



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU**

**PROJE ADI**  
**SİLİKA KAYNAKLI MEZO-GÖZENEKLİ**  
**MALZEMELERİN ENZİMATİK ELEKTROKİMYASAL**  
**SİSTEMLERDE KULLANIMININ İNCELENMESİ**

**PROJE NO: 2018-02.BŞEÜ.03-09**

**PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Doç. Dr. Veli ŞİMŞEK**

**ARAŞTIRMACILAR: Dr. Öğretim Üye. Samet ŞAHİN**

**BAŞLAMA TARİHİ: 05.03.2019**

**BİTİŞ TARİHİ: 05.03.2021**

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**BİLECİK, 2021**



**T.C.**  
**BİLECİK ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**ÜNİVERSİTE DEĞERLENDİRME KOMİSYONU PROJE SONUÇ**  
**RAPORU FORMU**

|                  |  |
|------------------|--|
| Proje numarası   | 2018-02.BŞEÜ.03-09   |
| Projenin Adı     | SİLİKA KAYNAKLI MEZO-GÖZENEKLİ MALZEMELERİN ENZİMATİK ELEKTROKİMYASAL SİSTEMLERDE KULLANIMININ İNCELENMESİ |
| Proje Yürütücüsü | DOÇ. DR. VELİ ŞİMŞEK   |

DEĞERLENDİRME SONUCU;

- Sonuç raporu uygundur.
- Sonuç raporu, açıklamalar kısmında belirtilen görüşler doğrultusunda tekrar sunulmalıdır.

Açıklamalar:

| Değerlendirme Kurulu Üyeleri Adı, Soyadı | İmzalar |
|--|---------|
|  |         |
|  |         |
|  |         |



**T.C.  
BİLECİK ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ  
ÜNİVERSİTE DEĞERLENDİRME KOMİSYONU PROJE SONUÇ  
RAPORU FORMU**

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|  |  |

Tarih:

## SİLİKA KAYNAKLI MEZO-GÖZENEKLİ MALZEMELERİN ENZİMATİK ELEKTROKİMYASAL SİSTEMLERDE KULLANIMININ İNCELENMESİ

### ÖZET

Gerçekleştirilen bu projenin temel amacı; silika kaynaklı mezo-gözenekli destek malzemelerin, enzim tutuklanması için uygunluğunun incelenmesi ve elektrokimyasal biyoelektronik sistemlerdeki performansının incelenmesidir. İlk olarak, enzim tutuklanmasını sağlayacak silika kaynaklı malzemelerin sentezi hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Sentezleri gerçekleştirilen MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 silika kaynaklı mezogözenekli malzemelerin fiziksel özellikleri XRD(X-ışını kırınımı), FTIR(Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi) ve SEM(Taramalı elektron mikroskobu) karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen karakterizasyon analizleri sonucunda sentezlenen gözenekli malzemelerin (MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) literatüre uygun olarak sentezlendikleri belirtilmiştir. MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 destek malzemelerine iletkenlik multi-walled karbon nano tüpleriyle dispersiyon işlemleri hem kalsinasyon öncesi hem de kalsinasyon sonrası farklı çözeltiler(saf su, etanol ve DMF gibi) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca multi-walled karbon nano tübün SEM analizleri yapılmıştır. Daha sonra, MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 destek malzemeleri multi-walled karbon nano tüpleriyle dispersiyon işlemleri sonrası kütlece farklı oranlarda saf su içerisinde(1/1, 1/1.5 ve 1/2; multi-walled karbon nanotüp(MWCNTs)/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) süspansiyonları hazırlanmıştır. Elde edilen süspansiyonlarla baskı devre karbon elektrotlar üzerine kaplama işlemleri gerçekleştirilmiş ancak tekrar kaplama işlemlerinde tekrarlanabilirliğin elde edilemediği belirlenmiştir. Bu sonucun, MWCNTs ile elde edilen silika kaynaklı mezogözenekli süspansiyonların yeterli düzeyde disperse olmadıklarından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenden dolayı, MWCNTs yerine silika kaynaklı mezogözenekli malzemelere iletkenlik kazandırmak için grafen oksit(GO) kullanılmıştır. Daha sonra saf su kullanılarak kütlece farklı oranlarda grafen oksit ve silika kaynaklı mezogözenekli (1:1, 1:1.5 ve 1:2; GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) süspansiyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyonların SPE'ler üzerine kaplandıkları gözlenmiştir. Silika kaynaklı mezogözenekli malzemelerle ve GO ile hazırlanan süspansiyonlar üzerinde optimizasyon çalışmaları lineer taramalı voltametri(LSV) ve dönüşümlü voltametri

(CV)elektrokimyasal analiz yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda kütlece 1:1 oranında GO/MCM-41 ve SBA-15 süspansiyonları ile kaplanan SPE'ların daha iyi katalitik etkiye sahip oldukları gözlenmiştir.

Projenin son kısmında ise GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 kaplı SPE'lerin üzerine farklı konsantrasyonlarda glikoz oksidaz enzimi adsorpsiyon yöntemiyle tutuklanması gerçekleştirilmiş, LSV ve ElectroAnalysis Amperometric Detection(EAD) yöntemleri kullanılarak glikoza karşı verdiği katalitik cevaplar incelenmiştir. GO/mezo-gözenekli malzemelerin 5mM glikoz gün içi ve gün aşırı LSV analizleri gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmalarına göre seçilen zaman, konsantrasyon ve akım değerleri kullanılarak (LSV eğrilerine ait veriler) 3 farklı yöntemle regresyon ( $R^2$ ) değerleri hesaplanmıştır. GO ve silika-bazlı GO kaplı SPE'lara ait sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca enzimle tutuklanmış GO ve silika-bazlı GO kaplı baskı devre elektrotların(SPE) biyo-yakıt hücrelerinde kullanılması incelenmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Sonuç olarak silika-bazlı GO kaplı SPE'lar içerisinde en tutarlı sonuçları SPE/GO/MCM-41/GOx(Glikoz oksidaz)( kütlece 1/1; GO/MCM-41) elektrotuna ait olduğu belirlenmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre SPE/GO/MCM-41/GOx elektrotunun SPE/GO/GOx elektrotuna göre yaklaşık 4 kat daha kararlı olduğu hesaplanmıştır. 14. gün sonunda SPE/GO/MCM-41/GOx elektrotuna ait katalitik aktivite kaybı %18.6 olarak elde edilirken, SPE/GO/GOx elektrotuna ait katalitik aktivite kaybı %81.18 olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Mezo-Gözenekli Destek Malzemesi, Grafen oksit(GO), GOx, Biyosensör, Hidrotermal Yöntem, Enzimatik Yakıt Hücresi, Elektro Kimya,

## INVESTIGATION OF THE USE OF SILICA-BASED MESOPOROUS SUPPORT MATERIALS FOR ENZYMIC ELECTROCHEMICAL SYSTEMS

### ABSTRACT

The main purpose of this project is to examine the suitability of silica-based mesoporous support materials for enzyme arrest and their performance in electrochemical bioelectronic systems. First, the synthesis of silica-based materials that will enable enzyme arrest was carried out by the hydrothermal method. The physical properties of MCM-41, MCM-48, SBA-15, and SBA-16 silica-based mesoporous materials were investigated using XRD (X-ray diffraction), FTIR (Fourier transform infrared spectrometer), and SEM (Scanning electron microscope) characterization methods. It was stated that the synthesized porous materials (MCM-41, MCM-48, SBA-15 and SBA-16) as a result of the obtained characterization analysis were synthesized in accordance with the literature. Dispersion processes with conductivity multi-walled carbon nanotubes on MCM-41, MCM-48, SBA-15, and SBA-16 support materials were carried out using different solutions (such as pure water, ethanol, and DMF) before and after calcination. In addition, SEM analyzes of the multi-walled carbon nano-tube were performed. Then, MCM-41, MCM-48, SBA-15, and SBA-16 support materials are dispersed with multi-walled carbon nanotubes in different proportions by mass in pure water (1/1, 1 / 1.5, and 1/2; multi- Walled carbon nanotube (MWCNTs)/MCM-41, MCM-48, SBA-15, and SBA-16) suspensions were prepared. Coating processes were carried out on printed circuit carbon electrodes with the obtained suspensions, but it was determined that repeatability could not be achieved in recoating processes. This result is thought to be due to the insufficient dispersion of the silica-derived mesoporous suspensions obtained with MWCNTs. For this reason, graphene oxide (GO) has been used instead of MWCNTs to impart conductivity to mesoporous materials originating from silica. Then, by using pure water, different proportions of graphene oxide and silica-derived meso-colored suspensions (1: 1, 1: 1.5 and 1: 2; GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15, and SBA-16) were prepared. It was observed that the prepared suspensions were coated on SPEs. Optimization studies on silica-derived mesoporous materials and suspensions prepared with GO were carried out by linear LSV and CV electrochemical analysis methods. As a result of the optimization studies, it was observed that SPEs coated with GO/MCM-41 and SBA-15 suspensions at a ratio of 1:1 by mass had a better

catalytic effect. Moreover, the glucose oxidase enzyme adsorption method was arrested on SPE coated with GO and GO/MCM-41 at a ratio of 1: 1, and its catalytic response to glucose was investigated using LSV.

