



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ**

BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNASYON BİRİMİ

**3 Boyutlu Yüzeye Sahip Porlu, Esnek ve Müstakil Fe-CuMOFs/rGO
Kağıtların Hazırlanması ve Karakterizasyonu: Bu kompozit Kağıt
Elektrotlar Kullanılarak Katekol ve Resorsinol'ün Eş Zamanlı Olarak
Belirlenmesi**

Proje No: FBA-2019-7274

TEMEL ARAŞTIRMA PROJESİ

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Dr. Öğr. Üyesi Kader DAĞCI KIRANŞAN
Fen Fakültesi/Kimya Bölümü

Araştırmacı:

Arş. Gör. Dr. Ezgi TOPÇU
Fen Fakültesi/Kimya Bölümü

Ekim 2020

ERZURUM

ÖNSÖZ

Bu çalışmada öncelikle esnek, müstakil ve iki yüzlü indirgenmiş grafen oksit kağıt elektrot hazırlanmıştır. Ardından basit bir hidrotermal yöntem kullanılarak Fe-CuMOF sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Fe-CuMOF içeren elektrokimyasal çözeltide, sabit potansiyel elektroliz tekniği kullanılarak rGO kağıt elektrot üzerinde Fe-CuMOF yapılarının elektrodpozisyonu gerçekleştirilmiştir. Böylece esnek, müstakil, dayanıklı ve iki yüzlü Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrot hazırlanmıştır. Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrot SEM (Taramalı elektron mikroskobu)-EDS (Elektron dağılım spektroskopisi), XRD (X-ışınları kırınım spektroskopisi), XPS (X-ışınları fotoelektron spektroskopisi) ve Raman teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrot direk olarak katekol (CC) ve resorsinol (RC)'nin eş zamanlı belirlenmesinde kullanılmıştır. Elektrokimyasal dedeksiyon için optimum koşullar belirlenerek performans parametreleri test edilmiştir. Ayrıca gerçek su numunesi örnekleri kullanılarak hazırlanan esnek ve müstakil kağıt sensörün gerçek numunelerde CC ve RC'nin dedeksiyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirdiği belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen bu çalışma Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri kapsamında kabul edilmiş, 2019/7274 nolu Bilimsel Araştırma projesi olarak desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

1. ÖZET	1
2. GİRİŞ.....	3
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	6
3.1. Grafen Oksit Sentezi	6
3.2. rGO Kağıt Elektrotların Hazırlanması	7
3.3. Fe-CuMOF Kompozit Sentezi.....	8
3.4. Fe-CuMOF/rGO Kompozit Kağıdın Hazırlanması	10
3.5. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotunun karakterizasyonu	10
3.6. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotların, fenolik bileşiklerin elektrokatalitik dedeksiyonunda kullanımı	11
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	13
5. SONUÇ	34
KAYNAKLAR.....	35
PROJE KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR.....	37

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. MOFs'un sentez prosedürü ve kuantum boyutlarının temsili gösterim.....	4
Şekil 3.1. Hummers yöntemi ile GO sentezinin temsili gösterimi.	7
Şekil 3.2. rGO kağıt elektrotların hazırlanması ile ilgili temsili gösterim.....	8
Şekil 3.3. (a) Fe ₃ O ₄ partiküllerinin (b) Fe-CuMOF kompozitinin sentezine ait temsili gösterim.....	9
Şekil 3.4. Fe-CuMOF kompozitinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (iç şekil) gözenek çapı dağılım profili.	9
Şekil 3.5. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodun hazırlanmasına ait temsili gösterim.....	10
Şekil 4.1. (a) Sentezlenen Fe-CuMOF kompozitinin fotoğrafı. Fe-CuMOF kompozitinin (b) düşük ve (c) yüksek büyütme FESEM görüntüsü. (d) Fe-CuMOF kompozitinin manyetik özelliğini gösteren fotoğraf	13
Şekil 4.2. rGO kağıdın; (a) fotoğrafı. (b) yüzeyine, (c) yan kesitine ait FESEM görüntüsü elektrodepozisyon işlemi sonrası elde edilen Fe-CuMOF/rGO kağıdına ait FESEM görüntüleri.....	14
Şekil 4.3. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıdın (a), (b) ve (c) farklı büyütme FESEM görüntüleri (d) EDS spektrumu	15
Şekil 4.4. (a) rGO kağıdın Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıdının ve Fe-CuMOF kompozit tozunun XRD desenleri. (b) rGO kağıdı, Fe-CuMOF / rGO kompozit kağıdı ve (iç şekil) Fe-CuMOF kompozit tozunun Raman spektrumu.....	16
Şekil 4.5. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıdın (a) genel, (b) O1s, (c) C1s, (d) Cu2p ve (e) Fe2p ayrıntılı XPS spektrumu.....	18
Şekil 4.6. rGO ve Fe-CuMOF / rGO kompozit kağıt elektrotlara ait (a) CV eğrileri (b) 10 mM K ₃ Fe(CN) ₆ , 10 mM K ₄ Fe(CN) ₆ ve 0.1 M KNO ₃ içeren çözeltideki Nyquist grafikleri ve (iç şekil) eşdeğer devre modeli. Frekans aralığı: 0.1–105 Hz.	19
Şekil 4.7. (a) rGO (mavi) ve Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotun 100 µM CC içeren (kırmızı) ve içermeyen (yeşil) 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki (pH 7.0) (b)	

rGO (mavi) ve Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotun 100 μ M RC içeren (kırmızı) ve içermeyen (yeşil) 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki (pH 7.0) CV eğrileri.....	21
Şekil 4.8. (a) 100 μ M CC ve (b) 100 μ M RC içeren farklı pH değerlerinde hazırlanan 0.1 PBS'de Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot için elde edilmiş CV grafikleri ..	22
Şekil 4.9. 0, 4, 8, 12, 16 ve 20 dakika boyunca rGO kağıt elektrodu üzerinde Fe-CuMOF elektrodepozisyonu ile hazırlanan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodu üzerinde (a) 100 μ M CC ve (b) 100 μ M CC için elde edilmiş CV grafikleri.....	23
Şekil 4.10. 100 μ M CC (mavi), 100 μ M RC (kırmızı) ve eş zamanlı HQ (100 μ M) ve CC (100 μ M) (siyah) varlığında Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt kullanılarak elde edilmiş CV grafikleri.....	24
Şekil 4.11. (a) 100 μ M RC varlığında farklı konsantrasyonlara (60, 80, 100 μ M) sahip CC için elde edilmiş, (b) 100 μ M CC varlığında farklı konsantrasyonlara (60, 80, 100 μ M) sahip RC için elde edilmiş LSV grafikleri.	25
Şekil 4.12. 60 μ M RC içeren 10 mL 0.1 M PB (pH 7.0) çözeltisine 200 mV sabit potansiyelde ve 1000 rpm karıştırma hızında ardı-ardına CC ilavesi ile Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodunun verdiği amperometrik yanıt (a). CC konsantrasyonuna karşı oksidatif akım yoğunluğu grafiği (b).....	26
Şekil 4.13. 60 μ M CC içeren 10 mL 0.1 M PB (pH 7.0) çözeltisine 650 mV sabit potansiyelde ve 1000 rpm karıştırma hızında ardı-ardına RC ilavesi ile Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodunun verdiği amperometrik yanıt. (a). CC konsantrasyonuna karşı oksidatif akım yoğunluğu grafiği (b).....	28
Şekil 4.14. CC ve RC'nin amperometrik tayini için Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodunun (a) zaman kararlılığı; (b) esnekliği; (c) tekrar kullanılabilirliği ve (d) yeniden üretilebilirliğini gösteren grafikler..	29
Şekil 4.15. 0.1 M PB'de (pH 7.0) çözeltisine 650 mV sabit potansiyelde 50 sn'lik düzenli aralıklarla, sırasıyla RC, CC, Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , NO_3^- , SO_4^{-2} , folik asit, p-nitrofenol, fenol, askorbik asit, dopamin ve ürik asitin ilave edilmesiyle elde edilen amperometrik akım-zaman grafiği.	32

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. 100 μ M CC ve 100 μ M RC'nin eş- zamanlı dedeksiyonu üzerine girişim yapan türlerin etkinliğini gösteren tablo.....	31
Çizelge 2. CC ve RC'nin gerçek musluk suyu örneklerinde belirlenmesine ait deneysel sonuçlar.....	32
Çizelge 3. CC ve RC'nin eşzamanlı dedeksiyonu için Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodunun diğer modifiye edilmiş elektrotların karşılaştırılması.....	33

1. ÖZET

Katekol (catechol: CC) ve resorsinol (resorcinol: RC)'ün eş zamanlı dedeksiyonu için, basit bir elektrokimyasal yöntem ile hazırlanan Fe-Cu (Metal Organic Framework/indirgenmiş Graphene Oksit: Fe-CuMOF/rGO) kompozit kağıt elektrotlar kullanılmıştır. Fe-CuMOF kompozitini içeren çözeltide, rGO kağıt elektrot yüzeyinde elektrokimyasal depozisyon işlemi uygulanarak iki yüzölçümü, esnek ve müstakil Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt hazırlanmıştır. Hazırlanan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıdın morfolojik analizinde yüzeyde oluşan denizkestanesi benzeri makroyapıların çok sayıda ve keskin kenarlı nanoçubuklardan oluştuğu belirlenmiştir. Oldukça parçalı ve keskin kenarlı olan nanoyapıların kağıt elektrodun yüzey alanını artırmanın yanı sıra elektrokimyasal aktivitesini de geliştirdiği gözlenmiştir. Hazırlanan kompozit kağıt elektrot katekol ve resorsinol'ün eş zamanlı dedeksiyonunda kullanıldığında, yüzeyde bulunan keskin kenarlı ve çok sayıda nanoçubuklardan dolayı yüksek elektrokatalitik etki sergilediği, geniş bir lineer çalışma aralığı sunduğu ve oldukça düşük tayin limiti sınırlarına ulaşıldığı belirlenmiştir. CC ve RC için doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla 0.1–800 ve 0.1–720 μM , dedeksiyon limiti ise ($S/N=3$ için) sırasıyla 0.016 ve 0.020 μM olarak belirlenmiştir. Müstakil Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodun esnek, dayanıklı ve tekrar tekrar üretilebilir olduğu test edilerek, gerçek numune analizlerinde katekol ve resorsinol'e karşı oldukça duyarlı ve seçici olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen kağıt, metal organik framework, katekol, resorsinol , amperometrik sensör.

1. SUMMARY

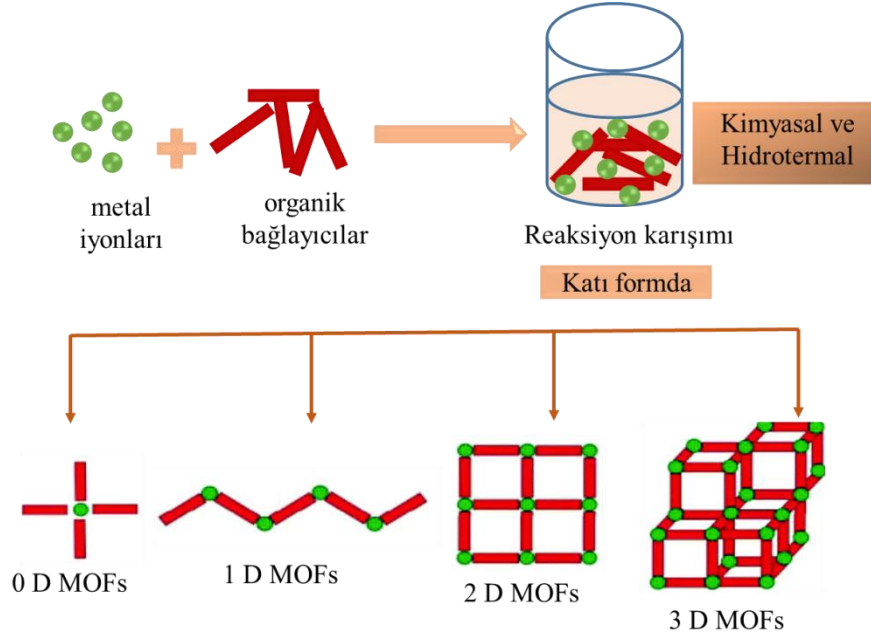
A flexible composite paper Fe-Cu-based metalorganic framework (MOF)/reduced graphene oxide (rGO) (Fe-CuMOF/rGO) electrode was prepared by using a simple electrochemical method for the simultaneous detection of catechol (CC) and resorcinol (RC). Free-standing, flexible and double-sided Fe-CuMOF/rGO composite paper was obtained by applying the electrochemical deposition process on the rGO paper electrode in the solution containing Fe-CuMOF composite. The morphological analysis of Fe-CuMOF/rGO composite paper showed that sea urchin-like structures formed on the rGO electrode surface consist of numerous sharp-edged nanorods of Fe-CuMOF. Flexible Fe-CuMOF/rGO paper electrode exhibited high sensitivity, wide linear range and low detection limit for the simultaneous determination of CC and RC. The linear ranges of concentration for CC and RC were 0.1–800 and 0.1–720 μM , respectively, and the corresponding limits of detection ($S/N=3$) were 0.016 and 0.020 μM . The outstanding performance of this flexible electrode could be attributed to the sharp-edged urchin-like Fe-CuMOF structures which provide an increment of the surface area and the electrochemical activity of the composite paper electrode. Stability tests showed that Fe-CuMOF/rGO composite paper electrode has excellent flexibility, high durability, and good reproducibility. Furthermore, this electrode exhibited high sensitivity and selectivity for the determination of CC and RC in real sample analysis.

Keywords: Graphene paper, metal organic framework, catechol, resorcinol · amperometric sensor

2. GİRİŞ

Resorsinol (RC, 1,2-benzenediol) ve katekol (CC, 1,2-dihidroksi-benzen,) yaygın olarak bir arada bulunan benzer yapı ve özelliklere sahip iki önemli dihidroksibenzen türevleridir. Özellikle farmasötik, boya ve gıda sanayi üretiminde yaygın olarak kullanılan fenolik bileşikler arasında önemli bir yere sahiptirler. Pek çok alanda karşımıza çıkan CC ve RC, ekolojik ortamda yüksek toksisite ve yüksek stabiliteye sahip olduğu için bozunması oldukça zordur. Bu sebepten dolayı toprak ve su gibi doğal çevrelerde geniş ölçüde yayılabilir. İnsan sağlığını ciddi olarak tehdit eden, CC ve RC'nin belirlenmesi için son derece hassas ve basit yöntemler geliştirmek çok önemlidir. Son zamanlarda, spektrofotometri, yüksek performanslı sıvı kromatografi, kapiler elektroforez, quartz kristal mikrobals, akış enjeksiyonlu kemilüminesans, yüzey plazmon rezonans, floresans ve elektrokimyasal teknikler CC'nin tespiti için yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir. Elektrokimyasal teknikler, uygulama kolaylığı, yüksek hassasiyete sahip olmaları, ucuz olmaları ve daha az ekipman gerektirmelerinden dolayı bu yöntemler arasında gittikçe daha fazla dikkat çekmektedirler. Buna karşılık elektrokimyasal yöntemlerin dezavantajları arasında ise analitin iletken olma zorunluluğu sayılabilir.

Yeni ve benzersiz bir gözenekli malzeme türü olarak, metal-organik çerçeveler (Metal Organic Frameworks: MOFs), uzun mesafeli sıralı metal iyonları ve koordinasyon bağlarıyla birbirine bağlanan inorganik/organik ligand dizileridir. Uygun oranlarda metal iyonları ve organik bağlayıcıların varlığında, uygun sıcaklık ve basınçta kimyasal ve hidrotermal reaksiyon koşulları altında MOFs sentezlenebilmektedir. Katı formda hazırlanmış olan MOFs; 0D, 1D, 2D ve 3D yapıda elde edilebilmektedirler (Şekil 2.1). MOFs, çeşitlendirilebilir ve tasarlanabilir yapıları, büyük nanoporizite (5-30 Å) ve yüzey alanları (10.000 m²/g), yüksek esneklik ve dinamizme sahip olmaları ile bilinirler. MOFs ayrıca, uzun sıralı dizilen iskelet içerisinde, düzensiz dağılmış metal iyonları, ligandlar ve/veya fonksiyonel gruplardan dolayı heterojen özellik sergilemektedir. Bu benzersiz özelliklerinden dolayı, MOFs'un enerji depolama, ayırma, dedeksiyon, ilaç dağılımı ve kataliz gibi pek çok alanda kullanımları araştırılmaktadır.



