-Nahas, R.G., 2005. Two Spectrophotometric Assays for Dopamine Derivatives in Pharmaceutical Products and in Biological Samples of Schizophrenic Patients Using Copper Tetramine Complex and Triiodide Reagent. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 1, 1–9.
- Feng, X., Zhang, Y., Song, J., Chen, N., Zhou, J., Huang, Z., Ma, Y., Zhang, L. ve Wang, L., 2015a. MnO₂/Graphene Nanocomposites for Nonenzymatic Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide. *Electroanalysis*, 27, 353–359.
- Feng, X., Zhang, Y., Zhou, J., Li, Y., Chen, S., Zhang, L., Ma, Y., Wang, L. ve Yan, X., 2015b. Three-dimensional nitrogen-doped graphene as an ultrasensitive electrochemical sensor for the detection of dopamine. *Nanoscale*, 7, 2427-2432.
- Gao, F., Cai, X., Wang, X., Gao, C., Liu, S., Gao, F. ve Wang, Q., 2013. Highly sensitive and selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid at graphene oxide modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 186, 380–387.
- Grieshaber, D., MacKenzie, R., Vörös, J. ve Reimhult, E., 2008. Electrochemical Biosensors-Sensor Principles and Architectures. *Sensors*, 8, 1400-1458.
- Hummers, W. ve Offeman, R.E. J. 1958. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339-1339.
- Kailasa, S.K. ve Wu, H.F., 2013. Recent Advances in Mass Spectrometry for the Identification of Neurochemicals and their Metabolites in Biofluids. *Current Neuropharmacology*, 11, 436-464.
- Kannan, P.K., Moshkalev, S.A. ve Rout, C. S., 2016. Highly sensitive and selective electrochemical dopamine sensing properties of multilayer graphene nanobelts. *Nanotechnology*, 27, 075504.
- Kriks, S., Shim, J.W., Piao, J., Ganat, Y.M., Wakeman, D.R., Xie, Z., Carrilo-Reid, L., Auyeung, G., Antonacci, C., Buch, A., Yang, L., Beal, M.F., Surmeier, D.J., Kordower, J.H., Tabar, V. ve Studer, L., 2011. Dopamine neurons derived from human ES cells efficiently engraft in animal models of Parkinson's disease. *Nature*, 480, 547-551.
- Lan, Y., Yuan, F., Fereja, T.H., Wang, C., Lou, B., Li, J. ve Xu G., 2019. Chemiluminescence of Lucigenin/Riboflavin and Its Application for Selective and Sensitive Dopamine Detection. *Analytical Chemistry*, 91, 2135–2139.
- Li, B.R., Hsieh, Y.J., Chen, Y.X., Chung, Y.T., Pan, C.Y. ve Chen, T.S., 2013. An Ultrasensitive Nanowire-Transistor Biosensor for Detecting Dopamine Release from Living PC12 Cells under Hypoxic Stimulation. *Journal of the American Chemical Society*, 135, 16034-16037.
- Li, W., Xu, K., Li, B., Sun, J., Jiang, F., Yu, Z., Zou, R., Chen, Z. ve Hu, J., 2014. MnO₂ Nanoflower Arrays with High Rate Capability for Flexible Supercapacitors. *ChemElectroChem*, 1, 1003–1007.
- Liang, J., Zhao, Y., Guo, L. ve Li, L., 2012. Flexible Free-Standing Graphene/SnO₂ Nanocomposites Paper for Li-Ion Battery. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4, 5742–5748.
- Liu, F., Deng, Y., Han, X., Hu, W. ve Zhong, C., 2016. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids. *Journal of Alloys and Compounds*, 654, 163-170.

- Liu, M., He, S. ve Chen, W., 2014. Co₃O₄ nanowires supported on 3D N-doped carbon foam as an electrochemical sensing platform for efficient H₂O₂ detection. *Nanoscale*, 6, 11769-11776.
- Liu, W., Ge, H. ve Gu, Z., 2018. Electrochemical Deposition Tailors the Catalytic Performance of MnO₂-Based Micromotors. *Small*, 14, 1802771.
- Liu, Y.L., Liu, R., Qin, Y., Qiu, Q. F., Chen, Z., Cheng, S.B. ve Huang, W.H., 2018. Flexible Electrochemical Urea Sensor Based on Surface Molecularly Imprinted Nanotubes for Detection of Human Sweat, *Analytical Chemistry*, 90, 13081-13087.