In the last part of the project, different concentrations of glucose oxidase enzyme were arrested on SPEs coated with GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15, and SBA-16 by adsorption method, and their catalytic responses against glucose were investigated using LSV and EAD methods. During the day and every other day, LSV analyzes of 5mM glucose of GO/mesoporous materials were performed. According to optimization studies, regression (R<sup>2</sup>) values were calculated with 3 different methods using selected time, concentration, and current values (data of LSV curves). Furthermore, results for GO and silica-based GO coated SPEs were compared. In addition, the use of enzyme-arrested GO and silica-based GO coated SPEs in bio-fuel cells was investigated and the results obtained were compared.

Consequently, it was determined that the most consistent results among the silica-based GO coated SPEs belong to the SPE/GO/MCM-41/GOx (1/1 by mass; GO/MCM-41) electrode. According to the analysis results(at the end of the 14th day, catalytic activity loss of SPE/GO/MCM-41/GOx electrode was obtained as 18.6%, while catalytic activity loss of SPE/GO/GOx electrode was calculated as 81.18%), it was calculated that the SPE/GO/MCM-41/GOx electrode was approximately 4 times more stable than the SPE/GO/GOx electrode.

**Keywords:** meso-porous support material, carbon nanotube, GO, GOx, biosensor, hydrothermal method, enzymatic fuel cell, electrochemistry

## İÇİNDEKİLER

|  | Sayfa |
|--|-------|
| ÖZET.....  | 4     |
| İÇİNDEKİLER.....   | 8     |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....  | 9     |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....  | 12    |
| RESİMLERİN LİSTESİ.....  | 13    |
| SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....  | 14    |
| 1.GİRİŞ.....   | 15    |
| 2. AMAÇ ve KAPSAM.....   | 20    |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM.....   | 21    |
| 3.1. Hidrotermal Yöntemle MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16 Silika Kaynaklı Gözenekli Malzemelerin Sentezi.....         | 21    |
| 3.1.1.Hidrotermal yöntemle MCM-41 silika kaynaklı Gözenekli malzeme sentezi.....                                     | 21    |
| 3.1.2. Hidrotermal yöntemle MCM-48 silika kaynaklı gözenekli malzeme sentezi.....                                    | 22    |
| 3.1.3. Hidrotermal yöntemle SBA-15 silika kaynaklı gözenekli malzeme sentezi.....                                    | 23    |
| 3.1.4. Hidrotermal yöntemle SBA-16 silika kaynaklı gözenekli malzeme Sentezi.....                                    | 24    |
| 3.2. Karbon Nanotüpler.....  | 25    |
| 3.3. Grafen Oksit.....   | 27    |
| 4. ANALİZ ve BULGULAR.....   | 28    |
| 4.1. MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 Silika Kaynaklı Mezo-Gözenekli Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları.....   | 28    |
| 4.2. MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 Silika Kaynaklı Mezo Gözenekli Farklı Çözücülerle Dispersiyon Çalışmaları..... | 38    |
| 4.3. Mezo-Gözenekli Malzemelerin Elektrokimyasal Performans Ön Denemeleri.....                                       | 39    |
| 4.4. Multiwalled karbon nano tüpleri üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları.....                      | 41    |
| 4.5. GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 Süspansiyonlarının SEM/EDX Analizleri.....                                  | 48    |
| 4.6. GO/Mezo-Gözenekli Malzemelerin Optimizasyon Çalışmaları.....  | 50    |
| 4.7. GO/Mezo-Gözenekli Malzemelerle Farklı GO <sub>x</sub> Konsantrasyonlarında LSV Analizleri.....                  | 57    |
| 4.8. GO/Mezo-Gözenekli Malzemelerle Farklı Glikoz Konsantrasyonlarında EAD Analizleri.....                           | 63    |
| 4.9. GO/Mezo-Gözenekli Malzemelerin Gün İçi ve Gün Aşırı LSV Analizleri.....   | 69    |
| 4.10. GO/Mezo-Gözenekli Malzemelerin SEM/EDX Analizleri.....   | 70    |
| 4.11.SPE/GO/GO <sub>x</sub> ve SPE/GO/ MCM-41/GO <sub>x</sub> Malzemelerin Enzimatik Yakıt Hücre Analizleri.....     | 72    |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....  | 74    |
| 6. KAYNAKLAR.....  | 76    |
| EKLER.....   | 80    |
| EK-1.....  | 81    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

|  | Sayfa |
|--|-------|
| <b>Şekil 3.1.</b> Karbon nanotüp yapıları a. Tek duvarlı karbon nanotüp, b. Çok duvarlı karbon nanotüp.....  | 26    |
| <b>Şekil 4.1.</b> Silika kaynaklı meso-gözenekli MCM-48 malzemesine ait geniş açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 550°C, 6 s).....   | 29    |
| <b>Şekil 4.2.</b> Silika kaynaklı meso-gözenekli MCM-48 malzemesine ait düşük açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 550°C, 6 s).....   | 29    |
| <b>Şekil 4.3.</b> Silika kaynaklı meso-gözenekli MCM-41 malzemesine ait geniş açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 550°C, 6 s).....   | 30    |
| <b>Şekil 4.4.</b> Silika kaynaklı meso-gözenekli MCM-41 malzemesine ait düşük açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 550°C, 6 s).....   | 30    |
| <b>Şekil 4.5.</b> Silika kaynaklı meso-gözenekli SBA-16 malzemesine ait geniş açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 540°C, 5 s).....   | 31    |
| <b>Şekil 4.6.</b> Silika kaynaklı meso-gözenekli SBA-16 malzemesine ait düşük açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 540°C, 5 s).....   | 31    |
| <b>Şekil 4.7.</b> Silika kaynaklı meso-gözenekli SBA-15 malzemesine ait geniş açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 540°C, 5 s).....   | 32    |
| <b>Şekil 4.8.</b> Silika kaynaklı meso-gözenekli SBA-15 malzemesine ait düşük açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 540°C, 5 s).....   | 32    |
| <b>Şekil 4.9.</b> Silika kaynaklı mezo-gözenekli MCM-48 malzemesine ait FT-IR spektrumu.....   | 33    |
| <b>Şekil 4.10.</b> Silika kaynaklı mezo-gözenekli MCM-41 malzemesine ait FT-IR spektrumu.....  | 33    |
| <b>Şekil 4.11.</b> Silika kaynaklı mezo-gözenekli SBA-16 malzemesine ait FT-IR spektrumu.....  | 34    |
| <b>Şekil 4.12.</b> Silika kaynaklı mezo-gözenekli SBA-15 malzemesine ait FT-IR spektrumu.....  | 34    |
| <b>Şekil 4.13.</b> Parçalanma öncesi(PÖ) Multiwalled karbon nano tüpüne ait FT-IR spektrumu.....   | 46    |
| <b>Şekil 4.14.</b> Parçalanma sonrası(PS) Multiwalled karbon nano tüpüne ait FT-IR spektrumu.....  | 47    |
| <b>Şekil 4.15.</b> Parçalanma öncesi-sonrası(PÖ-PS) Multiwalled karbon nano tüpüne ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.....  | 47    |
| <b>Şekil 4.16.</b> SPE, SPE/GO, ve SPE/GO/MCM-41( kütlece 1/1, 1/1.5 ve 1/2 oranlarında) kaplı elektrotların CV eğrileri. Testler 2 mM $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ redoks prob varlığında (0.1 M KCl içinde) 50mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir..... | 51    |
| <b>Şekil 4.17.</b> SPE, SPE/GO, ve SPE/GO/MCM-48( kütlece 1/1, 1/1.5 ve 1/2 oranlarında) kaplı elektrotların CV eğrileri. Testler 2 mM $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ redoks prob varlığında (0.1 M KCl içinde) 50mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir..... | 52    |
| <b>Şekil 4.18.</b> SPE, SPE/GO, ve SPE/GO/SBA-15( kütlece 1/1, 1/1.5 ve 1/2 oranlarında) kaplı elektrotların CV eğrileri. Testler 2 mM $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ redoks prob varlığında (0.1 M KCl içinde) 50mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir..... | 53    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