Şekil 2.1. MOFs'un sentez prosedürü ve kuantum boyutlarının temsili gösterimi

Genellikle elektrot olarak kullanılan kağıt benzeri grafen esaslı materyaller, farklı yapısal ve fonksiyonel özelliklere sahip kompozit malzemelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Diğer kağıt benzeri materyaller ile karşılaştırıldıklarında, grafen kağıtların en genel özellikleri oldukça yüksek esnekliğe, yüksek mekanik ve elektronik performansa sahip olmalarıdır. Desteksiz olarak durabilen grafen kağıtlar, büyük elektroaktif yüzey alanı ve daha fazla akım yoğunluğu sağlayan çift taraflı yüzeyleri ile geleneksel elektrotlara göre büyük avantaja sahiptir. Ayrıca bu esnek malzemeler, şekillendirilebilir, kesilebilir ve yuvarlanabilir özelliklere sahip olması nedeniyle birçok uygulamada kullanım kolaylığı sağlar. MOFs ile karbon esaslı (grafen, karbon nanotüpler ve aktif karbon gibi) materyallerin kombinasyonu ile oluşturulan kompozit materyallerin oldukça iyi mekanik, elektronik, termal ve optik özellikler sahip olacağı düşünülmektedir. Özellikle grafenin sahip olduğu kıvrıksık çarşaf şeklindeki yüzeyi ile MOFs'un yapısında bulunan organik ligandlar kolaylıkla etkileşebileceği için, gerek mekanik ve gerekse elektronik açıdan oldukça üstün özelliklere sahip materyallerin hazırlanabileceği öngörülmektedir.

Bu proje kapsamında; farmasötik, boya ve gıda sanayi üretiminde yaygın olarak kullanılan fenolik bileşiklerden olan CC ve RC'nin eş zamanlı olarak su numunelerinde

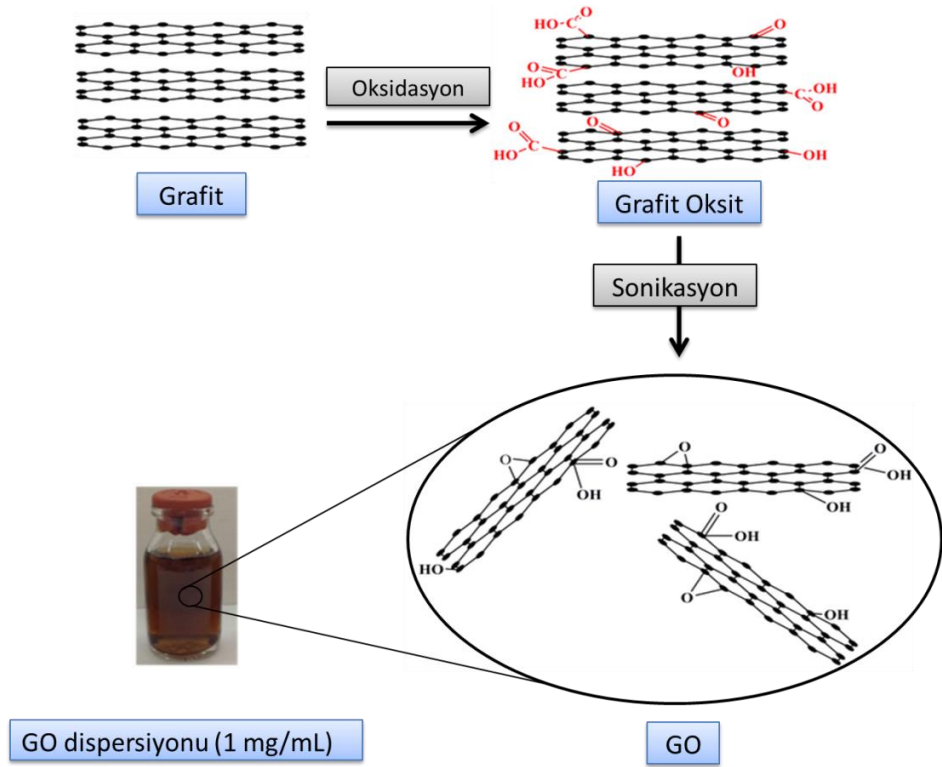
yüksek duyarlılıkla dedesiyonuna imkan sağlayacak, esnek, müstakil, iki yüzlü, dayanıklı ve kararlı kağıt elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Geliştirilmiş elektrokimyasal sensörün destek materyalinin müstakil ve esnek rGO kağıt elektrot olması, bu esnek elektrot yüzeyinin Fe-CuMOFs yapıları ile kaplanarak Fe-CuMOFs/rGO elektrokimyasal sensörünün elde edilmesi ve bu elektrokimyasal sensörün CC ve RC için eş zamanlı olarak elektrokatalitik aktivitelerinin araştırılması gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Grafen Oksit Sentezi

GO'yu hazırlamak için modifiye Hummer's metodu kullanılmıştır (Hummers and Offeman 1958). Tipik olarak, 3 g grafit tozu (Alfa Aesar), 2,5 g $K_2S_2O_8$ ve 2,5 g P_2O_5 içeren 12 mL derişik H_2SO_4 çözeltisine eklenmiş ve çözeltinin sıcaklığı 5 saat boyunca $80^\circ C$ 'de sabit tutulmuştur. Daha sonra çözelti, sıcaklığı hemen hemen oda sıcaklığına düşünceye kadar soğutulmuş ve 500 mL Milli-Q ultra-saf su (iletkenlik: $5,5 \mu S m^{-1}$) ile seyreltilmiştir. Karışım 0,2 μm nylon66 membran (Supelco) ile filtrelendikten sonra artık kimyasalları uzaklaştırmak için yıkanmıştır. Elde edilen ürün kurutulmuş ve böylece ilk oksitlenmiş grafit elde edilmiştir.

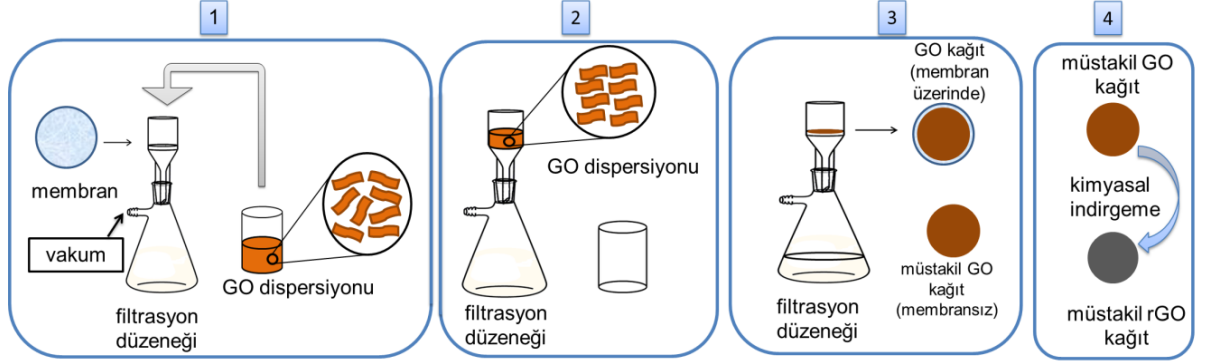
İlk oksitlenmiş grafit, karıştırma ve soğutma koşulları altında 15 g $KMnO_4$ 'ün aşamalı olarak eklenmesiyle $0^\circ C$ 'de 12 mL derişik H_2SO_4 ile tekrar okside edilmiştir. Karışımın sıcaklığı 3 saat $35^\circ C$ 'de sabitlenmiş ve 250 mL ultra-saf su ile buz banyosunda aşamalı olarak seyreltilmiştir. Karışım ultra-saf su ile tekrar seyreltilmiş ve daha sonra üzerine 20 mL H_2O_2 eklenmiştir. Karışım 15 dakika bekletildiğinde rengi parlak sarıya dönmüştür. Karışım filtrelenmiş ve 1:10 sulu HCl çözeltisi ve ultra-saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün atmosfer koşullarında kurutulduktan sonra ürün, içerdiği metal safsızlıkları gidermek için 3 hafta diyaliz edildi. Böylece ikinci oksidasyon işlemi tamamlanmış ve grafit oksit hazırlanmış oldu (Şekil 3.1). 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.



Şekil 3.1. Hummers yöntemi ile GO sentezinin temsili gösterimi.

3.2. rGO Kağıt Elektrotların Hazırlanması

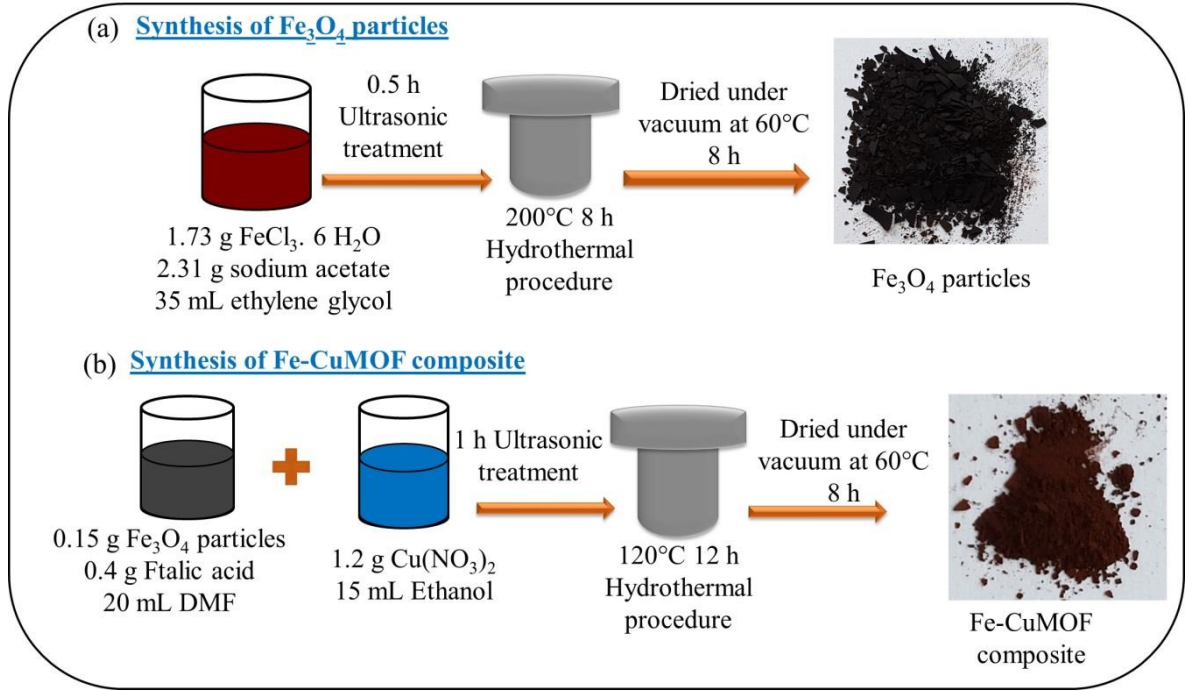
İlk olarak GO kağıt hazırlanmıştır. Bunun için 40 mL GO dispersiyonu vakum filtrasyon yöntemi ile naylon 66 membran kullanılarak süzülmüştür. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra GO kağıt membran üzerinden soyularak ayrılmış ve böylece GO kağıt hazırlanmıştır. Hazırlanan kağıt elektrot, bir gece boyunca kurutulduktan sonra %57'lik HI çözeltisi içeren bir beher içerisine alınarak bir saat oda sıcaklığında karanlık ortamda bekletilmiş ve böylece GO kağıdın kimyasal olarak indirgenmesi ile rGO kağıt elde edilmiştir. İndirgeme işleminden sonra rGO kağıt elektrot önce saf su, daha sonra etil alkol ile yıkanmıştır. Kağıt elektrotun içerisine difüze olan HI çözeltisini uzaklaştırmak için kağıt elektrot, etil alkol içerisine alınarak 1 saat sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonikasyon işleminden sonra rGO kağıt elektrot, bir gece oda sıcaklığında bekletilerek kuruması sağlanmıştır (Şekil 3.2). Bu şekilde hazırlanan rGO kağıt elektrotların yüksek iletkenliğe ve esnekliğe sahip olduğu belirlenmiştir.



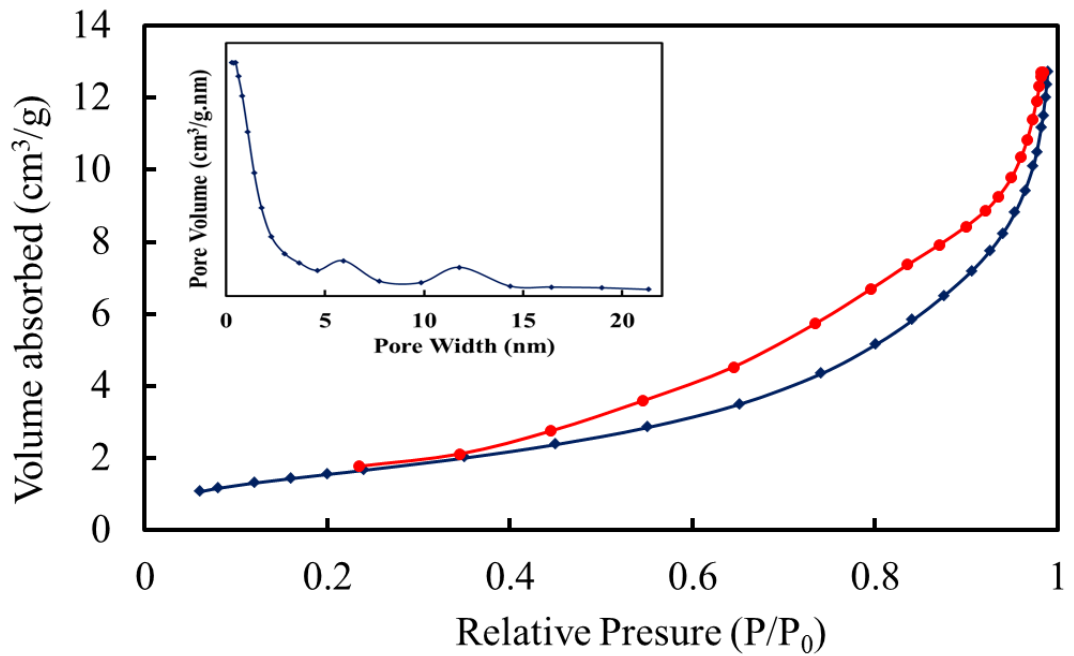
Şekil 3.2. rGO kağıt elektrotların hazırlanması ile ilgili temsili gösterim.