- Manivel, A., Ilayaraja, N., Velayutham, D. ve Noel, M., 2007. Medium effects on the electro-deposition of MnO₂ on glassy carbon electrode: A comparative study in alkane, perfluoro alkane carboxylic acids and methanesulphonic acid. *Electrochimica Acta*, 52, 7841-7848.
- Meng, X., Lu, L. ve Sun, C., 2018. Green Synthesis of Three-Dimensional MnO₂/Graphene Hydrogel Composites as a High-Performance Electrode Material for Supercapacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10, 16474-16481.
- Sheng, Q., Qiao, X. ve Zheng, J., 2018. The Hybrid of Gold Nanoparticles and 3D Flower-like MnO₂ Nanostructure with Enhanced Activity for Detection of Hydrogen Peroxide. *Electroanalysis*, 30, 137-145.
- Sheng, Z.H., Zheng, X.Q., Xu, J.Y., Bao, W.J., Wang, F.B. ve Xia, X.H., 2012. Electrochemical sensor based on nitrogen doped graphene: Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 34, 125-131.
- Topçu, E. ve 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.
- Topçu, E., Dağcı, K. ve Alanyalıoğlu, M., 2016. Free-standing Graphene/Poly(methylene blue)/AgNPs Composite Paper for Electrochemical Sensing of NADH. *Electroanalysis*, 28, 1-13.
- Volkow, N.D., Wise R.A. ve Baler, R., 2017. The dopamine motive system: implications for drug and food addiction. *Nature Reviews Neuroscience*, 18, 741-752.
- Wang, H. ve He, Y., 2017. Recent Advances in Silicon Nanomaterial-Based Fluorescent Sensors. *Sensors*, 17, 268.
- Wang, Y.C., Cokeliler, D. ve Gunasekaran, S., 2015. Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanotube/Gold Nanoparticles Nanocomposite Functionalized Screen-Printed Electrode for Sensitive Electrochemical Detection of Endocrine Disruptor Bisphenol A. *Electroanalysis*, 27, 2527-2536.
- Wen, D., Liu, W., Herrmann, A.K., Haubold, D., Holzschuh, M., Simon, F. ve Eychmüller, A., 2016. Simple and Sensitive Colorimetric Detection of Dopamine Based on Assembly of Cyclodextrin-Modified Au Nanoparticles. *Small*, 12, 2439-2442.
- Wiench, P., González, Z., Menéndez, R., Grzyb, B. ve Gryglewicz, G., 2018. Beneficial impact of oxygen on the electrochemical performance of dopamine sensors based on N-doped reduced graphene oxides. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 257, 143-153.
- Xiao, F., Li, Y., Zan, X., Liao, K., Xu, R. ve Duan, H., 2012a. Growth of Metal-Metal Oxide Nanostructures on Freestanding Graphene Paper for Flexible Biosensors. *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2487-2494.
- Xiao, F., Song J., Gao, H. Zan, X., Xu, R. ve Duan, H., 2012b. Coating Graphene Paper with 2D-Assembly of Electrocatalytic Nanoparticles: A Modular Approach toward High-Performance Flexible Electrodes. *ACS Nano*, 6, 100-110.
- Yang, L., Liu, D., Huang, J. ve You, T., 2014. Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 193, 166-172.
- Yuan, Q., Liu, Y., Ye, C., Sun, H., Dai, D., Wei, Q., Lai, G., Wu, T., Yu, A., Fu, L., Chee, K. W.A. ve Lin, C.T., 2018. Highly stable and regenerative graphene-diamond hybrid electrochemical biosensor for fouling target dopamine detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 111, 117-123.
- Zhang, K., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, R. Liu, J. Wei, J., Qian, H., Qian, K., Chen, R. ve Liu B., 2018. Quantitative SERS Detection of Dopamine in Cerebrospinal Fluid by Dual-Recognition-Induced Hot Spot Generation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10, 15388-15394.
- Zhang, M., Halder, A., Hou, C., Ulstrup, J. ve Chi, Q., 2016. Free-standing and flexible graphene papers as disposable non-enzymatic electrochemical sensors. *Bioelectrochemistry*, 109, 87-94.