|  | Sayfa |
|--|-------|
| <b>Şekil 4.19.</b> SPE, SPE/GO, ve SPE/GO/SBA-16( kütlece 1/1, 1/1.5 ve 1/2 oranlarında) kaplı elektrotların CV eğrileri. Testler 2 mM $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ redoks prob varlığında (0.1 M KCl içinde) 50mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir..... | 53    |
| <b>Şekil 4.20.</b> BE , GO ve SPE/GO/MCM-41'e( kütlece: 1:1, 1:1.5, 1:2) ait anodik-katodik akım değişim sonuçları N=3 tekrar, hata çubukları standart sapmaya göre hesaplanmıştır).....   | 54    |
| <b>Şekil 4.21.</b> BE , GO ve SPE/GO/MCM-48'e( kütlece: 1:1, 1:1.5, 1:2) ait anodik-katodik akım değişim sonuçları N=3 tekrar, hata çubukları standart sapmaya göre hesaplanmıştır).....   | 55    |
| <b>Şekil 4.22.</b> BE , GO ve SPE/GO/SBA-15'e( kütlece: 1:1, 1:1.5, 1:2) ait anodik-katodik akım değişim sonuçları N=3 tekrar, hata çubukları standart sapmaya göre hesaplanmıştır).....   | 56    |
| <b>Şekil 4.23.</b> BE , GO ve SPE/GO/SBA-16'a( kütlece: 1:1, 1:1.5, 1:2) ait anodik-katodik akım değişim sonuçları N=3 tekrar, hata çubukları standart sapmaya göre hesaplanmıştır).....   | 56    |
| <b>Şekil. 4.24.</b> SPE/GO/GOx elektrotunun farklı enzim konsantrasyonlarında (1,5,10 mg/ml) LSV eğrileri ve hata çubukları( standart sapmaya göre).....   | 58    |
| <b>Şekil. 4.25.</b> SPE/GO/MCM-41/GOx elektrotunun farklı enzim konsantrasyonlarında (1,5,10 mg/ml) LSV eğrileri ve hata çubukları( standart sapmaya göre).....  | 59    |
| <b>Şekil. 4.26.</b> SPE/GO/MCM-48/GOx elektrotunun farklı enzim konsantrasyonlarında (1,5,10 mg/ml) LSV eğrileri ve hata çubukları( standart sapmaya göre).....  | 60    |
| <b>Şekil. 4.27.</b> SPE/GO/SBA-15/GOx elektrotunun farklı enzim konsantrasyonlarında (1,5,10 mg/ml) LSV eğrileri ve hata çubukları( standart sapmaya göre).....  | 61    |
| <b>Şekil. 4.28.</b> SPE/GO/SBA-16/GOx elektrotunun farklı enzim konsantrasyonlarında (1,5,10 mg/ml) LSV eğrileri ve hata çubukları( standart sapmaya göre).....  | 62    |
| <b>Şekil. 4.29.</b> SPE/GO/GOx elektrotunun farklı glikoz konsantrasyonlarında ( 1-3-5-7 ve 10mM) EAD eğrileri(1 mg/ml derişiminde GOx enziminin SPE/GO elektrotu üzerine 1µl kaplanmıştır).....   | 65    |
| <b>Şekil. 4.30.</b> SPE/GO/MCM-41/GOx elektrotunun farklı glikoz konsantrasyonlarında ( 1-3-5-7 ve 10mM) EAD eğrileri(1 mg/ml derişiminde GOx enziminin SPE/GO/MCM-41 elektrotu üzerine 1µl kaplanmıştır).....   | 65    |
| <b>Şekil. 4.31.</b> SPE/GO/MCM-48/GOx elektrotunun farklı glikoz konsantrasyonlarında ( 1-3-5-7 ve 10mM) EAD eğrileri (1 mg/ml derişiminde GOx enziminin SPE/GO/MCM-48 elektrotu üzerine 1µl kaplanmıştır).....  | 66    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

|   | <b>Sayfa</b> |
|---|--------------|
| <b>Şekil. 4.32.</b> SPE/GO/SBA-15/GOx elektrotunun farklı glikoz konsantrasyonlarında ( 1-3-5-7 ve 10mM) EAD eğrileri (1 mg/ml derişiminde GOx enziminin SPE/GO/SBA-15 elektrotu üzerine 1µl kaplanmıştır).....   | <b>66</b>    |
| <b>Şekil. 4.33.</b> SPE/GO/SBA-16/GOx elektrotunun farklı glikoz konsantrasyonlarında ( 1-3-5-7 ve 10mM) EAD eğrileri(1 mg/ml derişiminde GOx enziminin SPE/GO/SBA-16 elektrotu üzerine 1µl kaplanmıştır).....    | <b>67</b>    |
| <b>Şekil. 4.34.</b> SPE/GO(a)/MCM-41(b), MCM-48(c), SBA-15(d), SBA-16(e)/GOx elektrotlarının 120.sn'deki EAD akım değerleri kullanılarak ve LB yöntemiyle elde edilen Regresyon( R <sup>2</sup> ) grafikleri..... | <b>67</b>    |
| <b>Şekil. 4.35.</b> SPE/GO/SBA-15/GOx elektrotlarının 120.sn'deki EAD akım değerleri kullanılarak ve HW yöntemiyle elde edilen Regresyon( R <sup>2</sup> ) grafiği.....   | <b>68</b>    |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

|  | Sayfa |
|--|-------|
| <b>Çizelge 3.1.</b> Tek ve çok duvarlı karbon nanotüplere ait özellikler.....  | 27    |
| <b>Çizelge 4.1.</b> Silika kaynaklı gözenekli malzemeler üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri.....   | 28    |
| <b>Çizelge 4.2.</b> 0.5 mg/ml için mezo-gözenekli malzemelerin üç farklı çözücüde( Ultra saf su, DMF(Dimetilformamid) ve Etanol ) dispersiyonu.....                  | 38    |
| <b>Çizelge 4.3.</b> 1 mg/ml için mezo-gözenekli malzemelerin üç farklı çözücüde( Ultra saf su, DMF(Dimetilformamid) ve Etanol ) dispersiyonu.....                    | 38    |
| <b>Çizelge 4.4.2</b> mg/ml için mezo-gözenekli malzemelerin üç farklı çözücüde( Ultra saf su, DMF(Dimetilformamid) ve Etanol ) dispersiyonu.....                     | 39    |
| <b>Çizelge4.5.</b> Farklı miktarlarda MWCNTs ve SBA-15'inkarışımının DMF'te dispersiyonu.....  | 39    |
| <b>Çizelge4.6.</b> 1 mg/ml için multi wall karbonnanotüpün 3 farklı çözücüdeki dispersiyonu.....   | 39    |
| <b>Çizelge 4.7.</b> Multiwalled karbon nano tüpleri üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri.....  | 41    |
| <b>Çizelge 4.8.</b> Baskı devre karbon elektrotlar üzerinde gerçekleştirilen SEM/EDX MAPPING analizleri.....   | 48    |
| <b>Çizelge 4.9.</b> Elektrotların Km ve Vmax değerlerine bağlı R <sup>2</sup> değerleri.....   | 64    |
| <b>Çizelge 4.10.</b> SPE/GO/GOx ve SPE/GO/ MCM-41/GOx elektrotlarına ait gün içi LSV analizleri , standart sapma(SD) ve relatif standart sapma değerleri(RSD).....   | 70    |
| <b>Çizelge 4.11.</b> SPE/GO/GOx ve SPE/GO/ MCM-41/GOx elektrotlarına ait gün aşırı LSV analizleri , standart sapma(SD) ve relatif standart sapma değerleri(RSD)..... | 70    |

## RESİMLERİN LİSTESİ

|   | Sayfa |
|---|-------|
| <b>Resim 4.1.</b> MCM-48silika kaynaklımezo-gözenekli malzemesine ait SEM görüntüsü(10kx).....        | 36    |
| <b>Resim 4.2.</b> MCM-41silika kaynaklımezo-gözenekli malzemesine ait SEM görüntüsü(10 kx).....       | 36    |
| <b>Resim 4.3.</b> SBA-16silika kaynaklımezo-gözenekli malzemesine ait SEM görüntüsü(10 kx).....       | 37    |
| <b>Resim 4.4.</b> SBA-15silika kaynaklımezo-gözenekli malzemesine ait SEM görüntüsü(10kx).....        | 37    |
| <b>Resim 4.5.</b> Baskı devre karbon elektrotmalzemesine ait SEM görüntüsü(61x).....                  | 42    |
| <b>Resim 4.6.</b> SPE/GO/SBA-15baskı devre karbon elektrot malzemesine ait SEM görüntüsü (10 kx)..... | 42    |
| <b>Resim4.7.</b> Parçalanma öncesi Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüler(5kx).....        | 43    |
| <b>Resim 4.8.</b> Parçalanma öncesi Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüler(10kx).....      | 43    |
| <b>Resim 4.9.</b> Parçalanma öncesi Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüleri (20kx).....    | 44    |
| <b>Resim 4.10.</b> Parçalanma öncesi Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüler(30kx).....     | 44    |
| <b>Resim 4.11.</b> Parçalanma sonrası Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüleri(5kx).....    | 45    |
| <b>Resim 4.12.</b> Parçalanma sonrası Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüleri(10kx).....   | 45    |
| <b>Resim 4.13.</b> Parçalanma sonrası Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüleri(20kx).....   | 49    |
| <b>Resim 4.14.</b> Parçalanma sonrası Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüleri(30kx).....   | 50    |
| <b>Resim 4.15.</b> SPE/GO elektrotuna ait SEM görüntüsü(5kx(a), 10kx(b)).....                         | 71    |
| <b>Resim 4.16.</b> MCM-41 (a) ve SPE/GO/MCM-41 elektrotuna ait SEM görüntüleri (5kx).....             | 71    |
| <b>Resim 4.17.</b> SBA-16 (a) ve SPE/GO/SBA-16 elektrotuna ait SEM görüntüleri (5kx).....             | 71    |
| <b>Resim 4.18.</b> MCM-48 (a) ve SPE/GO/MCM-48 elektrotuna ait SEM görüntüleri (5kx).....             | 72    |
| <b>Resim 4.19.</b> SBA-15 (a) ve SPE/GO/SBA-15 elektrotuna ait SEM görüntüleri (5kx).....             | 72    |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Gerçekleştirilen bu çalışmada kullanılmış olan bazı simge ve kısaltmalar açıklamalarıyla beraber aşağıda verilmiştir.