3.3. Fe-CuMOF Kompozit Sentezi

1.73 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 2.31 g sodyum asetat, 35 mL etilen glikol (EG) içinde 5 saat boyunca karıştırılarak çözülmüştür. Karışım daha sonra Teflon kaplı bir otoklava aktarılarak 200°C 'de 8 saat ısıtılmıştır. Daha sonra sistem, oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. Santrifüj sonrası elde edilen ürün, safsızlıkları gidermek için birkaç kez etanol ve suyla yıkanmıştır. Ürün, 60°C 'de 8 saat boyunca kurutulmuş ve böylece Fe_3O_4 nanoparçacıkları elde edilmiştir. İkinci olarak, 0.15 g Fe_3O_4 nanoparçacıkları, 0.4g 5-amino-izoftalik asit içeren 20 mL dimetilformamid (DMF) içerisine ilave edilmiştir. 10 dakika boyunca karıştırma işleminden sonra, karışıma 15 mL etanol içinde hazırlanmış 1.2g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ eklenmiştir. Bu karışım daha sonra 120°C 'de 12 saat süreyle ısıtmak için Teflon kaplı otoklava aktarılmıştır. Elde edilen ürün birkaç kez etanol-su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu işlem sonrası Fe-CuMOF kompozit elde edilmiştir (Shi *et al.* 2018). Fe_3O_4 partiküllerinin ve Fe-CuMOF kompozitin sentezine ait temsili gösterim Şekil 3.3'de sunulmuştur. Şekil 3.4, Fe-CuMOF kompozitinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini ve gözenek büyüklüğü dağılımlarını göstermektedir. Fe-CuMOF kompozit yapısının mesoporöz olduğu tespit edilmiştir. Gözenek ebadı dağılım eğrilerine dayanarak, yapının 5.5 nm ve 12 nm mezopöz dağılımlı olduğu gözlenmiştir. BET yüzey alanı ve gözenek hacmi $31,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'dir.



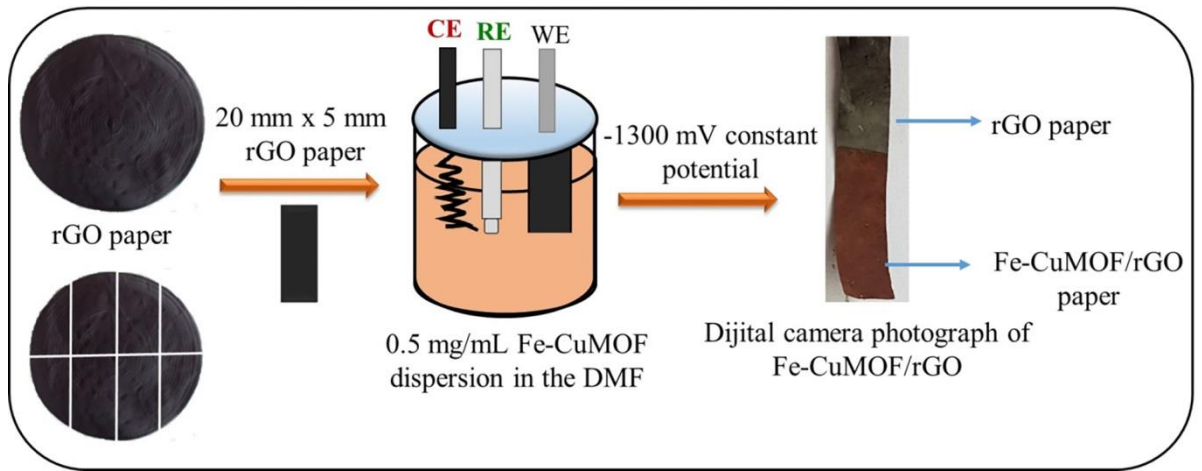
Şekil 3.3. (a) Fe_3O_4 partiküllerinin (b) Fe-CuMOF kompozitinin sentezine ait temsili gösterim.



Şekil 3.4. Fe-CuMOF kompozitinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (iç şekil) gözenek çapı dağılım profili.

3.4. Fe-CuMOF/rGO Kompozit Kağıdın Hazırlanması

Fe-CuMOF tozu, DMF içindeki 0.1 M NaNO₃ çözeltisine eklenerek sonike edilmiş ve 2.0 mM Fe-CuMOF süspansiyonu elde edilmiştir. Fe-CuMOF'un rGO kağıt yüzeyine elektrodpozisyonu, 2.0 mM Fe-CuMOF süspansiyonunda -1300 mV'de sabit potansiyel elektrolizle gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Elde edilen elektrot Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt olarak isimlendirilmiştir. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodun elektroaktif yüzey alanı, 10.0mM K₃Fe(CN)₆ ve 0.1M KCl içeren bir çözeltide, tek elektron geri dönüşümlü Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redoks sisteminde döngüsel voltametri çalışmaları gerçekleştirilerek belirlenmiştir.



Şekil 3.5. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodun hazırlanmasına ait temsili gösterim

3.5. Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrotunun karakterizasyonu:

Hazırlanan Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrotun karakterizasyonu ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi için aşağıdaki teknikler kullanılmıştır

i. Elektronik iletkenlik ölçümü ve elektrokimyasal performans tespiti:

Grafen esaslı kağıt elektrotların iletkenliklerinin iyileştirilmesi üzerine literatürde çok farklı çalışmalar yapılmaktadır. İletkenliği artırmak için tavlama, indirgeme ve grafen elektrota iletkenliği artırıcı materyal katkılama gibi işlemler kullanılmaktadır. Bu proje çalışmasında, hem rGO hem de Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrotların gerek elektronik iletkenliklerinin ölçülmesi, gerekse 1,0 mM K₃Fe(CN)₆ ve 0,1 M KNO₃ içeren çözelti ortamında dönüşümlü voltametri ve empedans spektroskopisi uygulamaları yapılarak hazırlanan kompozit kağıt elektrotların ne ölçüde elektronik iletkenliğe sahip

oldukları belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ve empedans teknikleri araştırma GAMRY 600+ marka potansiyostat sistemleri ile yapılmıştır.

ii. Morfolojik incelemeler:

Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrotun yapısında bulunan grafen ve Fe-CuMOFs nanoyapılarının morfolojik karakterizasyonları ZEISS SIGMA 300 marka FESEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Özellikle Fe-CuMOFs nanoyapısının boyutlarının belirlenmesi, rGO elektrot yüzeyinin Fe-CuMOFs ile kaplanıp kaplanmadığının belirlenmesi ve ayrıca rGO yüzeyinin karakteristik kıvrımlı yapısı FESEM tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca rGO kağıt elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak hazırlanacak olan Fe-CuMOFs boyutları ve yüzeydeki dağılımları da FESEM tekniği ile araştırılmıştır. EDS tekniği ile özellikle rGO ve Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıtların yapılarında bulunan Fe, Cu, C ve O gibi elementlerin varlığı belirlenmiştir.

iii. Yüzeyin kimyasal ve kristal yapı analizi:

Hazırlanmış olan Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrotların kimyasal ve kristal yapılarının anlaşılması amacıyla yansımaya dayalı FT-IR spektroskopisi (Perkin Elmar), Raman spektroskopisi (WITech alpha 300R) ve XRD (RigakuTTR III) teknikleri kullanılmıştır. Özellikle kompozit kağıtların yapılarında bulunan Fe-CuMOFs'un kristal yapılarının ve hangi kristal formlara sahip olduğunun belirlenmesi için XRD spektrumları önem arz etmektedir. Sade rGO ve Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrotların kristal yapılarının belirlenmesi ve kompozit hazırlandıktan sonra kristal yapıların nasıl değiştiğinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi XRD tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kompozit kağıt yapısındaki Fe-CuMOFs'un miktarlarına bağlı olarak XRD piklerinin gerek şiddetlerinde, gerekse kırılma açısı değerlerindeki değişim belirlenmiştir.

iv. Kimyasal yapı analizi:

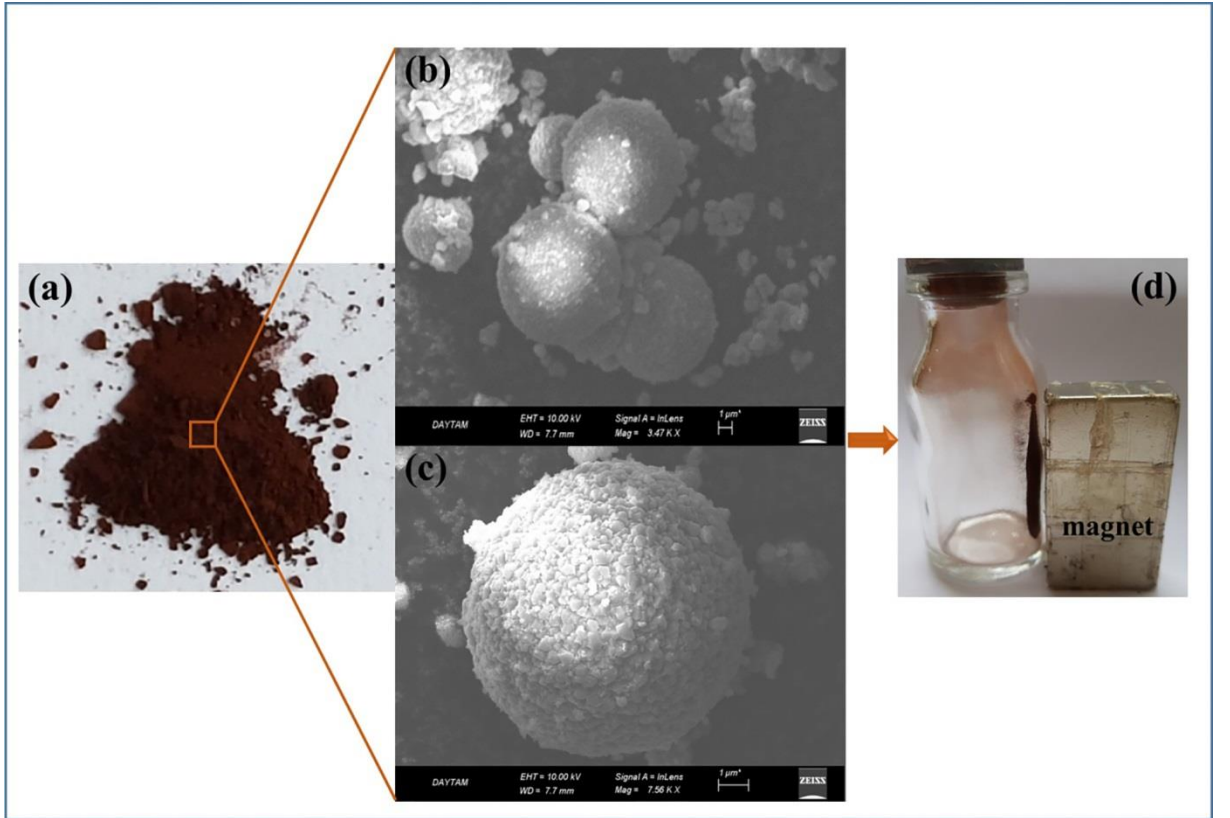
Hazırlanan rGO ve Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrotların kimyasal yapıları, kompozit elektrotlarda bulunan elementlerin ağırlık yüzdeleri, yapıda bulunan elementlerin kimyasal çevreleri ve fonksiyonel bağlanma bölgelerinin karakterizasyonu Spect-Flex marka XPS spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir.

3.6. Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrotların, fenolik bileşiklerin elektrokatalitik dedeksiyonunda kullanımı

Hazırlanmış olan Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrot, CC ve RC gibi fenolik bileşiklerin elektrokatalitik dedeksiyonunda kullanılmıştır. Elektrotun katalitik performansı hem CC hem de RC içeren çözeltide CV ve DSV teknikleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Elektrokatalitik dedeksiyon için analit çözeltisinin pH değeri ve Fe-CuMOFs yapısının rGO yüzeyindeki kalınlığı gibi performans parametreleri optimize edilmiştir. Optimum koşullar belirlendikten sonra amperometrik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrotun CC ve RC için dedeksiyon limiti, lineer çalışma aralığı ve duyarlılık gibi parametreler belirlenmiştir. Hazırlanan Fe-CuMOFs/rGO kompozit kağıt elektrotun validasyon parametreleri değerlendirilip, farklı maddelerin CC ve RC'ye girişim etkileri amperometrik yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Gerçek su numunesi örneklerinde CC ve RC tayini gerçekleştirilmiş, hazırlanan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotun in-vivo uygulamalarda da kullanılabilir olup olmadığı test edilmiştir. Son olarak elde edilen veriler literatürde önceden yapılmış çalışmalar ile kıyaslanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

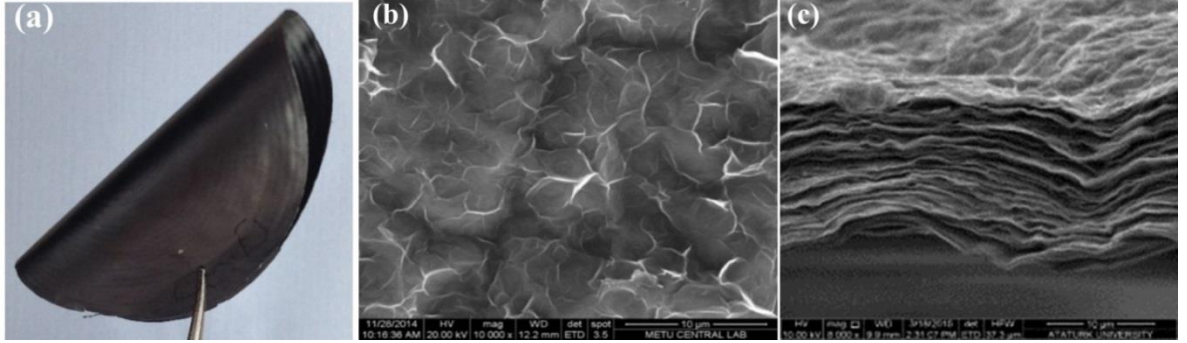
Basit ve çevre dostu bir hidrotermal yöntem kullanılarak Fe-CuMOF kompoziti hazırlanmıştır. Koyu kahverengi renkli Fe-CuMOF kompozitinin dijital kamera fotoğrafı, Şekil 4.1.a'da gösterilmiştir. Kompozitin FESEM görüntüsünde, Fe-CuMOF'un oldukça kompakt bir küresel yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.1.b). Şekil 4.1.c'deki FESEM görüntüsü incelendiğinde, küresel Fe-CuMOF kompozit parçacıklarının yüzeyinin oldukça pürüzlü olduğunu gözlenmiştir. Fe-CuMOF kompoziti, Şekil 4.1.d'de gösterildiği gibi, manyetit (Fe_3O_4) nanoparçacıklarından oluşan iyi bir manyetik özelliğe sahiptir.



Şekil 4.1. (a) Sentezlenen Fe-CuMOF kompozitinin fotoğrafı. Fe-CuMOF kompozitinin (b) düşük ve (c) yüksek büyütme FESEM görüntüsü. (d) Fe-CuMOF kompozitinin manyetik özelliğini gösteren fotoğrafı.

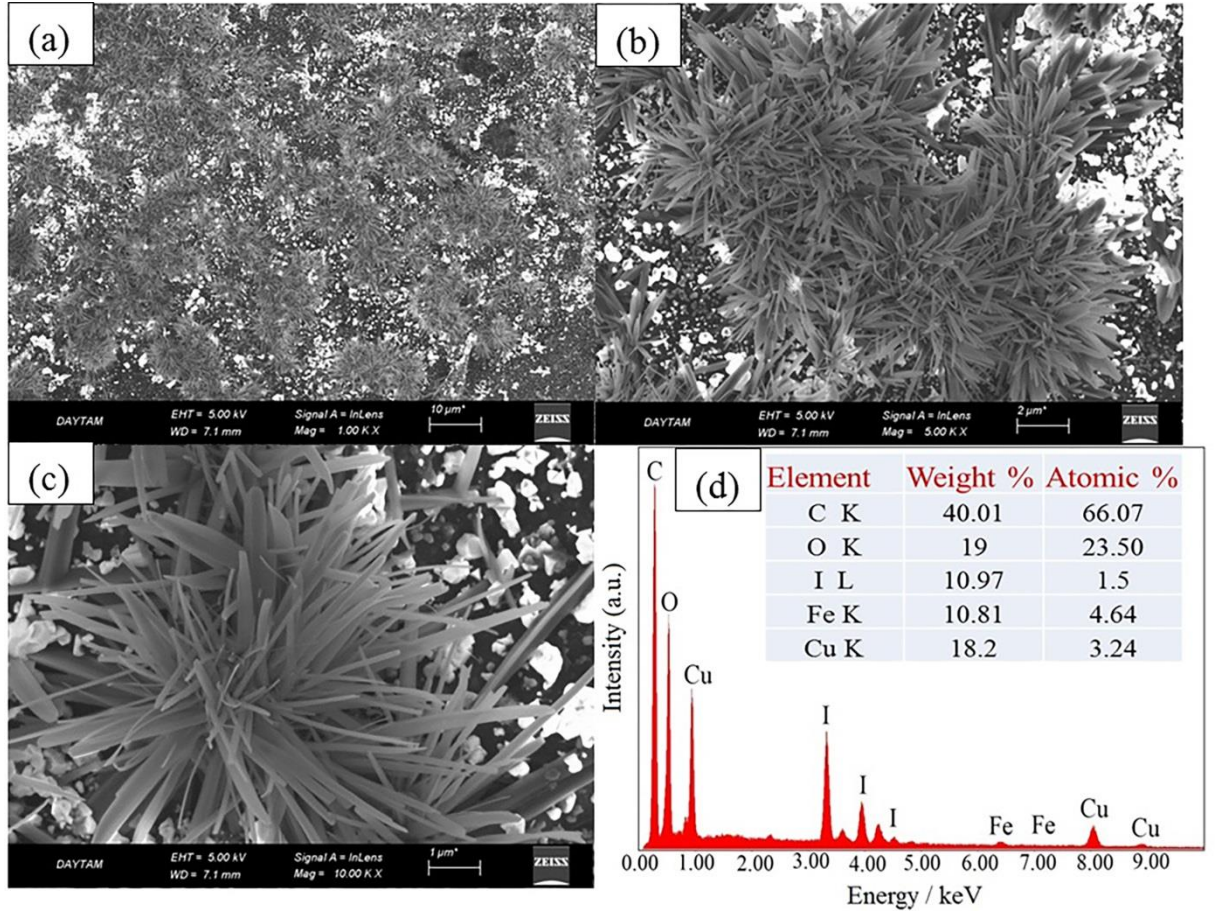
Şekil 4.2.a'daki rGO kağıdının dijital kamera fotoğrafı, rGO kağıdının oldukça esnek ve dayanıklı bir özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.2.b'de grafenin metalik gri renkli yüzeyinin karakteristik buruşuk yapısı görülmektedir. rGO kağıdı, vakum

filtrasyon yöntemi ile hazırlandığından dolayı yan kesit FESEM görüntüsünde (Şekil 4.2.c) katmanlı bir yapı sergilemiştir.



Şekil 4.2. rGO kağıdın; (a) fotoğrafı. (b) yüzeyine, (c) yan kesitine ait FESEM görüntüsü elektrodpozisyon işlemi sonrası elde edilen Fe-CuMOF/rGO kağıdına ait FESEM görüntüleri

Elektrodpozisyon işlemi sonrası elde edilen Fe-CuMOF/rGO kağıdına ait FESEM görüntüleri Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Pürüzlü küre şeklinde olan Fe-CuMOF yapısının elektrokimyasal işlem sırasında, potansiyel etkisi altında aktif bölgelerinden parçalanarak denizkestanesi benzeri yapılara dönüştüğü belirlenmiştir. Yüzeyde oluşan denizkestanesi benzeri yapıların çok sayıda ve keskin kenarlı nanoçubuklardan oluştuğu gösterilmiştir. Oldukça parçalı ve keskin kenarlı olan nanoyapıların elektrodun yüzey alanını artırmanın yanında elektrokimyasal aktivitesini de artıracığı rapor edilmiştir (Topçu *et al.* 2018).



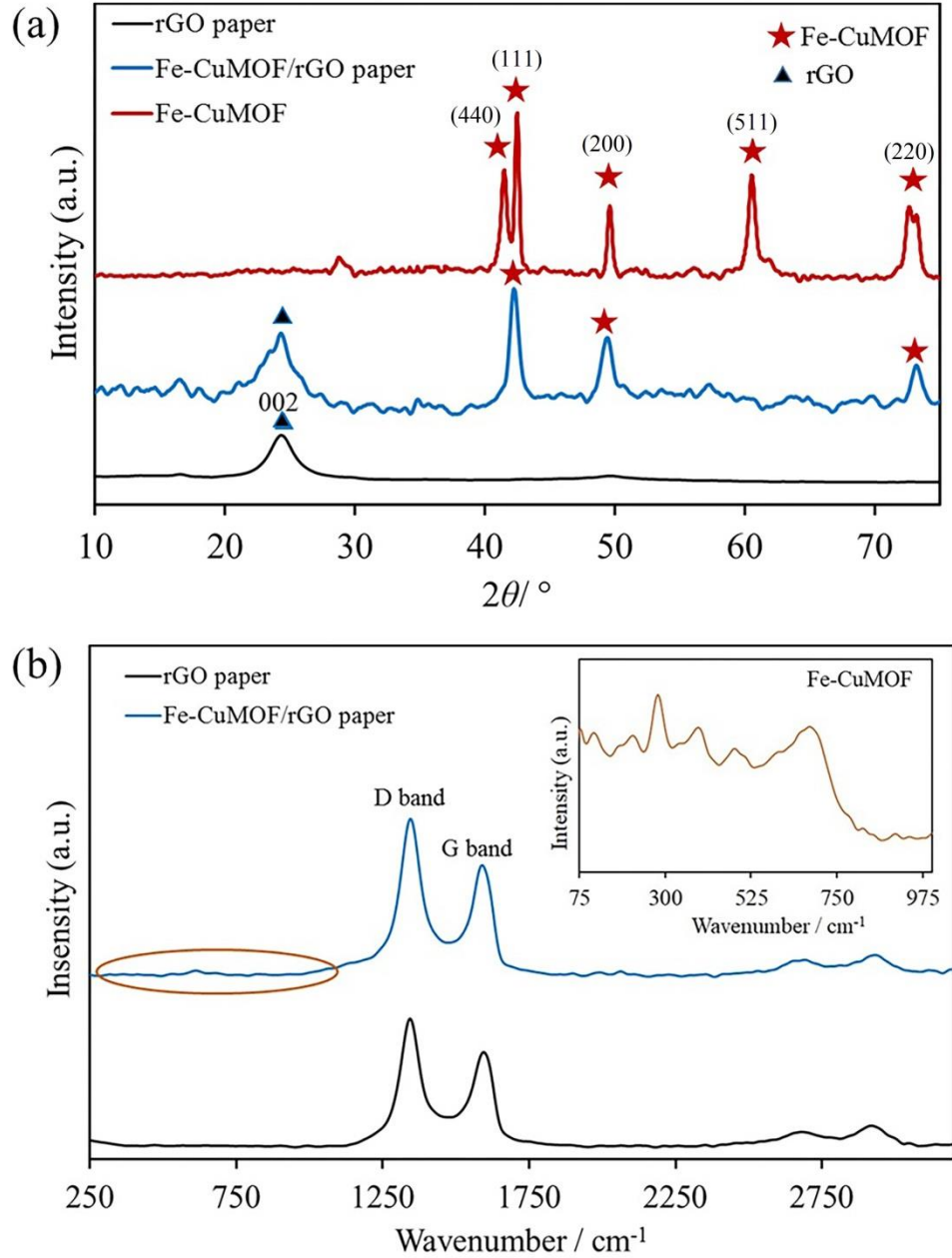
Şekil 4.3. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıdın (a), (b) ve (c) farklı büyütme ölçeklerindeki FESEM görüntüleri (d) EDS spektrumu.

Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıda ait EDS spektrumu Şekil 4.3.d’de sunulmuş ve kompozit yapıda bulunan elementlere ait % atomik ve % ağırlık değerleri iç şekil olarak gösterilmiştir. Böylece kompozit yapının C, O, Fe, Cu ve I elementlerinden oluştuğu EDS spektrumu ile desteklenmiştir. Kompozit yapıda bulunan I elementi, GO’nun rGO’ya kimyasal indirgenmesi işleminde kullanılan HI çözeltiden kaynaklanmaktadır.

XRD tekniği kristal yapı analizinde en yaygın kullanılan spektroskopik yöntemlerden birisidir. Şekil 4.4.a’da Fe-CuMOF kompozit yapıya, rGO kağıda ve Fe-CuMOF kompozit kağıda ait XRD spektrumları gösterilmiştir. Fe-CuMOF kompozitine ait XRD spektrumu incelendiğinde JCPDS: 99-0073 kart numarasına sahip (220), (311), (400), (411) ve (440) kırınım piklerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. rGO kağıda ait spektrumda sadece (002) kırınım pikinin oluştuğu belirlenmiştir (JCPDS card no 4-0783). Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıda ait XRD spektrumunda ise hem rGO hem de Fe-CuMOF

yapısına ait olan kırınım piklerinin oluşması, kompozit yapının başarılı bir şekilde hazırlandığını desteklemektedir.

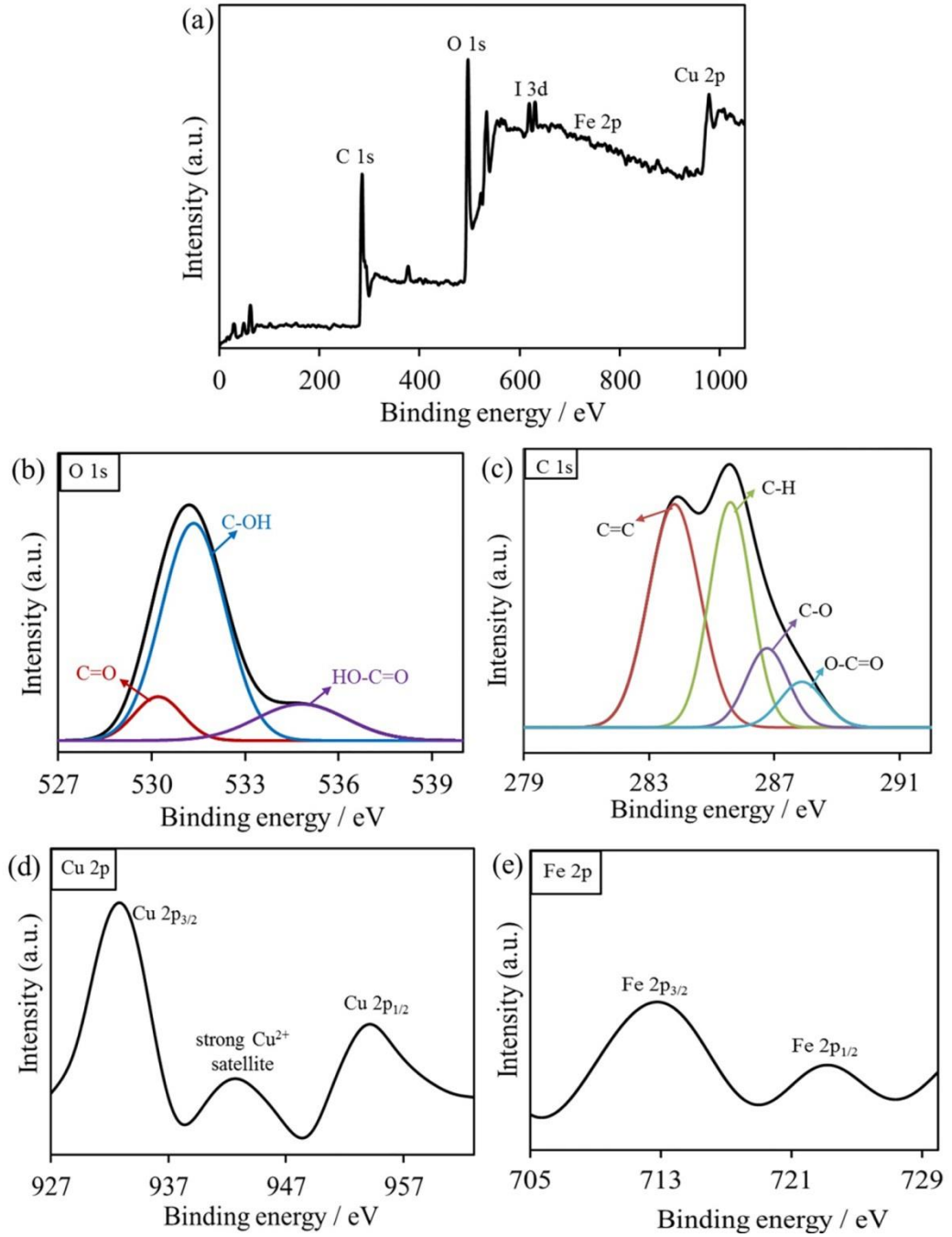
Hazırlanan rGO kağıdı, Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıdı ve Fe-CuMOF kompozit tozunun mikro yapısını belirlemek için Raman spektrumu alınmıştır (Şekil 4.4.b).



Şekil 4.4. (a) rGO kağıdın Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıdının ve Fe-CuMOF kompozit tozunun XRD desenleri. (b) rGO kağıdı, Fe-CuMOF / rGO kompozit kağıdı ve (iç şekil) Fe-CuMOF kompozit tozunun Raman spektrumu.

Grafen yapısına ait Raman spektrumu incelendiğinde, grafen yapısını oluşturan karbon halkasının düzenli gerilme titreşimlerine karşılık gelen G bandı (1650 cm^{-1}) ve grafen yüzeyindeki boşluklar ve düzensizliklerden kaynaklanan D bandı (1345 cm^{-1}) karşımıza çıkmaktadır (Kim *et al.* 2019). Şekil 4.4.b'deki rGO ve Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıda ait Raman spektrumları incelendiğinde, her ikisinde de grafen yapısına ait D ve G bantlarının olduğu gözlenmiştir. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıtta D ve G bantlarına ilave olarak yaklaşık $100\text{ ile }1000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ilave titreşim piklerinin olduğu belirlenmiş ve iç şekil olarak sunulmuştur. Buna ilave olarak grafen esaslı materyallerde I_D/I_G oranı yüzey kusur yapısı hakkında bilgi vermektedir (Boonkaew *et al.* 2019). rGO ve Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıda ait I_D/I_G oranları sırasıyla 2.4 ve 1.8 olarak belirlenmiştir. rGO kağıt yüzeyinde bulunan kusurlu yapılar, elektrodpozisyon işlemi sonucu Fe-CuMOF kompozit yapısı ile modifiye edilmiş ve bunun sonucu olarak da I_D/I_G oranı azalmıştır. Elde edilen sonuçlar, Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıdın başarılı bir şekilde hazırlandığını desteklemiştir.

Hazırlanan numunelerin kimyasal yapılarını analiz etmek için XPS kullanılmıştır. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıdın genel XPS spektrumu (Şekil 4.5.a), O (% 22), C (% 64), Cu (% 3.5) ve Fe (% 4.4) elementlerinin varlığını göstermiştir. Fe-CuMOF/rGO'nun O1s pikine ait ayrıntılı XPS spektrumu (Şekil 4.5.b) incelendiğinde, C=O, C-OH ve HO-C=O bağları; C1s pikine ait ayrıntılı XPS spektrumunda (Şekil 4.5.c) ise C=C, CH, CO ve OC=O bağları karşımıza çıkmaktadır. Fe ve Cu elementlerine ait ayrıntılı XPS spektrumunda, Cu $2p_{3/2}$ ve Cu $2p_{1/2}$ bağlanma enerjilerine karşılık gelen sırasıyla 932 ve 950 eV (Şekil 3.5.d) değerlerinde ve Fe $2p_{3/2}$ ve Fe $2p_{1/2}$ bağlanma enerjilerine karşılık gelen sırasıyla 713 ve 723 eV değerlerinde (Şekil 4.5.e), yapıdaki Fe ve Cu varlığını kanıtlayan piklerin olduğu belirlenmiştir. XPS sonuçları değerlendirildiğinde Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıdın başarılı bir şekilde hazırlandığı tespit edilmiştir.