| <b>Simgeler</b>                  | <b>Açıklamalar</b>   |
|----------------------------------|--|
| EAD                              | ElectroAnalysis Amperometric Detection                                   |
| ATR                              | Attenuated Total Reflection  |
| BE                               | Kullanılmamış Elektrot   |
| BET                              | Brunauer Emmelt ve Teller  |
| CTMABr                           | Setiltrimetil amonyum bromür   |
| CV                               | Dönüşümlü voltametri   |
| DMF                              | Dimetilformamid  |
| GO                               | Grafen Oksit   |
| FcCOOH                           | Ferrocenecarboxylic acid   |
| LSV                              | Doğrusal taramalı voltamerti   |
| FT-IR                            | Fourier Transform Infrared   |
| HCl                              | Hidroklorik asit   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | Sülfürik asit  |
| K <sub>m</sub>                   | V <sub>max</sub> 'ın yarısına ulaşmak için gerekli olan substrat miktarı |
| MCM-41                           | Mobil Crystalline Matter   |
| MCM-48                           | Mobil Crystalline Matter   |
| MWCNTs                           | Multi-walled karbon nano tüp   |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> | Sodyum silikat   |
| PBS                              | Phosphate-buffered saline  |
| RSD                              | Relatif standart sapma   |
| SBA-15                           | Santa Barbara Amorphous  |
| SBA-16                           | Santa Barbara Amorphous  |
| SD                               | Standart sapma   |
| SEM                              | Taramalı Elektron Mikroskobu   |
| SPE                              | Baskı devre elektrot   |
| TEOS                             | Tetraethyl ortosilicate  |
| UV-VIS                           | Ultraviolet visible spectrophotometer                                    |
| V <sub>max</sub>                 | Enzim reaksiyon hızı   |
| XRD                              | X- Ray Diffraction   |

## 1. GİRİŞ

Gözenekli malzemeler, içerisindeki gözeneklerin farklı büyüklük ve boyutlarda heterojen ve/veya homojen olarak dağıldığı, doğal ve yapay katı malzemelerdir. Bu tür malzemeler yaşamın her alanında karşımıza çıkmaktadır ve ilerleyen teknolojiden etkilenecek doğadaki rolünü zamana bağlı olarak arttırmaktadır. Dünya'daki birçok hafif (sünger vb. gibi) malzemenin yanında, kimya, biyoloji ve tıp endüstrisinde, uzay teknolojisinde ve günlük yaşamda kullanılan temel malzemelerin birçoğu gözenekli yapıya sahiptir[1-7]. Bu malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar, yüksek yüzey alanı, termal kararlılığı vb. gibi özelliklerinden dolayı çevre dostu benzin eldesinde, adsorpsiyon, katalizör ve ilaç taşımada kullanılan silika kaynaklı mezo-gözenekli malzemelerin modifikasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır[2,7,8]. Silika kaynaklı mezo-gözenekli malzemeler arasında en bilinenleri SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) [9, 10] ve M41S ailesidir [11-14].

M41S ailesinde yer alan MCM-41 (Mobil Crystalline Matter) ve MCM-48 türü mezo-gözenekli, silika kaynaklı nano yapıları katalizörler ilk olarak 1992 yılında Mobil Şirketi araştırma grubu tarafından sentezlenmiştir. Bu malzemeler, yüksek BET (Brauner-Emmet-Teller) yüzey alanına ( $>700 \text{ m}^2/\text{g}$ ), geniş gözenek hacmi değerlerine ( $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), düzenli gözenek dağılımlarına ve esnek sentez koşullarına sahiplerdir [15]. MCM-41 türü katalizörlerin gözenekleri iki boyutlu altıgen yapıda, MCM-48'in ise gözenekleri üç boyutlu kübik yapıdadır. Diğer silika kaynaklı destek malzemeler de yüksek termal kararlılığı ve buğday zincir yapısına sahip SBA-15 [15], SBA tipi silika malzemeler arasında en ilgi çekici mezotelyum olarak kabul edilen ve küresel morfoloji nedeniyle biyo-malzeme alanında yaygın olarak kullanılan SBA-16'dır[16].

Silika kaynaklı mezo-gözenekli malzemelerin sentezinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları: Emdirme ve çöktürme/birlikte çöktürme sol-jel, iyon değişimi, ısıl füzyon, katı-sıvı özütleme ve ıslak emdirmedir[17]. Ancak, günümüzde termal dayanım ve sentez sonrası elde edilen malzeme miktarına bağlı olarak hidrotermal sentez yöntemi, silika kaynaklı mezo-gözenekli malzemelerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilim insanlarının bu yöntemi seçmelerinin temel nedeni -kullanım amaçlarına yönelik hidrotermal yöntemle malzemelerin sentezi-

diğer bazı sentez yöntemlerinde olduğu gibi yüksek madde kullanımı olmadan silika kaynaklı mezo-gözenekli malzeme sentezi gerçekleştirmeleridir.

Biyoloji ve elekroniğin ilk buluşması olan Galvani deneyinden bugüne kadar biyoelektronik alanında oldukça ilerleme kaydedilmiştir[18]. Biyosensörler ve enzimatik yakıt hücreleri bu kapsamda geniş çalışma alanları bulan konulardır. Elektrokimyasal sistemler hem biyosensörler hem de enzimatik yakıt hücreleri için temel oluşturmuşlardır. Bunun başlıca nedenleri, elektrokimya temelli geliştirilen sistemlerin hızlı cevap süreleri, yüksek duyarlılık ve doğruluk sağlamalarıdır[19].

Elektrokimyasal biyosensörler enzimatik ve enzimatik-olmayan olmak üzere iki temel grupta sınıflandırılmıştır[20]. Enzimatik sensörlerde kullanılan en yaygın enzim glikoz oksidazdır (GOx)[21]. Enzimatik olmayan sensörlerde ise platin, altın ve bakır olmak üzere farklı metaller ve son zamanlarda ise daha çok nano malzemeler kullanılmaktadır [22]. Enzimatik yakıt hücreleri ilk kez 1964 yılında ortaya çıktığından günümüze kadar gelişimini sürdürmeye devam etmiştir[23]. Bu hücrelerin çalışma prensibi geleneksel yakıt hücreleriyle aynıdır fakat katalizör olarak enzimleri kullanır. Yakıtın (substrat) anotta enzimatik oksidasyonu sonucu açığa çıkan elektronlar elektronik bir devreyle katoda ulaşır ve burada meydana gelen enzimatik indirgenme reaksiyonuyla (genellikle oksijen indirgenmesi) ürün oluşur (genellikle su)[24]. Bu sayede iki elektrot arasında (anot ve katot) bir potansiyel fark elde edilir.

Hem elektrokimyasal enzimatik biyosensörler hem de enzimatik yakıt hücrelerinin performansı biyolojik moleküllerin iletken malzemelerin yüzeyleriyle yaptığı güçlü ve kararlı etkileşimlere (tutuklanma) bağlıdır[25]. Bu tutuklanma yöntemlerinin verimi enzimlerin bu yüzeylere nasıl bağlandığı ve kullanılan malzemelerin biyo-uyumlulukları ile ilgilidir. Günümüzde enzimlerin performansını ve elektron transferini geliştirici birçok metot kullanılmaktadır[26-29]. Bu metotlar başlıca adsorpsiyon, kovalent bağlanma ve enprapment olarak sıralanabilir[29-31]. Her bir metodun kendi içerisinde avantaj ve dezavantajı bulunmakta bu nedenle kullanılan enzim, enzimin bağlanacağı yüzey ve gerçekleşecek enzimatik reaksiyona göre her sistem için farklılık gösterebilmektedir[32].