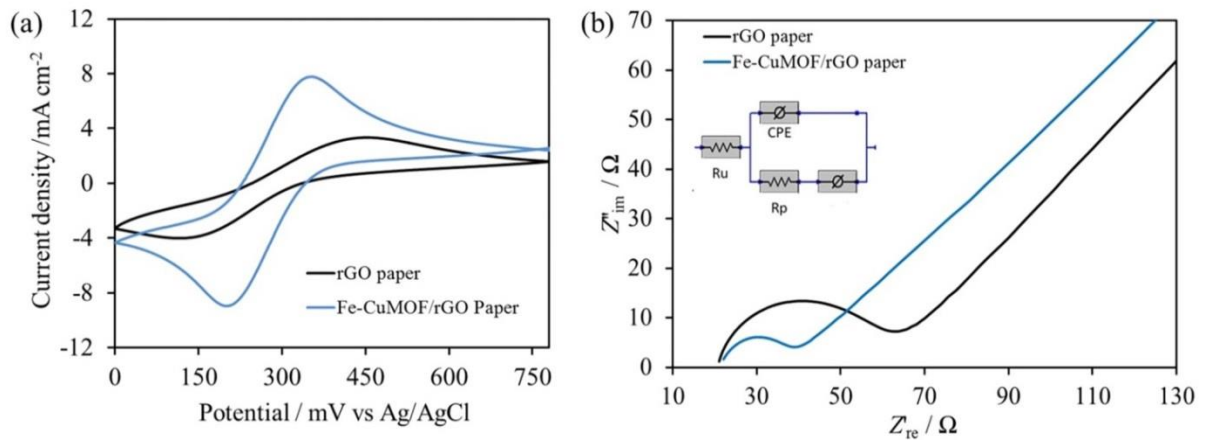


Şekil 4.5. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıdın (a) genel, (b) O1s, (c) C1s, (d) Cu2p ve (e) Fe2p ayrıntılı XPS spektrumu

rGO kağıdı ve Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıdın elektrokimyasal performansı (Şekil 4.6.a), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çifti içeren elektrokimyasal çözeltisinde dönüşümlü voltametri (CV) kullanılarak karşılaştırılmıştır. rGO ve Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıtların ΔE_p değerleri sırasıyla 300 ve 90 mV olarak belirlenmiştir. Şekil 4.6.a'da, Fe-CuMOF/rGO

kompozit kağıdın pik akım yoğunluğu, rGO kağıdından yaklaşık 4 kat daha yüksektir. Bu sonuçlar Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıdın oldukça yüksek bir elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir.

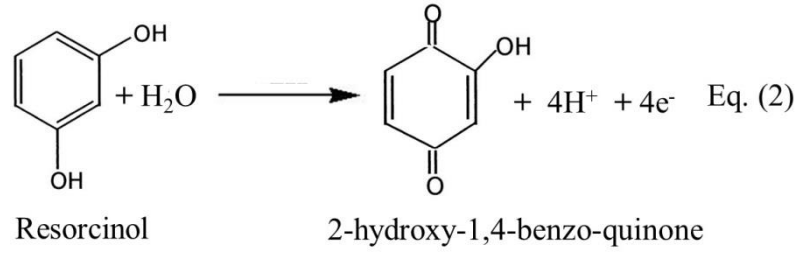
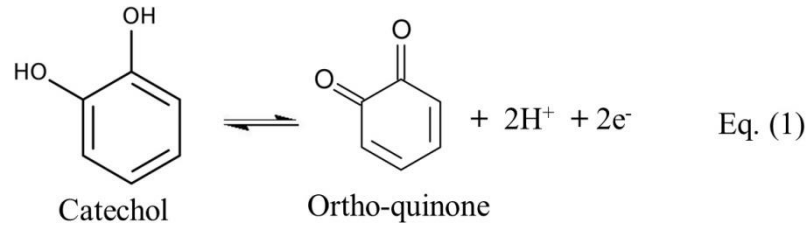
Elektrokimyasal çalışmalarda, elektrot-çözelti ara yüzündeki elektron transfer mekanizmasını belirlemek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmaktadır. rGO kağıt ve Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt için elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.6.b'de gösterilmiştir. Nyquist eğrileri, elektrik devresine (Şekil 4.6.b iç şekil) göre fit edilmiş ve ara yüzdeki elektron transfer dirençleri (R_p) belirlenmiştir. R_p değeri ne kadar küçük olursa, elektron transferi o kadar kolay olur. rGO ve Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıtların R_p değerleri sırasıyla 38 ve 18 Ω olarak hesaplanmıştır. Böylece, Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt üzerinden elektron transferinin rGO kağıda kıyasla daha kolay olacağı sonucuna varılmıştır. Nyquist eğrilerinin, Z' reksenini kesme noktası çözelti direnci (R_u) ile ilişkilidir (Song *et al.* 2015). Aynı elektrokimyasal çözelti kullanıldığından, her iki kağıt elektrotun R_u değerlerinin çok yakın olduğu bulunmuştur.



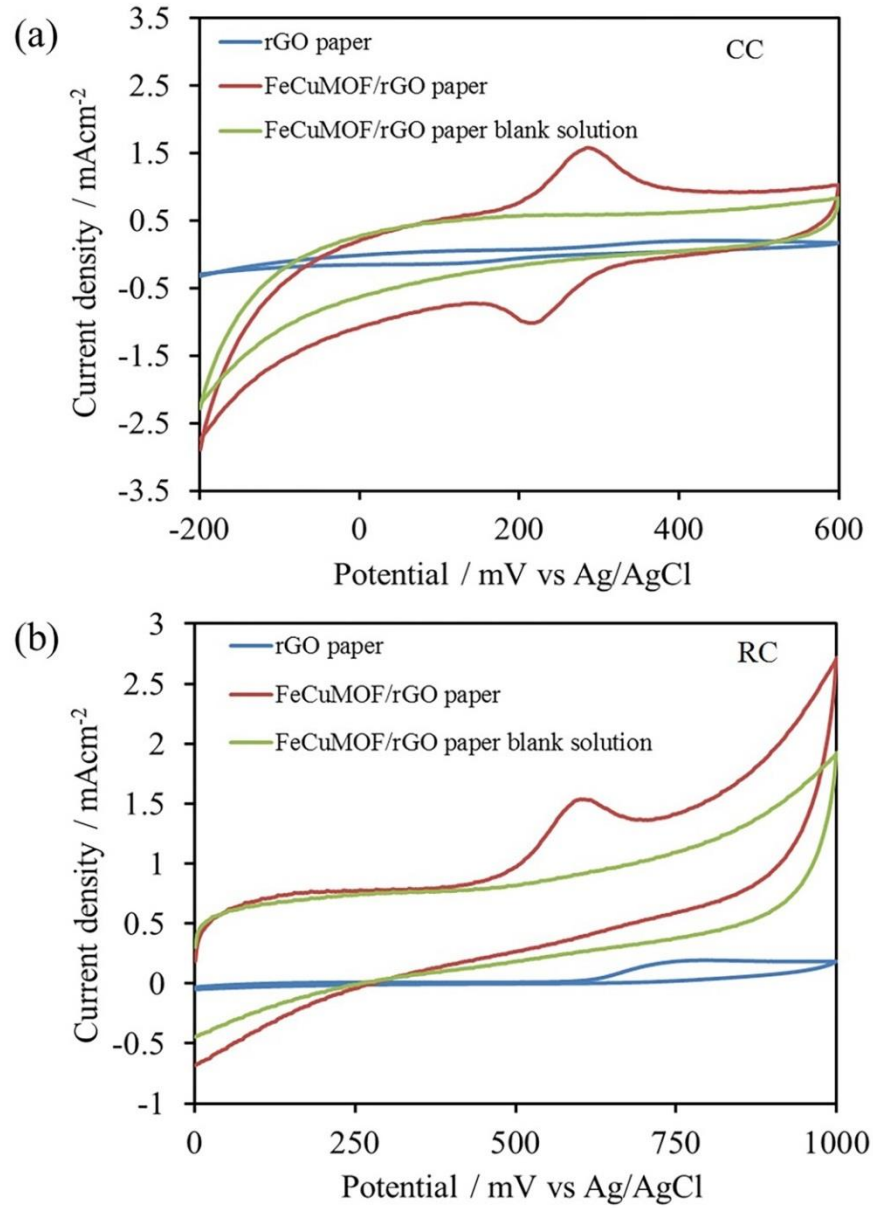
Şekil 4.6. rGO ve Fe-CuMOF / rGO kompozit kağıt elektrotlara ait (a) CV eğrileri (b) 10 mM $K_3Fe(CN)_6$, 10 mM $K_4Fe(CN)_6$ ve 0.1 M KNO_3 içeren çözeltideki Nyquist grafikleri ve (iç şekil) eşdeğer devre modeli. Frekans aralığı: 0.1–105 Hz.

CC ve RC'nin Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot üzerindeki elektrokatalitik performansı CV tekniği kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.7). rGO kağıt elektrotunda, 210 ve 290 mV potansiyel değerlerinde CC'nin elektrokimyasal redoksuna karşılık gelen iki iyi tanımlanmış pik gözlenmiştir (Şekil 4.7.a). CC'nin elektrokimyasal redoks reaksiyonu Eşitlik (1)'de verilmiştir (Song *et al.* 2015). rGO kağıt ve Fe-CuMOF/rGO

kompozit kağıt elektrot üzerindeki CC'nin redoksuna ait akım yoğunlukları ve ΔE_p değerleri sırasıyla 0.2 ve 1.5 mA cm⁻²; 300 ve 80 mV olarak belirlenmiştir. rGO kağıdı ile karşılaştırıldığında, Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotun CC için daha yüksek akım yoğunluğuna ve daha düşük ΔE_p değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, hazırlanan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotun CC'nin elektrokimyasal tespiti için daha iyi bir elektrokatalitik performans sergilediğini göstermiştir.



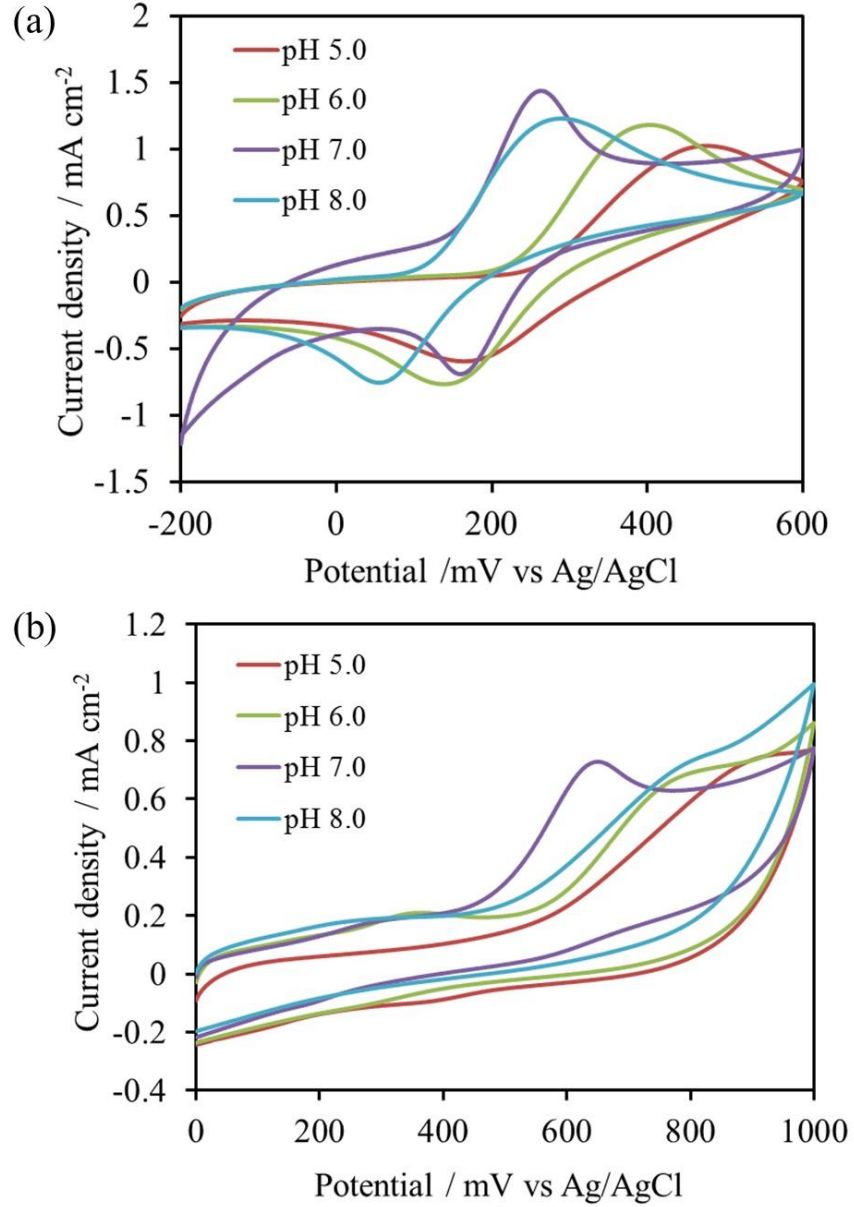
Benzer çalışma RC'nin elektrokimyasal oksidasyonu için de yapılmış ve RC'nin elektrokimyasal oksidasyonuna karşılık gelen pik, rGO kağıt elektrot yüzeyinde 750 mV'de gözlenmiştir (Şekil 4.7.b). RC'nin elektrokimyasal reaksiyonu Eşitlik (2)'de verilmiştir (Tigari *et al.* 2019).



Şekil 4.7. (a) rGO (mavi) ve Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotun 100 μ M CC içeren (kırmızı) ve içermeyen (yeşil) 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki (pH 7.0) (b) rGO (mavi) ve Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotun 100 μ M RC içeren (kırmızı) ve içermeyen (yeşil) 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki (pH 7.0) CV eğrileri. Tarama hızı: 50 mV s⁻¹.

RC'nin oksidasyonu için Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot yüzeyinde elde edilen pik akım yoğunluğunun rGO kağıt elektrotuna kıyasla 10 kat daha fazla olduğu ve oksidasyon potansiyelinin 150 mV daha düşük potansiyel değerine kaydığı gözlenmiştir. Sonuçlar, Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot yüzeyindeki çok sayıda keskin kenarlı

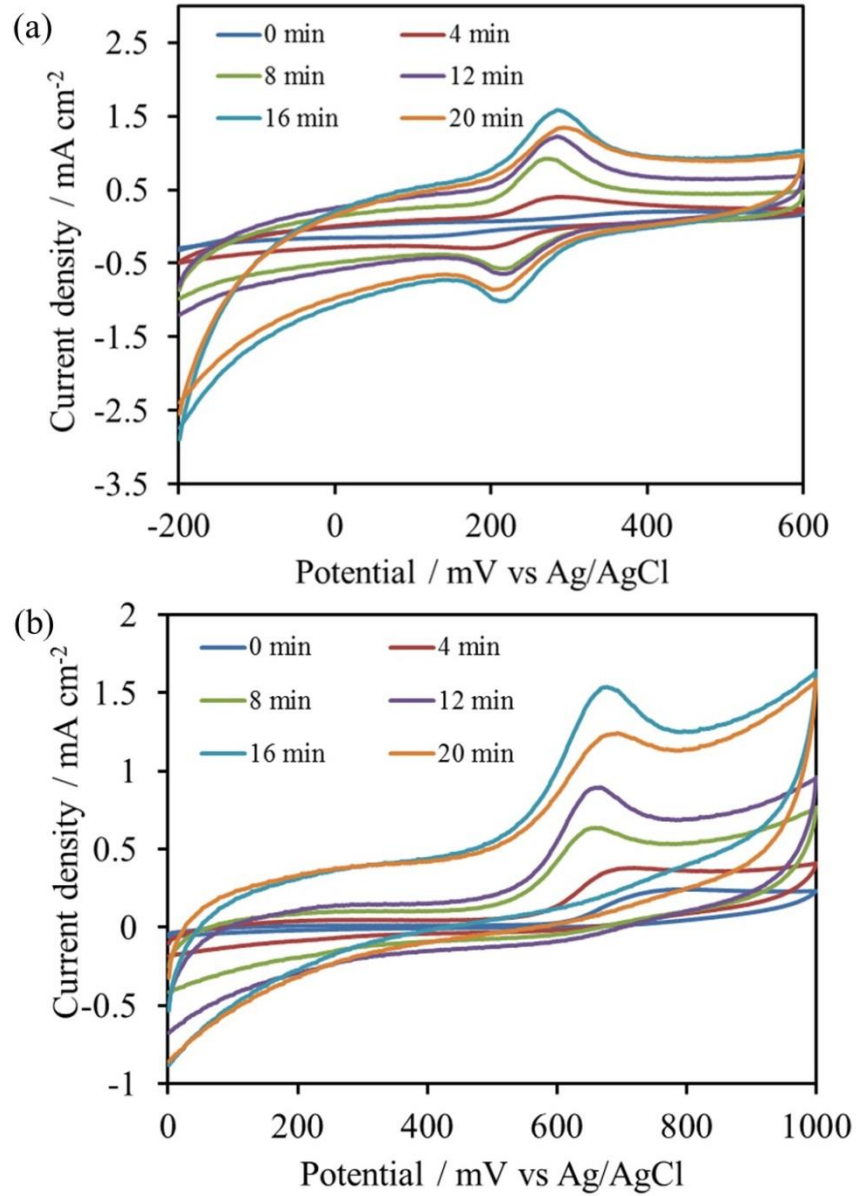
nanoyapının, CC ve RC'nin tayini için elektrotun elektrokatalitik performansını artırdığını göstermiştir.



Şekil 4.8. (a) 100 μM CC ve (b) 100 μM RC içeren farklı pH değerlerinde hazırlanan 0.1 PBS’de Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot için elde edilmiş CV grafikleri. Tarama hızı: 50 mVs⁻¹.

Elektrokatalitik çalışmalarda analit çözeltisinin pH değeri ve yüzeyde hazırlanan film kalınlığının oldukça büyük etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Dağcı *et al.* 2016). Bu kapsamda hem CC hemde RC için farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltilerde Fe-

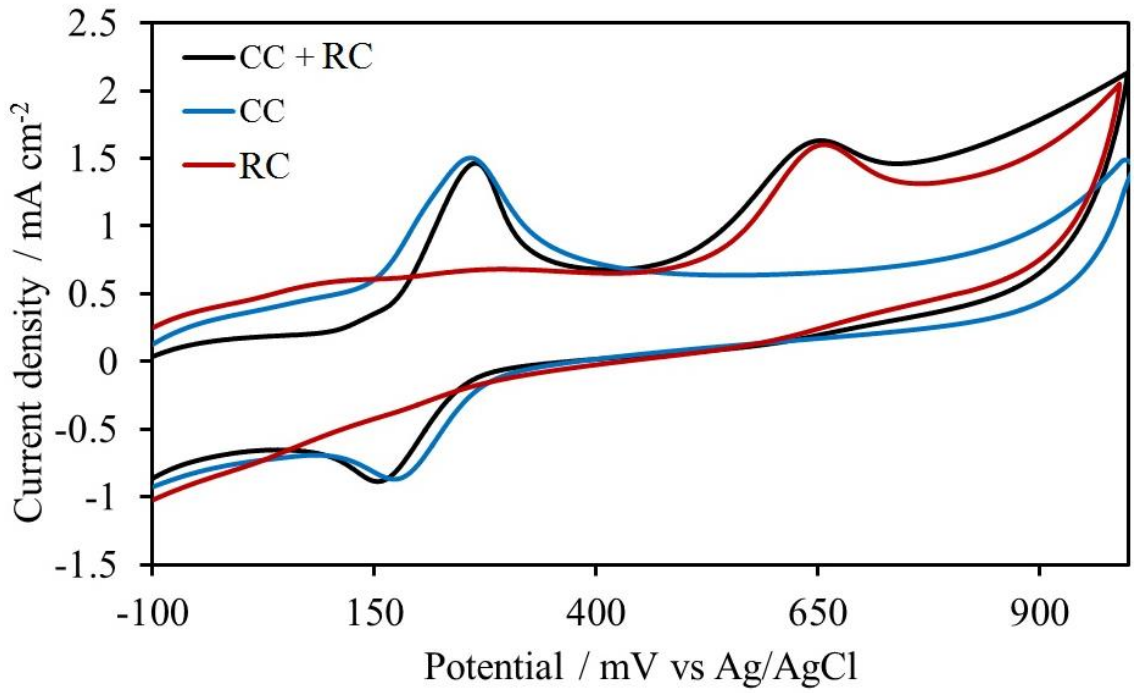
CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotun elektrokatalitik performansı Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Elde edilmiş voltamogramlar incelendiğinde hem CC hem de RC için en iyi elektrokatalitik performansın pH değerinde elde edildiği belirlenmiştir.



Şekil 4.9. 0, 4, 8, 12, 16 ve 20 dakika boyunca rGO kağıt elektrodu üzerinde Fe-CuMOF elektrodepozisyonu ile hazırlanan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodu üzerinde (a) 100 µM CC ve (b) 100 µM CC için elde edilmiş CV grafikleri. Tarama hızı: 50 mV s⁻¹.

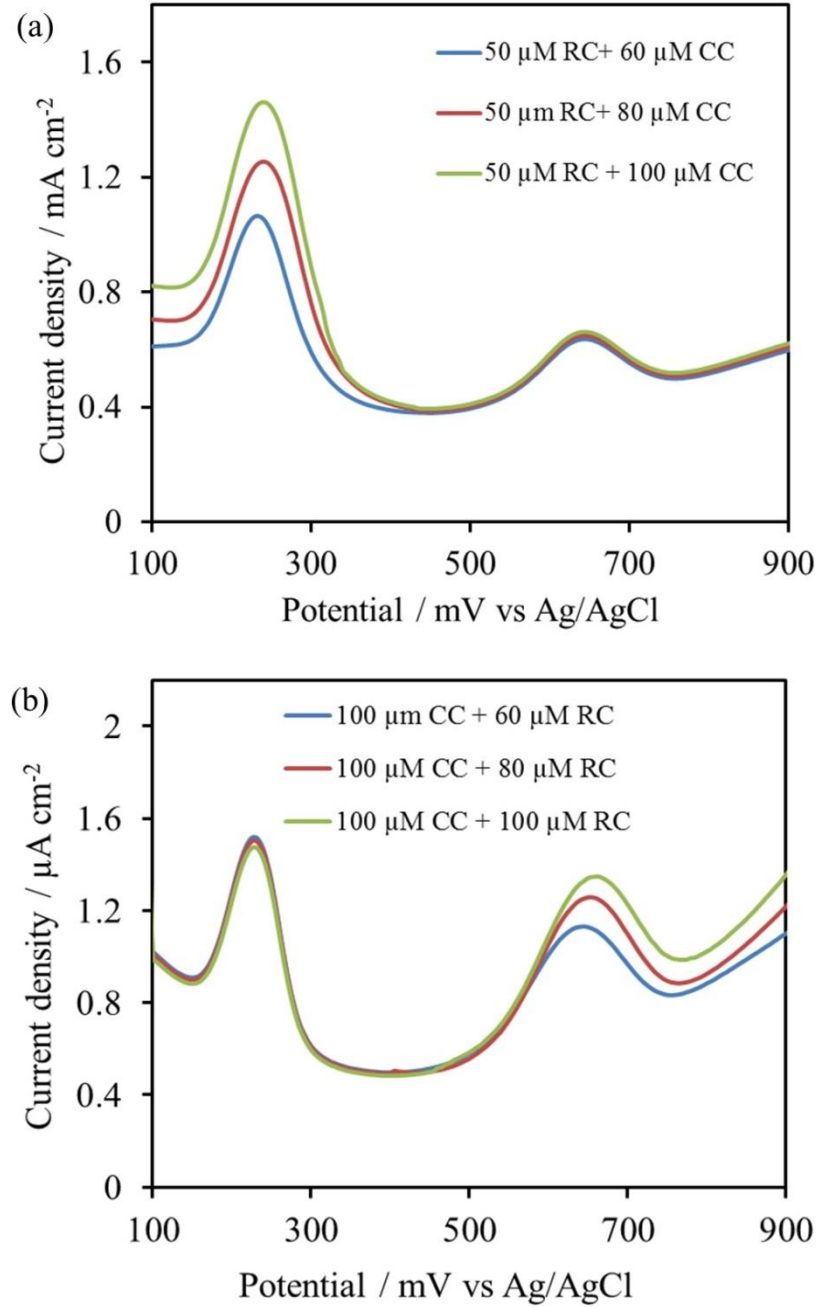
Benzer şekilde rGO yüzeyinin farklı sürelerde kaplanmasıyla hazırlanan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotlar kullanılarak da CC ve RC için elektrokatalitik performanslar

değerlendirilmiştir. En iyi elektrokatalitik performansların 16 dakika depozisyon sonrası hazırlanan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot yüzeyinde gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 4.9). Böylece bundan sonraki bütün elektrokimyasal çalışmalarda, pH değeri 7,0 olan analit çözeltileri ve 16 dakika depozisyon süresinde hazırlanan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotlar kullanılmıştır.



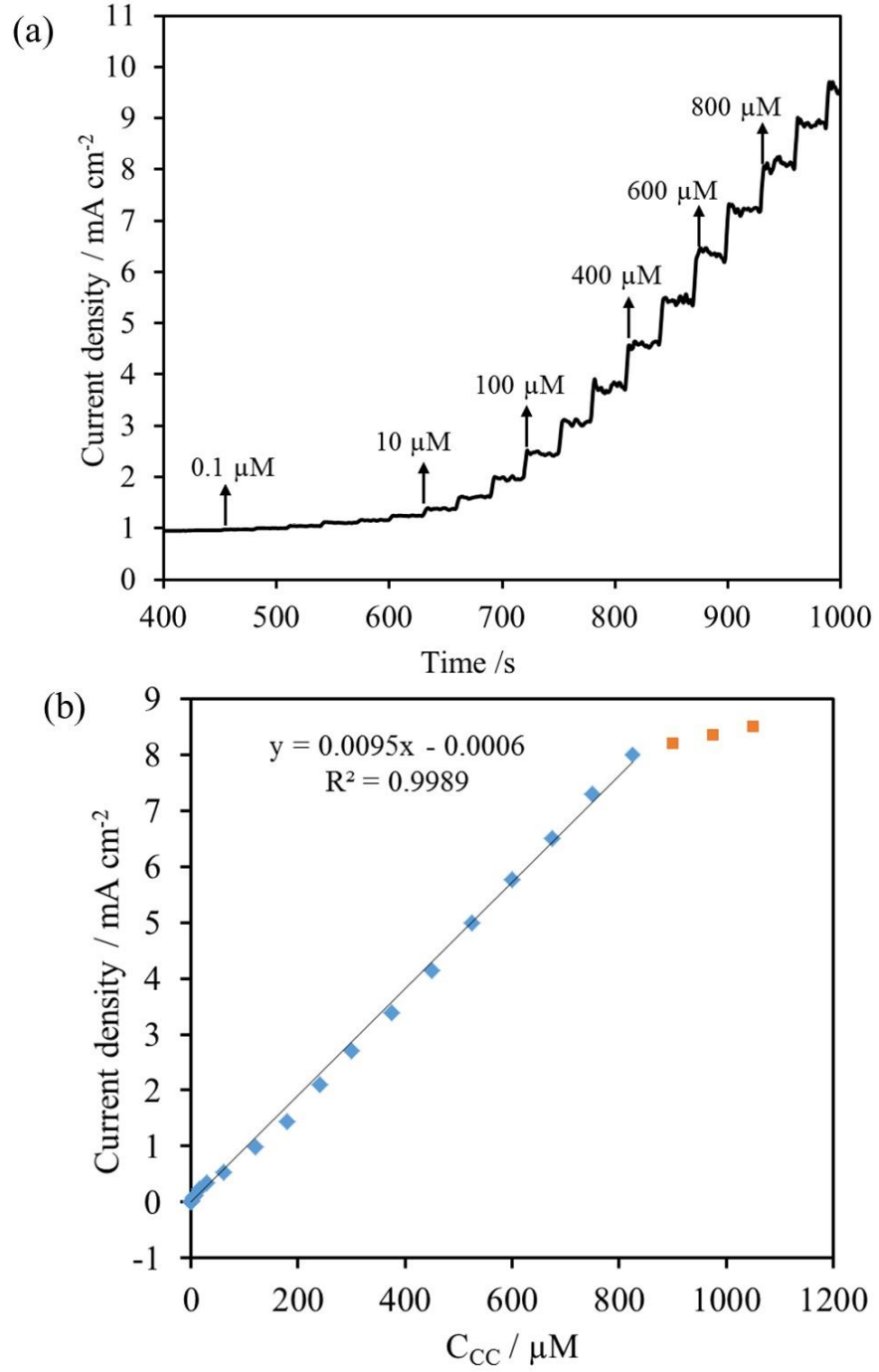
Şekil 4.10. 100 μM CC (mavi), 100 μM RC (kırmızı) ve eş zamanlı HQ (100 μM) ve CC (100 μM) (siyah) varlığında Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt kullanılarak elde edilmiş CV grafikleri. Tarama hızı: 50 mV s^{-1} .

Optimum koşullarda hazırlanan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt üzerinde CC (mavi), RC (kırmızı) ve hem CC hem de RC (siyah) içeren elektrokimyasal çözeltilerde elde edilmiş voltamogramlar Şekil 4.10'de gösterilmiştir. Sadece CC ve RC içeren çözeltilerde elde edilmiş akım yoğunluğu ve potansiyel değerlerinin, hem CC hem de RC içeren çözeltide de elde edilmiş olması, hazırlanmış olan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodun, CC ve RC'nin eş zamanlı dedeksiyonunda kullanılabilir olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.11. (a) 100 μ M RC varlığında farklı konsantrasyonlara (60, 80, 100 μ M) sahip CC için elde edilmiş, (b) 100 μ M CC varlığında farklı konsantrasyonlara (60, 80, 100 μ M) sahip RC için elde edilmiş LSV grafikleri.

CC ve RC'nin eş zamanlı dedeksiyonunda, girişim etkilerinin incelenmesi için LSV tekniği kullanılmıştır. Şekil 4.11.a'da 50 μ M RC içeren çözeltide CC konsantrasyonu 60 μ M'dan 100 μ M'a artırıldığında, CC için elde edilen akım yoğunluğu cevabı düzenli olarak artarken, RC için elde edilmiş akım yoğunluğu cevabının artmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.12. 60 μm RC içeren 10 mL 0.1 M PB (pH 7.0) çözeltisine 200 mV sabit potansiyelde ve 1000 rpm karıştırma hızında ardı-ardına CC ilavesi ile Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodunun verdiği amperometrik yanıt (a). CC konsantrasyonuna karşı oksidatif akım yoğunluğu grafiği (b).

Benzer şekilde Şekil 4.11.b'de 100 μm CC içeren çözeltide RC konsantrasyonu 60 μm'dan 100 μm'a artırıldığında, CC'ye ait akım cevabı değişmezken, RC'ye ait akım

yoğunluğu değerinin düzenli olarak arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt üzerinde, girişim etkisi gözlenmeden RC ve CC'nin eş zamanlı olarak dedekte edilebileceği belirlenmiştir.