Son zamanlarda yaptığımız çalışmalarda, mezo-gözenekli silika malzemelerin sentezi, karakterizasyonu ve heterojen katalizörlerle beraber kullanımı geniş bir kapsamda ele alınmıştır[33-35]. Özellikle silika kaynaklı SBA ve MCM destek malzemelerinin katalizörler için iyi bir destek malzemesi olduğu ortaya koyulmuştur. Ayrıca, yaptığımız diğer çalışmalarda biyosensörler ve enzimatik yakıt hücreleri alanında Fc-Nafyon yapıları karbon nanotüplerle (CNTüp) destekleyerek farklı bir yaklaşım getirilmiş ve oluşturulan elektrotlar biyosensör ve enzimatik yakıt hücrelerinde denenmiştir[36, 37].

CNTüpler biyo-uyumlu ve mükemmel elektriksel iletkenlikleriyle Fc-Nafyon kullanılan sistemin performansını artırmıştır[36]. Kullanılan sistemde Fc, elektrokimyasal yöntemler kullanılarak Nafyonun içerisine elektrostatik bağ etkisiyle yerleştirilmiş, daha sonra GOx enzimi CNTüplerin duvarlarına güçlü  $\pi$ - $\pi$  etkisi oluşturacak şekilde kimyasal çapraz bağlama yöntemiyle tutuklanmıştır. Ayrıca, enzimatik yakıt hücresi katodunda gerçekleşecek oksijen indirgenmesi reaksiyonu için yine yaptığımız çalışmalar sonucu iyi sonuçlar elde ettiğimiz bilirubin oksidaz enzimi kullanılmıştır. Herhangi bir elektron taşıyıcıya ihtiyaç duymayan bu enzim baskı devre karbon elektrotlar üzerine kaplanan CNTüpler üzerine çapraz bağlanarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada ise katalizörler için yüksek performansta destek malzemesi olarak kullandığımız biyo-uyumlu SBA ve MCM destek malzemelerine yine oldukça biyo-uyumlu CNTüpler ve GO kullanılarak iletkenlik kazandırılmaya çalışılmıştır. Daha sonra, biyolojik sistemler için oldukça uygun olan bu iki malzemenin oluşturduğu yeni yüksek yüzey alanı ve iletkenliğe sahip malzeme daha önce geliştirdiğimiz metotlarla enzim tutuklanması için kullanılarak enzim elektrotları hazırlanmıştır. Son olarak, elde edilen bu enzim elektrotlarının glikoz tayini ve glikoz-hava enzimatik yakıt hücrelerindeki performansı test edilmiştir. Bu çalışmanın ara raporlar döneminde ve sonuç kısmında yapılan çalışmalar aşağıda detaylı olarak özetlenmiştir.

Bu kapsamda 1. ara raporda sentezleri gerçekleştirilen MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 silika kaynaklı mezogözenekli malzemelerin fiziksel özellikleri XRD(X-ışını kırınımı), FTIR(Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi) ve SEM(Taramalı elektron mikroskobu) karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen

karakterizasyon analizleri sonucunda sentezlenen gözenekli malzemelerin (MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) literatüre uygun olarak sentezlendikleri belirtilmiştir.

Gerçekleştirilen bu projenin 2. ara raporunda ise MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 destek malzemelerine iletkenlik multi-walled karbon nano tüpleriyle dispersiyon işlemleri hem kalsinasyon öncesi hem de kalsinasyon sonrası farklı çözeltiler(Saf su, etanol ve DMF gibi) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca multi-walled karbon nano tübün SEM analizleri yapılmıştır.

Yapılan bu çalışmanın 3. ara rapor döneminde MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 destek malzemeleri multi-walled karbon nano tüpleriyle dispersiyon işlemleri sonrası kütlece farklı oranlarda saf su içerisinde(1/1, 1/1.5 ve 1/2; multi-walled karbon nanotüp(MWCNTs)/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) süspansiyonları hazırlanmıştır. Elde edilen süspansiyonlarla baskı devre karbon elektrotlar üzerine kaplama işlemleri gerçekleştirilmiş ancak tekrar kaplama işlemlerinde tekrarlanabilirliğin elde edilemediği belirlenmiştir. Bu sonucun, MWCNTs ile elde edilen silika kaynaklı mezogözenekli süspansiyonların yeterli düzeyde disperse olmadıklarından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenden dolayı, MWCNTs yerine silika kaynaklı mezogözenekli malzemelere iletkenlik kazandırmak için grafen oksit(GO) kullanılmıştır. Daha sonra saf su kullanılarak kütlece farklı oranlarda grafen oksit ve silika kaynaklı mezogözenekli (1:1, 1:1.5 ve 1:2; GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) süspansiyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyonların SPE'ler üzerine kaplandıkları gözlenmiştir. Silika kaynaklı mezogözenekli malzemelerle ve GO ile hazırlanan süspansiyonlar üzerinde optimizasyon çalışmaları lineer LSV ve CV elektrokimyasal analiz yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda kütlece 1:1 oranında GO/MCM-41 ve SBA-15 süspansiyonları ile kaplanan SPE'ların daha iyi katalitik etkiye sahip oldukları gözlenmiştir. 3. Ara raporun son bölümünde GO ve 1:1 oranında GO/MCM-41 kaplı SPE'nin üzerine glikoz oksidaz enzimi adsorpsiyon yöntemiyle tutuklanması gerçekleştirilmiştir ve LSV kullanılarak glikoza karşı verdiği katalitik cevap incelenmiştir.

Gerçekleştirilen bu projenin son aşamasında ise GO/mezo-Gözenekli malzemelerle farklı GOx konsantrasyonlarında LSV analizleri, GO/mezo-gözenekli malzemelerle farklı glikoz konsantrasyonlarında EAD analizleri ve GO/mezo-gözenekli malzemelerin 5mM glikoz gün içi ve gün aşırı LSV analizleri gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmalarına göre seçilen zaman, konsantrasyon ve akım değerleri kullanılarak (LSV eğrilerine ait veriler) 3 farklı yöntemle regresyon ( $R^2$ ) değerleri hesaplanmıştır. GO ve silika-bazlı GO kaplı SPE'lara ait sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca enzimle tutuklanmış GO ve silika-bazlı GO kaplı SPE'ların biyo-yakıt hücrelerinde kullanılması incelenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. GO ve silika-bazlı GO kaplı SPE'ların analiz öncesi SEM/EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak silika-bazlı GO kaplı SPE'lar içerisinde en tutarlı sonuçları SPE/GO/MCM-41/GOx(kütlece 1/1; GO/MCM-41) elektrotuna ait olduğu belirlenmiştir. GO kaplı SPE'ler ile karşılaştırıldığının önemli bir farkın olmadığı gözlenmiştir. Gün aşırı analiz sonuçlarına göre (14. gün sonunda elde edilen analiz sonuçlarına göre) SPE/GO/MCM-41/GOx elektrotuna ait katalitik aktivite kaybı %18.6 ve RSD değerleri; 0mM; 3,82 ve 5mM: 9,87 sırasıyla olarak hesaplanmıştır. SPE/GO/GOx elektrotuna ait değerler ise %81.18 ve RSD değerleri ise 0mM; 2,54 ve 5mM: 23.65 olarak hesaplanmıştır.

## 2. AMAÇ ve KAPSAM

Silika kaynaklı mezo-gözenekli destek malzemeleri düzenli gözenek yapıları ve yüzey morfolojisi nedeniyle katalizör ve ilaç taşıyıcısı gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca, bu destek malzemeleri yüksek yüzey alanı ve termal stabilite, kalın gözenek duvarları, değişebilen gözenek boyutları ve dar gözenek dağılımlarına sahiptirler. Bu özellikleriyle biyolojik moleküllerin performans ve dayanıklılıklarını iyileştirebilecekleri düşünülmektedir. Fakat, bu malzemelerin elektrokimyasal sistemlerde kullanılabilmesi için elektriksel iletkenlik kazanması gerekmektedir.

Son yıllarda, karbon nano-malzemeler yüksek elektrik iletkenlikleri ve yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle birçok uygulamada kullanılmaktadır. Özellikle elektrokimyasal tekniklerin fazlaca kullanıldığı biyosensör ve enzimatik yakıt hücreleri çalışmalarında elektrotların hassasiyetini artırmakta ve biyo-moleküller için tutuklanma yüzeyi oluşturmak için tercih edilmektedir. Gerçekleştirilecek olan bu proje kapsamında silika kaynaklı mezo-gözenekli malzemeler sentezlenecek ve karbon nano-malzemelerle iletkenlik kazanmaları sağlanacaktır. Daha sonra, bu malzemeler enzim tutuklanması için denenecek ve model uygulama olarak biyosensör ve enzimatik yakıt hücreleri kullanılarak test edilecektir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1.Hidrotermal Yöntemle MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16 Silika Kaynaklı Gözenekli Malzemelerin Sentezi

##### 3.1.1.Hidrotermal yöntemle MCM-41 silika kaynaklı Gözenekli malzeme sentezi

MCM-41 destek maddeleri, geniş yüzey alanlarına ve çok dar gözenek boyut dağılımları sahip olmaları yanında gözenek çapları 15 ile 100 Å arasında ayarlanabilmektedir. MCM-41 mezo gözenekli, nano yapıları katalizörler ilk olarak 1992 yılında Mobil araştırma grubu tarafından sentezlenmiştir[38-40]. MCM-41'in gözenekleri iki boyutlu altıgen yapıdadır[38-40]. 1990'lı yıllarda mobil şirketi araştırmacıları tarafından keşfedilen, M41S serisi mezogözenekli moleküler eleklerin bir üyesi olan MCM-41, yüksek yüzey alanı ve üniform gözenek boyut dağılımı nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bu mezo gözenekli moleküler elekler petrokimya endüstrisinde adsorban olarak, nanometre kaplama ve makro molekül sentezinde bazı uygulama potansiyeline sahiptirler. Ancak saf MCM-41 mezo gözenekli moleküler elekler petrol proseslerinde düşük hidrotermal kararlılık, düşük katalitik aktivite ve zayıf yüzey asiditesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu sebeplerden dolayı son yıllarda araştırmalar MCM-41'in modifikasyonu yönünde artış göstermiştir[38, 41].

MCM-41 sentezinde yer alan bileşenler yapı belirleyici yüzey aktif madde, silika kaynağı, çözücü ve katalizör (asit ya da baz) olmak üzere 4 adettir[42]. Kullanılan bileşenler[38]:

- Yüzey aktif madde; setiltrimetil amonyum bromür (CTMABr:Merck)
- Silika kaynağı; sodyum silikat çözeltisi (Kütlece %27 SiO<sub>2</sub>:Merck)
- Çözücü; deiyonize su
- Sentez çözeltisinin pH'ı ayarlamak için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Merck)

Diğer bir destek maddesi olan MCM-41'in sentezinde uygulanan yöntemin temeli Güçbilmez (2005) ve Şener, Doğu, Doğu(2006) tarafından yapılan iki ayrı çalışmadan yararlanılarak oluşturulmuştur[42,43]. Destek maddelerinin sentezinde uygulanan reçete söz konusu çalışmalardan yararlanılarak yapılan modifikasyonlar sonucunda belirlenmiştir.

### Sentez Aşamaları:

1. Yüzey aktif maddesi saf suda çözülür.
2. Elde edilen çözelti sıcaklığı 30°C'de sabit tutularak berrak bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırılır. Berrak çözelti oluştuktan sonra karışma işlemi ile beraber çözeltilere silika kaynağı olarak kullanılan sodyum silikat damla damla ilave edilir. Bu işlemler sonunda elde edilen çözeltinin pH değeri 11'e ayarlanır. pH değeri ayarlanan çözelti yaklaşık 1 saat daha karıştırılır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra içerisinde teflon kap bulunan çelik otoklava aktarılan çözelti 96 saat boyunca 120°C'de etüvde bekletilir. Bu işlem sonucunda sentezlenen numune jel halini alır. Jel numune filtrelenerek katı içerik elde edilir. Elde edilen katı sentez numunesi pH değeri 7'ye yakın bir değerde sabitleninceye kadar vakumlu filtrasyon ile üzerinden saf su geçirilerek yıkanır.
3. Vakumlu filtrasyon işlemiyle istenen pH değerine ulaşıldıktan sonra elde edilen katı ürün oda koşullarında kurutulur.

Sentez işleminin son aşamasında sentezlenen katı ürün, içerisinde "membran filtre bulunan kuvars cam tüpü" kullanılarak 550°C'de 6 saat boyunca kalsine edilir ( tüpün çapı-boyu; 1,5 cm -100cm). Kalsinasyon işlemi cam tüpün tüp fırınında yatay konumda yerleştirilmesiyle ve kalsinasyon sırasında ısıtma oda sıcaklığından başlayarak 1°C/dak. ısıtma hızıyla 550°C'de gerçekleştirilmiştir[38].

### **3.1.2. Hidrotermal yöntemle MCM-48 silika kaynaklı gözenekli malzeme sentezi**

Çalışma kapsamında MCM-48 sentezi literatürde yer alan reçetenin sentez koşullarının modifikasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sentez yöntemi kullanılmıştır, sentez aşamaları maddeler halinde aşağıda verilmiştir[44].

### Sentez Aşamaları:

1. İlk olarak yüzey aktif madde hazırlanır. Hazırlanan çözelti 30°C'de karıştırılır tam çözünme sağlandıktan sonra sentezde silika kaynağı olarak kullanılan tetra etil orto silikat (TEOS) çözeltilere damla damla eklenir. 400-500 rpm'de 90 dakika karıştırılır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti, içerisinde teflon kap bulunan çelik otoklava yerleştirilerek 72 saat boyunca 120°C'de

etüvde bekletilir. Numune etüvden alındıktan sonra pH 7 olana kadar distile suyla yıkanır.

2. Yukarıdaki işlemler sonucunda elde edilen katı ürün 18 saat süresince 40°C'de kurutulur.
3. Sentezlenen katı ürün, içerisinde membran filtre bulunan kuvars cam tüpü kullanılarak 550°C'de 6 saat boyunca kalsine edilir. Bu amaçla, 1,5 cm çapında 100cm boyundaki cam tüp yatay konumda tüp fırına yerleştirilir. Isıtma işlemi kuru hava akışı altında oda sıcaklığından başlatılarak 1°C /dk. ısıtma hızıyla belirlenen kalsinasyon sıcaklığına getirilir.

### 3.1.3. Hidrotermal yöntemle SBA-15 silika kaynaklı gözenekli malzeme sentezi

Silika kaynaklı SBA-15 dar, düzgün gözenek dağılımına sahip gözenek çapları 5 ve 15 nm arasında ayarlanabilen mezogözenekli bir silis elektir. Duvar kalınlığı 3,1-6,4 nm'dir. Yüksek iç yüzey alanına (400-900 m<sup>2</sup>/g) sahip olması nedeniyle çok çeşitli uygulamalarda tercih edilmektedir. Adsorpsiyon, ayırma işlemlerinde, nano yapıları karbon veya platin üretiminde ve katalizörler için destek maddesi olarak kullanılabilir.

Gerçekleştirilen bu proje kapsamında SBA-15'in sentezi gerçekleştirilmiş. SBA-15 gözenekli malzemelerin sentezinde kullanılan ana bileşenler aşağıda sıralanmıştır. Hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezi gerçekleştirilen SBA-15 gözenekli malzemelerin sentez aşamaları maddeler halinde verilmiştir[44].

- Yüzey aktif madde; pluronic p123(Aldrich)
- Silika kaynağı; tetraethyl orthosilicate(TEOS:Merck)
- Çözücü; deiyonize su
- pH'ı ayarlamak için; HCl asit(Merck)

#### Sentez Aşamaları:

1. İlk olarak yüzey aktif madde çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan çözelti 4 saat boyunca 40°C'de karıştırılır. Sentezde silika kaynağı olarak kullanılan tetra etil orto silikat (TEOS) çözeltiye TEOS/Pluronic p123 oranı "2" olacak şekilde eklenir ve 2 saat süresince karıştırılır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra

çözelti, içerisinde teflon kap bulunan çelik otoklava yerleştirilerek 48 saat boyunca 100°C'de etüvde bekletilir. Bu işlem sonucunda sentezlenen numune jel halini alır. Numuneyi jel halinden ayırmak için karışım deiyonize su ile yıkanarak filtrelendir.

2. Yukarıdaki işlemler sonucunda elde edilen katı ürün 12 saat süresince 80 °C'de kurutulur.
3. Sentezlenen katı ürün, içerisinde membran filtre bulunan kuvars cam tüpü kullanılarak 540°C'de 5 saat boyunca kalsine edilir. Bu amaçla, 1,5 cm çapında 100cm boyundaki cam tüp yatay konumda tüp fırına yerleştirilir. Isıtma işlemi kuru hava akışı altında oda sıcaklığından başlatılarak 1°C /dk. ısıtma hızıyla belirlenen kalsinasyon sıcaklığına getirilir[38].