60 μM RC içeren (pH 7.0) fosfat tampon çözeltisi içerisine, 200 mV sabit potansiyelde ve karıştırma koşulları altında, ardışık olarak artan miktarlarda CC ilavesi sonucu elde edilmiş akım-zaman grafiği Şekil 4.12.a'da gösterilmiştir. Elde edilmiş akım-zaman grafiği incelendiğinde CC ilavesiyle akım cevabının hızlı bir şekilde arttığı ve yaklaşık 3 sn içerisinde sabit bir değere ulaştığı gözlenmiştir. Akım-zaman grafiğinden elde edilmiş kalibrasyon grafiği Şekil 4.12.b'de sunulmuştur. Kalibrasyon grafiği incelendiğinde, Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodun, RC varlığında CC'nin elektrokimyasal dedeksiyonuna 0.01 μM ile 800 μM aralığında doğrusal olduğu, yöntemin duyarlılığının 0.0095 mA $\mu\text{M cm}^{-2}$ ve dedeksiyon limitinin (S/N: 3 için) 1.6×10^{-9} M olduğu hesaplanmıştır.

Benzer şekilde 60 μM CC içeren elektrokimyasal çözeltiye, 650 mV sabit potansiyelde, karıştırma koşulları altında ardışık olarak artan miktarlarda RC ilave edilmesi sonucu elde edilen akım-zaman grafiği Şekil 4.13.a'da sunulmuştur. Her RC ilavesine kompozit elektrodun hızlı bir şekilde cevap verdiği gözlenmiştir. Akım-zaman grafiğinden türetilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.13.b'de sunulmuştur. Elde edilen grafik incelendiğinde Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotun 0.01 μM ile 720 μM aralığında lineer cevap verdiği, duyarlılığının 0.0078 mA $\mu\text{M cm}^{-2}$ ve dedeksiyon limitinin (S/N: 3 için) 2.0×10^{-9} M olduğu hesaplanmıştır.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot kullanılarak, RC ve CC'nin eş zamanlı olarak amperometrik yöntem ile hızlı, oldukça yüksek duyarlılıkta ve düşük dedeksiyon limiti sınırlarında tayinlerinin mümkün olduğu belirlenmiştir.

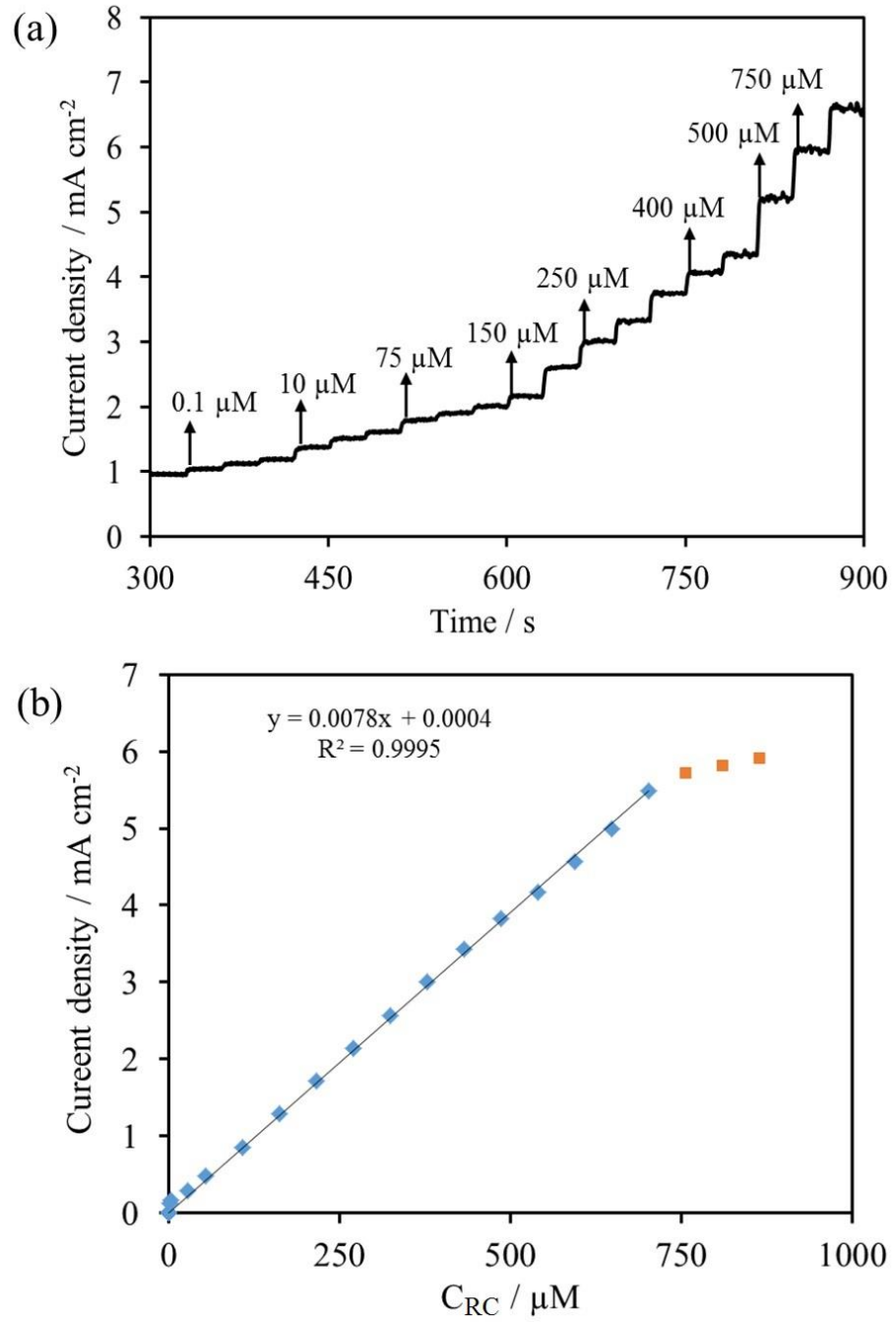


Figure 4.13. 60 μM CC içeren 10 mL 0.1 M PB (pH 7.0) çözeltisine 650 mV sabit potansiyelde ve 1000 rpm karıştırma hızında ardı-ardına RC ilavesi ile Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodunun verdiği amperometrik yanıt (a). CC konsantrasyonuna karşı oksidatif akım yoğunluğu grafiği (b).

CC ve RC'nin eş zamanlı dedeksiyonu için hazırlanan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot için bazı validasyon parametreleri test edilerek Şekil 4.14'de sunulmuştur.

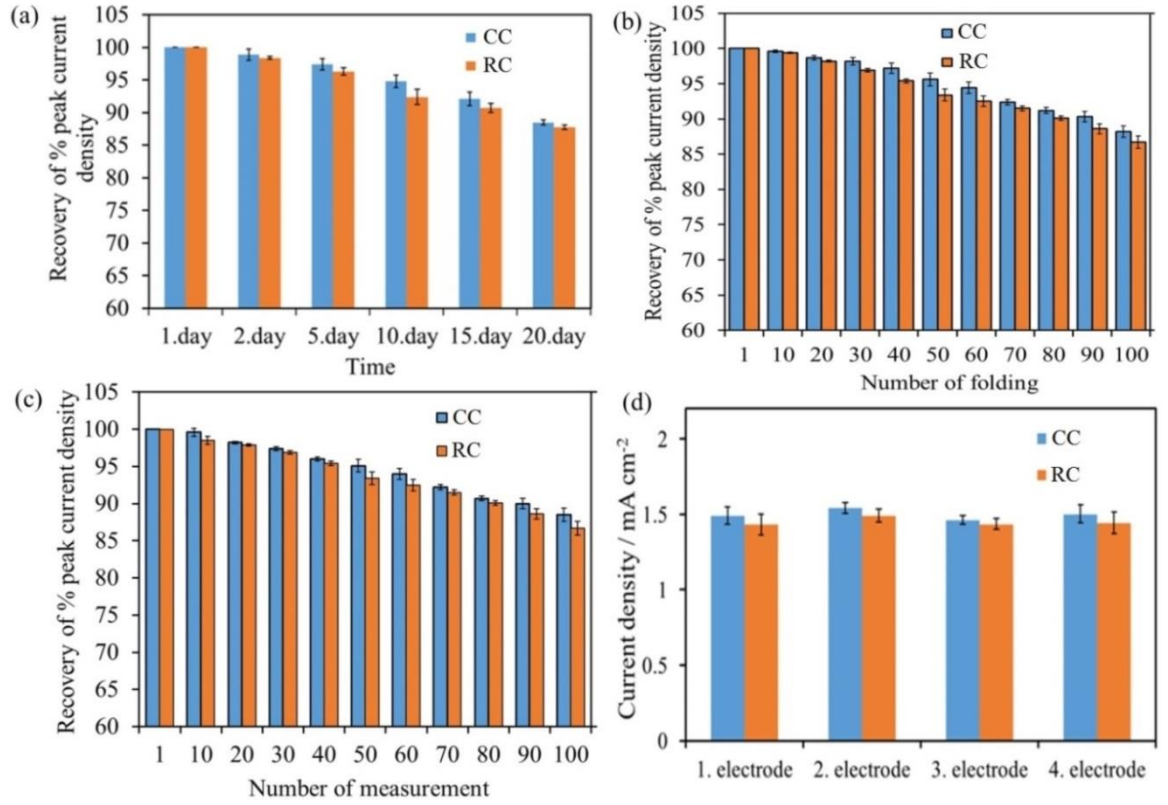


Figure 4.14. CC ve RC'nin amperometrik tayini için Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodunun (a) zaman kararlılığı; (b) esnekliği; (c) tekrar kullanılabilirliği ve (d) yeniden üretilebilirliğini gösteren grafikler.

Öncelikle hazırlanan kompozit kağıt elektrot RC ve CC'nin eş zamanlı dedeksiyonu için kullanılmış ve atmosfer koşullarında bekletilerek belli aralıklarda tekrar ölçümler alınmıştır. Böylece hazırlanan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodun CC ve RC dedeksiyonu için raf ömrü test edilmiştir. Elde edilen grafik incelendiğinde 20. günün sonunda bile akım cevaplarının yaklaşık % 90 oranında sabit kaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.14.a).

Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodun CC ve RC'nin elektrokimyasal dedeksiyonu için mekanik stabilitesi test edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.14.b'de sunulmuştur. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot 180° açı ile 100 kere katlanıp açıldıktan sonra RC ve CC dedeksiyonunda kullanıldığında akım cevabının yaklaşık % 85 oranında sabit kaldığı belirlenmiştir. Böylece hazırlanan kompozit kağıt elektrodun oldukça esnek ve mekanik olarak dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodun CC ve RC dedeksiyonu için ardışık kullanım stabilitesi test edilmiş ve Şekil 4.14.c’de sunulmuştur. 100. kullanımdan sonra bile CC ve RC için akım cevaplarının sırasıyla yaklaşık olarak % 10 ve % 13 değiştiği gösterilmiştir (Şekil 4.14.c.) Böylece hazırlanan kompozit elektrot yüzeyinde bulunan keskin kenarlı ve çok sayıda nanoçubuklarda oluşan MOF yapılarının, elektrokimyasal işlemler sırasında yüzeyde bozunmadan kaldığı belirlenmiştir.

Aynı yöntem kullanılarak hazırlanan 4 farklı Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot kullanılarak CC ve RC’nin eş zamanlı dedeksiyonu gerçekleştirildiğinde, yaklaşık aynı akım cevaplarının elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 4.14.d). Böylece önerilen yöntem kullanılarak Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodun tekrar tekrar aynı şekilde hazırlanabileceği belirlenmiştir.

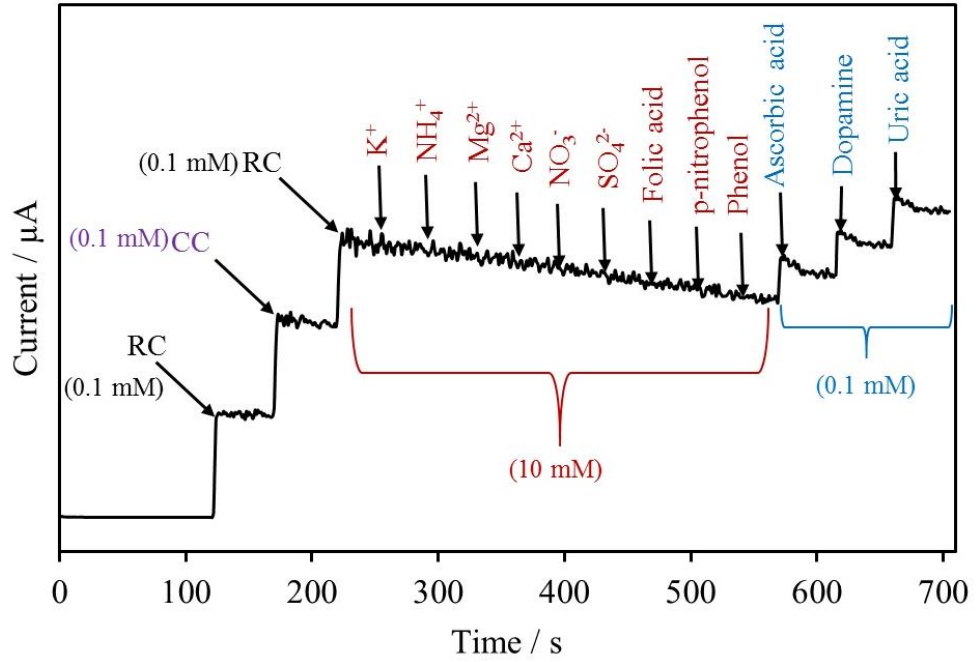
Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot üzerinde CC ve RC’nin eş zamanlı dedeksiyonunda, farklı iyon ve maddelerin girişim etkisi incelenmiştir. RC ve CC içeren elektrokimyasal çözeltide, CC ve RC’nin 100 katı derişime sahip Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} ve NO_3^- , folik asit, glukoz, p-nitrofenol, fenol ve aynı derişime sahip askorbik asit, ürik asit ve dopamin maddelerinin ilave edilmesi sonrası akım yoğunluğu değerlerindeki yüzde değişim Tablo 4.1’de sunulmuştur. Tablo 4.1 incelendiğinde hiçbir iyon ve molekülün CC için girişim etkisi yapmadığı gözlenmiştir. Fakat RC için elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, sadece askorbik asit, dopamine ve ürik asidin az da olsa girişim etkisi yaptığı belirlenmiştir. RC’nin kompozit kağıt elektrot üzerinde elektrooksidasyon potansiyeli askorbik asit, dopamin ve ürik asidin elektrooksidasyon potansiyellerinden daha yüksek olduğu için, bu üç madde RC’nin dedeksiyonunda girişim etkisi beklenen bir sonuçtur. Fakat diğer hiç bir iyon veya maddenin RC’ye girişim yapmadığı belirlenmiştir. RC için girişim çalışması amperometrik yöntem kullanılarak da gerçekleştirilmiş ve elde edilen amperomogram Şekil 4.15’de sunulmuştur. Amperomogram incelendiğinde, beklenildiği şekilde CC’nin oldukça yüksek oranda girişim yaptığı, buna ilave olarak askorbik asit, ürik asit ve dopaminin de belirli bir düzeyde girişim yaptığı gözlenmiştir. Bu durum RC’nin oksidasyon potansiyelinin yüksek olmasından kaynaklanmış ve Çizelge 1’de verilen sonuçlar desteklenmiştir. Böylece hazırlanmış olduğumuz Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt

elektrodun özellikle CC elektrokimyasal dedeksiyonu için oldukça seçici olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 1. 100 μM CC ve 100 μM RC'nin eş- zamanlı dedeksiyonu üzerine girişim yapan türlerin etkinliğini gösteren tablo.

Türler	Konsantrasyon (mM)	Akım yoğunluğu oranı ^a	
		CC	RC
Na^+	10	1.00	1.00
K^+	10	0.98	0.99
NH_4^+	10	1.00	0.98
Ca^{2+}	10	1.00	1.00
Mg^{2+}	10	0.97	1.00
Cu^{2+}	10	0.98	0.99
Al^{3+}	10	1.00	1.00
SO_4^{2-}	10	1.00	0.98
NO_3^-	10	0.98	1.00
Folik asit	10	0.97	0.98
Glükoz	10	1.00	1.00
p-nitrofenol	10	0.98	0.96
Fenol	10	0.98	0.97
Askorbik asit	0.1	0.97	0.68
Ürik asit	0.1	0.96	0.64
Dopamin	0.1	0.97	0.66

^a Girişim yapan türlerin eklenmesinden önce ve sonra CC ve RC akım yoğunluğu oranı.