#### **3.1.4. Hidrotermal yöntemle SBA-16 silika kaynaklı gözenekli malzeme sentezi**

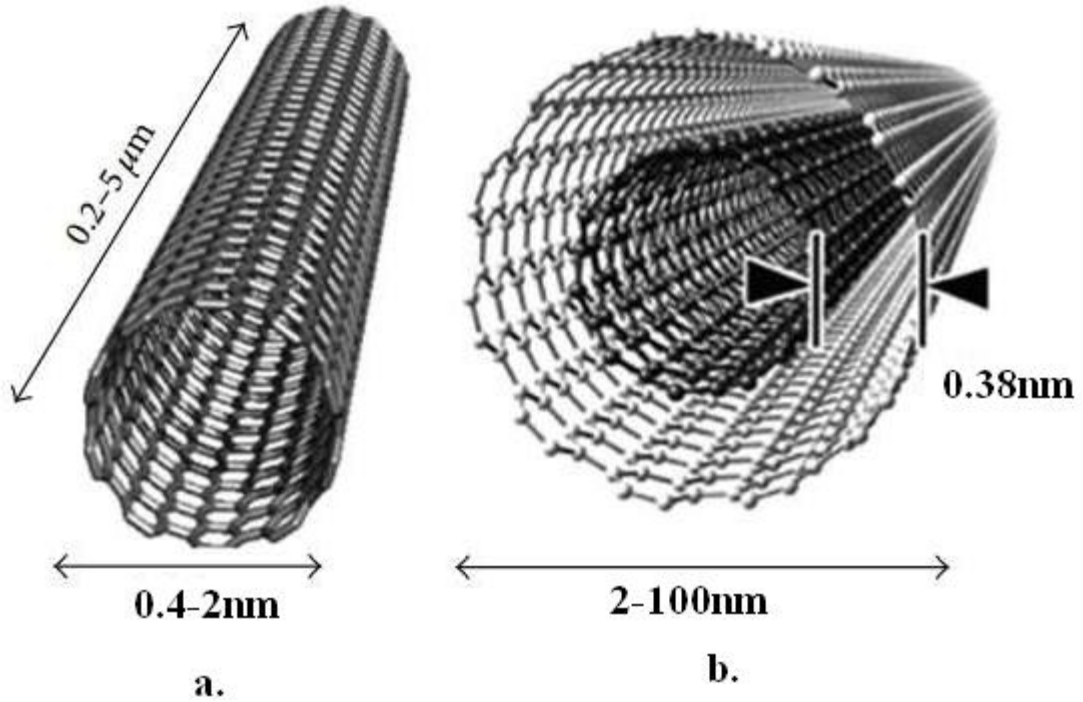
Çalışma kapsamında SBA-16 gözenek malzemesinin sentezi Şimşek ve ark. (2019) tarafından belirlenen sentez koşullarının modifikasyonu ile gerçekleştirilmiştir. SBA-16 sentezinde direk hidrotermal yöntem kullanılmıştır[35]. SBA-16 gözenekli malzemelerin sentezinde kullanılan ana bileşenler aşağıda sıralanmıştır;

- Yüzey aktif madde; pluronic p127(Aldrich)
- Silika kaynağı; tetraethyl orthosilicate(TEOS:Merck)
- Çözücü; deiyonize su
- pH'ı ayarlamak için; HCl asit(Merck)

Mezogözenekli yapıya sahip SBA-16' nın literatüre uygun olan sentetik prosedürü aşağıdaki gibidir. 2g P127 ve 5g KCl 120 ml HCl içine eklenerek karışım 2 saat boyunca 38°C'de karıştırılmış ve sonra TEOS eklemesi yapılmıştır. Elde edilen çözelti 38°C'de 10 dk. boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 300ml saf suyla yıkama işlemi sonrasında elde edilen katı madde 24 saat boyunca 100 °C' de etüvde kurutulmuştur. Son olarak etüv sonrası elde edilen katı madde, 540°C de 5 saat boyunca kalsine edilerek sentez aşamaları tamamlanmıştır.

### 3.2. Karbon Nanotüpler

İlk defa, karbon nanotüpler Iijima tarafından 1991 yılında sentezleri gerçekleştirilmiştir [45]. Iijima'nın keşfi ve Dunlop[46] ve arkadaşlarının tek duvarlı karbon nanotüpleri sentezlerinde sonra bu malzemelerin kayda değer özellikleri nedeniyle( avantajları nedeniyle), dünya genelinde bilim insanlarının ilgisini çekmiştir. Fulleren sentezinin devamı olan karbon nanotüp araştırmaları günümüzde nanopartikül bazlı teknolojilerin geliştirilmesinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir[47]. Sentezleri gerçekleştirilen karbon nanotüpleri ilk kez elektronik, plastik, optik, nanoteknolojinin bünyesinde yer alan materyallerin yapısına katkı maddesi olarak eklenerek kullanılmıştır. Daha sonra, 21. yüzyılın başlarında itibaren farklı alanlarda kullanılır hale gelmiştir örneğin; eczacılık ve tıp alanında ilaç taşıma ve terapötik olarak kullanılmıştır. Bu alanlarda tercih edilmelerinin nedeni ise mükemmel kimyasal kararlılık ve 29 yüksek elektronik poliaromatik yapıları ve yüksek yüzey alanı sahip olmalarıdır. Kullanım alanlarının başında terapötik ajanları (protein, antikorlar, ilaç, enzimler ya da DNA vb. gibi) absorblayabilir ya da konjugat oluşturabilme[48] özellikleri gelmektedir. Bunlara ek olarak klinik diagnostik sistemlerin geliştirilmesinde de karbon nanotüplerin etkinliği zamanla artmakta ve karbon nanotüp temeline dayanan birçok biyo- ve immünosensör alanlarında kullanılmaktadır. Karbon nanotüplerin yapıları Şekil 3.1'de verilmiştir.



**Şekil 3.1.** Karbon nanotüp yapıları a. Tek duvarlı karbon nanotüp, b. Çok duvarlı karbon nanotüp (Sajid vd. 2016).

Karbon nanotüpler sadece karbon (C) atomlarından oluşur ve birbirine komşu benzen halkalarının tübüler bir yapı oluşturmak üzere sarılmasıyla meydana gelir. Bu sentetik nanomateryal grafit ve elmasla beraber karbonun üçüncü allotropu olan fullerenler ailesinin bir üyesidir. Yapısında hem  $sp^2$  hem de  $sp^3$  hibritleşmesinde karbon atomları bulunmaktadır. Karbon nanotüpler iki sınıfa ayrılır (sahip olduğu katmanlara bakımında):

- a. Tek duvarlı karbon nanotüpler (Single-walled carbon nanotubes, SWCNT)
- b. Çok duvarlı karbon nanotüpler (Multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)

Tek duvarlı karbon nanotüpler tek bir grafen tabakasının kıvrılmasıyla elde edilirken, birden fazla tabakanın kıvrılmasıyla çok duvarlı karbon nanotüpler elde edilir. Tek duvarlı karbon nanotüpler çoğunlukla 0,4-2 nm arası çapa sahip olurken, çok duvarlı karbon nanotüpler 2 ile 100 nm arası çap genişliğine sahiptir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin uzunlukları ise 0,2 µm'den birkaç mikrometreye kadar değişebilmektedir (Sajid vd. 2016). Tek ve çok duvarlı karbon nanotüplere ait özellikler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Tek ve çok duvarlı karbon nanotüplere ait özellikler[48].

| SWCNT(Tek duvarlı karbon nanotüp)      | MWCNT(Çok duvarlı karbon nanotüp)                       |
|--|---|
| Bir grafen katmanı içerir              | Birden fazla grafen katmanı içerir                      |
| Sentez için katalizör gerekli          | Sentez için katalizör gerekli değil                     |
| Çoklu sentezi zor                      | Çoklu sentezi kolay                                     |
| Fonksiyonellemede daha çok hata        | Fonksiyonellemede daha az hata fakat geliştirilmesi zor |
| Sentez saflığı düşük                   | Sentez saflığı yüksek                                   |
| Vücutta birikimi az                    | Vücutta birikimi yüksek                                 |
| Kolay karakterizasyon ve değerlendirme | Zor karakterizasyon ve değerlendirme                    |
| Bükülmesi kolay                        | Bükülmesi zor   |

### 3.3. Grafen Oksit

GO tek bir tane grafit tabakasının bazal ve yüzey köşelerinden epoksi(C-O-C), hidroksi(C-OH), karbonil( C=O) ve karboksili asid (COOH) grupların oksitlenmesiyle elde edilir[49]. Ancak bu fonksiyonel gruplar yüzeyde rastgele dağılmış şekilde yer alırlar. Bu fonksiyonel gruplar GO'in elektrik iletkenliğini olumsuz yönde etkilerler( elektrik iletkenliğinde düşüşe neden olurlar). Ancak modifikasyonlar GO'lerin iletkenlikleri yükseltilebilir. GO su içerisinde kolaylıkla disperse olur[50]. Ayrıca polar çözücülerle örneğin DMF, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), ethylene glycol ve pyridine, tetrahydrofuran (THF) ile direk disperse olabilir[51]. Dahası GO'ler kontrol edilebilir, mekanik, elektronik, termal ve optik özellikleri nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir[52].