Şekil 4.15. 0.1 M PB'de (pH 7.0) çözeltisine 650 mV sabit potansiyede 50 sn'lik düzenli aralıklarla, sırasıyla RC, CC, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , folik asit, p-nitrofenol, fenol, askorbik asit, dopamin ve ürik asitin ilave edilmesiyle elde edilen amperometrik akım-zaman grafiği.

Çizelge 2. CC ve RC'nin gerçek musluk suyu örneklerinde belirlenmesine ait deneysel sonuçlar.

Su örnekleri	İlave edilen (μM)		Bulunan ^a (μM)		Geri kazanım (%)		RSD (%)	
	CC	RC	CC	RC	CC	RC	CC	RC
1	10	150	10.12	150.52	101.2	100.34	2.13	1.78
2	50	100	51.05	101.02	102.1	101.1	1.57	2.49
3	100	50	98.76	51.43	98.76	102.86	3.21	2.06
4	150	10	151.0	10.09	100.7	100.9	1.61	2.38

Bu çalışmada CC ve RC'nin eş zamanlı dedeksiyonu için Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodun kullanımı önerilmiştir. Önerilen yöntemin geçerliliğini ve uygulanabilirliğini test etmek için musluk suyu örneklerine standart ilave yöntemi kullanılarak gerçek numune analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de sunulmuştur. Geri kazanım değerlerinin CC ve RC için sırasıyla %102.1-98.76 ve %102.86-100.34 arasında değiştiği hesaplanmıştır. Ayrıca 5 paralel analiz sonucu elde edilen standart sapmaların da % 3.5'in altında olduğu belirlenmiştir. Böylece önerilen yöntemin uygulanabilir, güvenilir ve tekrarlanabilir olduğu kanıtlanmıştır.

Önerilen yöntem daha önce yapılmış olan çalışmalar ile karşılaştırılmış ve Çizelge 3’de sunulmuştur. Çizelge 3’de sunulan diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında, bu yöntemin en büyük avantajı olarak ilk defa esnek, müstakil, iki yüzölçü ve oldukça dayanıklı kağıt elektrot kullanılarak CC ve RC’nin eş zamanlı dedeksiyonunun gerçekleştirilmiş olması söylenebilir. Buna ilave olarak hazırlanan elektrot yüzeyinde bulunan keskin kenarlı nanoçubuklardan dolayı, Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot elektrokimyasal olarak aktif olan büyük bir yüzey alanına sahip olduğu için, CC ve RC’nin eş zamanlı dedeksiyonu için oldukça geniş doğrusal aralığa ve dedeksiyon limiti değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3. CC ve RC'nin eşzamanlı dedeksiyonu için Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrodunun diğer modifiye edilmiş elektrotların karşılaştırılması.

Modifiye materyal ^a	Doğrusal aralık (μM)		Dedeksiyon limiti (μM)		Referans
	CC	RC	CC	RC	
PEDOT-Gr	0.4–350	6–400	0.08	0.16	Tian et.al.2017
MWCNT–SH@Au–GR/GCE	11–126	43.5–778.5	1.00	7.80	Yang et. al. 2014
P-rGO	5–120	5–90	0.18	2.62	Zhang et. al. 2015
ZnO/Gr/Ta	0-80	0-700	0.2	1	Ge at. al.2015
Gr–Ch	1-400	1-550	0.75	0.75	Yin et.al. 2011
MWCNTs	1-100	6-100	0.2	0.6	Zhang et.al. 2009
Fe-CuMOF/rGO	0.1-800	0.5-720	0.016	0.02	Bu çalışma

PEDOT-Gr, poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene)-graphene; MWCNT–SH@Au–GR/GCE, 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole functionalized multiwall carbon nanotubes gold nanoparticle–graphene nanohybrids P-rGO, porous reduced graphene oxide; ZnO/Gr/Ta, zinc oxide/graphene/Talium; Gr–Ch, graphene-chitosan; MWCNTs, multiwall carbon nanotubes.

5. SONUÇ

rGO kağıt elektrotunun yüzeyi basit bir elektrokimyasal yöntem kullanılarak Fe-CuMOF kompozit yapısı ile modifiye edilmiş ve Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot hazırlanmıştır. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot farklı teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrota ait yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyinin keskin kenarlara sahip çok sayıda nanoçubuktan oluşan deniz kestanesi benzeri yapılar ile kaplandığı belirlenmiştir. Hazırlanan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrot CC ve RC'nin eş zamanlı amperometrik belirlenmesinde kullanılmış ve her iki madde için de oldukça yüksek elektrokatalitik etki gösterdiği belirlenmiştir. Yüzeyinde bulunan çok sayıdaki keskin kenarlı nanoçubuk yapılarından dolayı oldukça yüksek aktif yüzey alanına sahip elektrotun, CC ve RC'nin eş zamanlı dedeksiyonu için oldukça geniş lineer aralık ve oldukça düşük dedeksiyon limitine sahip olduğu belirlenmiştir. CC ve RC'in eş zamanlı dedeksiyonu için oldukça esnek, dayanıklı, kararlı ve seçici olan Fe-CuMOF/rGO kompozit kağıt elektrotun, gerçek numune analizlerinde de uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Boonkaew, S.; Chaiyo, S.; Jampasa, S.; Rengpipat, S.; Siangproh, W.; Chailapakul, O. An origami paper-based electrochemical immunoassay for the C-reactive protein using a screen-printed carbon electrode modified with graphene and gold nanoparticles. *Microchim. Acta* **2019**, 186.
- Cao, X.; Tan, C.; Sindoro, M.; Zhang, H. Hybrid micro-/nano-structures derived from metal-organic frameworks: Preparation and applications in energy storage and conversion. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 2660–2677.
- Chen, L.; Luque, R.; Li, Y. Controllable design of tunable nanostructures inside metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 4614–4630.
- Chen, Q.; Li, X.; Min, X.; Cheng, D.; Zhou, J.; Li, Y.; Xie, Z.; Liu, P.; Cai, W.; Zhang, C. Determination of catechol and hydroquinone with high sensitivity using MOF-graphene composites modified electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, 789, 114–122.
- Dağcı Kıranşan, K.; Aksoy, M.; Topçu, E. Flexible and freestanding catalase-Fe₃O₄/reduced graphene oxide paper: Enzymatic hydrogen peroxide sensor applications. *Mater. Res. Bull.* **2018**, 106, 57–65.
- Dağcı, K.; Alanyalolu, M. Preparation of Free-Standing and Flexible Graphene/Ag Nanoparticles/Poly(pyronin Y) Hybrid Paper Electrode for Amperometric Determination of Nitrite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 2713–2722.
- Gao, J.; Fang, J.; Ju, X.; Zhu, W.; Lin, X.; Zhang, S.; Ma, C.; Song, H. Hierarchical Self-Assembly of Cyclodextrin and Dimethylamino-Substituted Arylene-Ethynylene on N-doped Graphene for Synergistically Enhanced Electrochemical Sensing of Dihydroxybenzene Isomers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 38802–38813.
- Han, H.S.; You, J.M.; Seol, H.; Jeong, H.; Jeon, S. Electrochemical sensor for hydroquinone and catechol based on electrochemically reduced GO-terthiophene-CNT. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, 194, 460–469.
- Hummers, W.S.; Offeman, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339.
- Iqbal, N.; Mehek, R.; Ahmed, S.; Mehmood, Y.; Nasir, H.; Noor, T. Novel Co-MOF/Graphene Oxide Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *Electrochim. Acta* **2017**, 255, 195–204.
- Julien, P.A.; Mottillo, C.; Friščić, T. Metal-organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis. *Green Chem.* **2017**, 19, 2729–2747.
- Kıranşan, K.D.; Topçu, E. Free-standing and Flexible MoS₂/rGO Paper Electrode for Amperometric Detection of Folic Acid. *Electroanalysis* **2018**, 30, 810–818.
- Kıranşan, K.D.; Topçu, E.; Alanyalıoğlu, M. Surface-confined electropolymerization of pyronin Y in the graphene composite paper structure for the amperometric determination of dopamine. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134.
- Kim, J.; Kang, Y.; Song, S.W.; Suk, J. Freestanding sulfur-graphene oxide/carbon composite paper as a stable cathode for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochim. Acta* **2019**, 299, 27–33.
- Kuang, X.; Luo, Y.; Kuang, R.; Wang, Z.; Sun, X.; Zhang, Y.; Wei, Q. Metal organic framework nanofibers derived Co₃O₄-doped carbon-nitrogen nanosheet arrays for high efficiency electrocatalytic oxygen evolution. *Carbon N. Y.* **2018**, 137, 433–441.

- Lao, C.; Wu, X.; Yuan, Q.; Gan, W.; Li, Y.; Chen, H. MOF derived porous carbon modified rGO for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *835*, 254–261.
- Li, S.; Li, X.; Xu, J.; Wei, X. Flow-injection chemiluminescence determination of polyphenols using luminol-NaIO₄-gold nanoparticles system. *Talanta* **2008**, *75*, 32–37.
- Li, Y.P.; Zhu, X.H.; Li, S.N.; Jiang, Y.C.; Hu, M.C.; Zhai, Q.G. Highly Selective and Sensitive Turn-Off-On Fluorescent Probes for Sensing Al³⁺ Ions Designed by Regulating the Excited-State Intramolecular Proton Transfer Process in Metal-Organic Frameworks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 11338–11348.
- Marrubini, G.; Calleri, E.; Coccini, T.; Castoldi, A.F.; Manzo, L. Direct Analysis of Phenol, Catechol and Hydroquinone in Human Urine by Coupled-Column HPLC with Fluorimetric Detection. *Chromatographia* **2005**, *62*, 25–31.
- Meng, S.; Hong, Y.; Dai, Z.; Huang, W.; Dong, X. Simultaneous Detection of Dihydroxybenzene Isomers with ZnO Nanorod/Carbon Cloth Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 12453–12460.
- Nagaraja, P.; Vasantha, R.A.; Sunitha, K.R. A sensitive and selective spectrophotometric estimation of catechol derivatives in pharmaceutical preparations. *Talanta* **2001**, *55*, 1039–1046.
- Ramachandran, K.; Raj Kumar, T.; Babu, K.J.; Gnana Kumar, G. Ni-Co bimetal nanowires filled multiwalled carbon nanotubes for the highly sensitive and selective non-enzymatic glucose sensor applications. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–12.
- Rao, H.; Liu, Y.; Zhong, J.; Zhang, Z.; Zhao, X.; Liu, X.; Jiang, Y.; Zou, P.; Wang, X.; Wang, Y. Gold Nanoparticle/Chitosan@N,S Co-doped Multiwalled Carbon Nanotubes Sensor: Fabrication, Characterization, and Electrochemical Detection of Catechol and Nitrite. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 10926–10939.
- Salunkhe, R.R.; Kaneti, Y. V.; Yamauchi, Y. Metal-Organic Framework-Derived Nanoporous Metal Oxides toward Supercapacitor Applications: Progress and Prospects. *ACS Nano* **2017**, *11*, 5293–5308.
- Sheberla, D.; Bachman, J.C.; Elias, J.S.; Sun, C.J.; Shao-Horn, Y.; Dincă, M. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 220–224.
- Shi, Z.; Xu, C.; Guan, H.; Li, L.; Fan, L.; Wang, Y.; Liu, L.; Meng, Q.; Zhang, R. Magnetic metal organic frameworks (MOFs) composite for removal of lead and malachite green in wastewater. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *539*, 382–390.
- Si, Y.; Guo, C.; Xie, C.; Xiong, Z. An Ultrasonication-Assisted Cobalt Hydroxide Composite with Enhanced Electrocatalytic Activity toward Oxygen Evolution Reaction. *Materials (Basel)*. **2018**, *11*, 1912.
- Szczeńsiak, B.; Choma, J.; Jaroniec, M. Gas adsorption properties of hybrid graphene-MOF materials. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *514*, 801–813.
- Topcu, E.; Kiransan, K.D. Flexible and Free-standing PtNLs-MoS₂/Reduced Graphene Oxide Composite Paper: A High-Performance Rolled Paper Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Chemistryselect* **2018**, *3*, 5941–5949.
- Topçu, E.; Dağcı, K.; Alanyalıoğlu, M. Free-standing Graphene/Poly(methylene blue)/AgNPs Composite Paper for Electrochemical Sensing of NADH. *Electroanalysis* **2016**, *28*, 2058–2069.

- Wang, J.; Park, J.N.; Wei, X.Y.; Lee, C.W. Room-temperature heterogeneous hydroxylation of phenol with hydrogen peroxide over Fe²⁺, Co²⁺ ion-exchanged Na β zeolite. *Chem. Commun.* **2003**, 3, 628–629.
- Wang, L.; Yang, H.; He, J.; Zhang, Y.; Yu, J.; Song, Y. Cu-Hemin Metal-Organic-Frameworks/Chitosan-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Peroxidase-Like Bioactivity for Electrochemical Sensing. *Electrochim. Acta* **2016**, 213, 691–697.
- Wang, X.; Wang, Q.; Wang, Q.; Gao, F.; Gao, F.; Yang, Y.; Guo, H. Highly dispersible and stable copper terephthalate metal-organic framework-graphene oxide nanocomposite for an electrochemical sensing application. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 11573–11580.
- Wang, X.; Wu, M.; Li, H.; Wang, Q.; He, P.; Fang, Y. Simultaneous electrochemical determination of hydroquinone and catechol based on three-dimensional graphene/MWCNTs/BMIMPF₆ nanocomposite modified electrode. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, 192, 452–458.
- Yan, J.X.; Leng, Y.C.; Guo, Y.N.; Wang, G.Q.; Gong, H.; Guo, P.Z.; Tan, P.H.; Long, Y.Z.; Liu, X.L.; Han, W.P. Highly Conductive Graphene Paper with Vertically Aligned Reduced Graphene Oxide Sheets Fabricated by Improved Electrospray Deposition Technique. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 10810–10817.
- Yan, Z.; Chen, S.; Lian, X.-B.; Wu, Q.-H.; Sun, X.; Wu, T.; Xia, Q.; Chen, W.-J. Novel MOF-5 derived porous carbons as excellent adsorption materials for n-hexane. *J. Solid State Chem.* **2019**, 271, 354–360.
- Yang, Y.; Wang, Q.; Qiu, W.; Guo, H.; Gao, F. Covalent immobilization of Cu₃(btc)₂ at chitosan-electroreduced graphene oxide hybrid film and its application for simultaneous detection of dihydroxybenzene isomers. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 9794–9803.
- Yin, H.; Zhu, J.; Chen, J.; Gong, J.; Nie, Q. MOF-derived in situ growth of carbon nanotubes entangled Ni/NiO porous polyhedrons for high performance glucose sensor. *Mater. Lett.* **2018**, 221, 267–270.
- Zhao, Y.; Song, Z.; Li, X.; Sun, Q.; Cheng, N.; Lawes, S.; Sun, X. Metal organic frameworks for energy storage and conversion. *Energy Storage Mater.* **2016**, 2, 35–62.
- Zou, Y.; Qi, Z.; Ma, Z.; Jiang, W.; Hu, R.; Duan, J. MOF-derived porous ZnO/MWCNTs nanocomposite as anode materials for lithium-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, 788, 184–191.

PROJE KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

1. K. Dagci Kiransan, E. Topcu, “Graphene Paper with Sharp-edged Nanorods of Fe-CuMOF as an Excellent Electrode for the Simultaneous Detection of Catechol and Resorcinol”, *Electroanalysis*, 2019, 31.