#### 4. ANALİZ ve BULGULAR

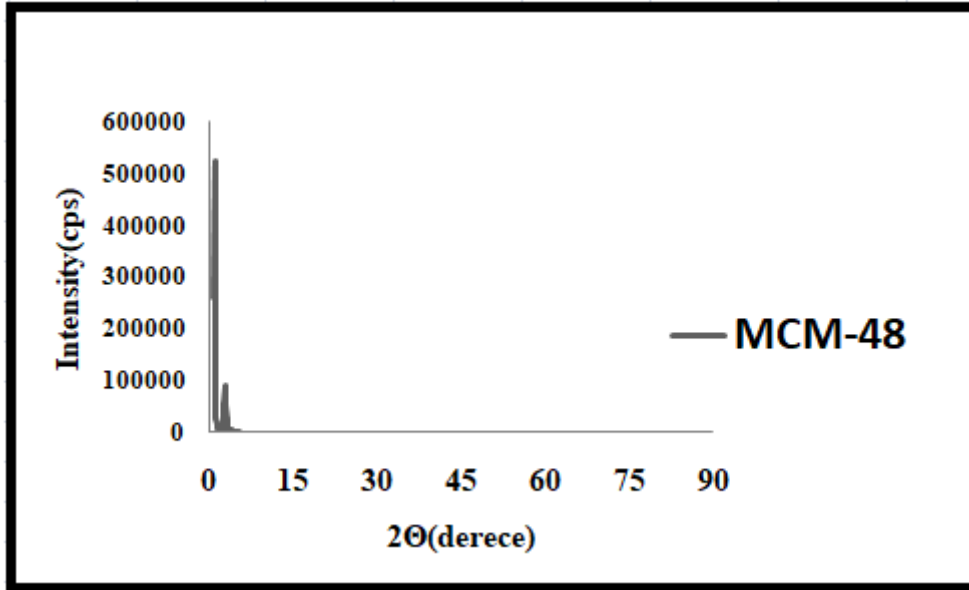
##### 4.1. MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 Silika Kaynaklı Mezo-Gözenekli Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları

Bu çalışma kapsamında sentezlenen silika kaynaklı mezo-gözenekli malzemelerin fiziksel özellikleri XRD, FTIR ve SEM analiz yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen silika kaynaklı malzemeler üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri Çizelge 4.1’te verilmiştir.

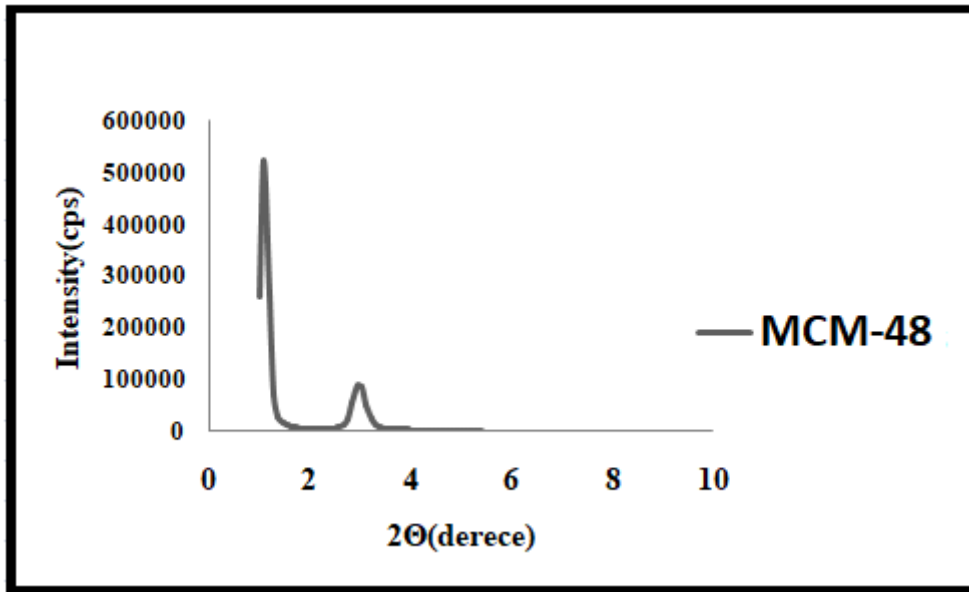
**Çizelge 4.1.** Silika kaynaklı gözenekli malzemeler üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri.

| Malzemeler | Analiz Metodu |       |     |
|------------|---------------|-------|-----|
|            | XRD           | FT-IR | SEM |
| MCM-41     | ✓             | ✓     | ✓   |
| MCM-48     | ✓             | ✓     | ✓   |
| SBA-15     | ✓             | ✓     | ✓   |
| SBA-16     | ✓             | ✓     | ✓   |

Hidrotermal yöntemle sentezlenen silika kaynaklı malzemelerin moleküler faz yapılarını için kullanılan XRD analizleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki PANALYTICAL EMPYREAN HT-XRD cihazıyla  $2\theta=0^{\circ}-90^{\circ}$  aralığında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen silika kaynaklı gözenekli malzemelere ait geniş ve düşük açı XRD analiz sonuçları Şekil 4.1-8’de verilmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre, sentezlenen silika bazlı gözenekli malzemelerin sentezinde hidrotermal yönteminin başarıyla uygulandığı belirlenmiştir. Elde edilen temel Bragg piklerinin literatüre uygun olarak temel Bragg pikleriyle uyumlu oldukları gözlenmiştir.

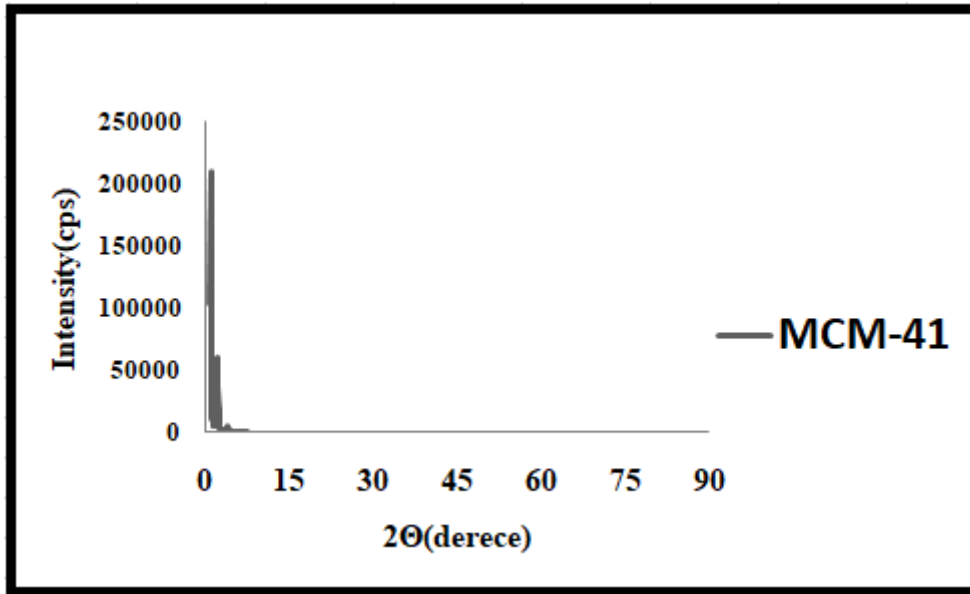


Şekil 4.1. Silika kaynaklı meso-gözenekli MCM-48 malzemesine ait geniş açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 550°C, 6 s).

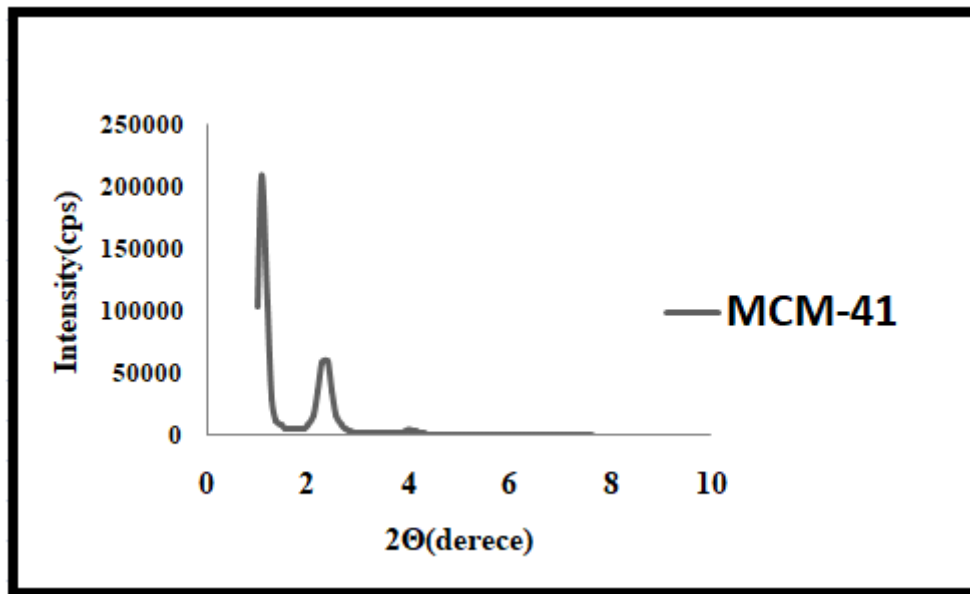


Şekil 4.2. Silika kaynaklı meso-gözenekli MCM-48 malzemesine ait düşük açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 550°C, 6 s).

Elde edilen XRD sonuçlarına göre MCM-48'e ait özellikle ( d(110) ve d(211) temel ana Bragg pikleri literatüre uygun olarak elde edilmiştir[44,53].

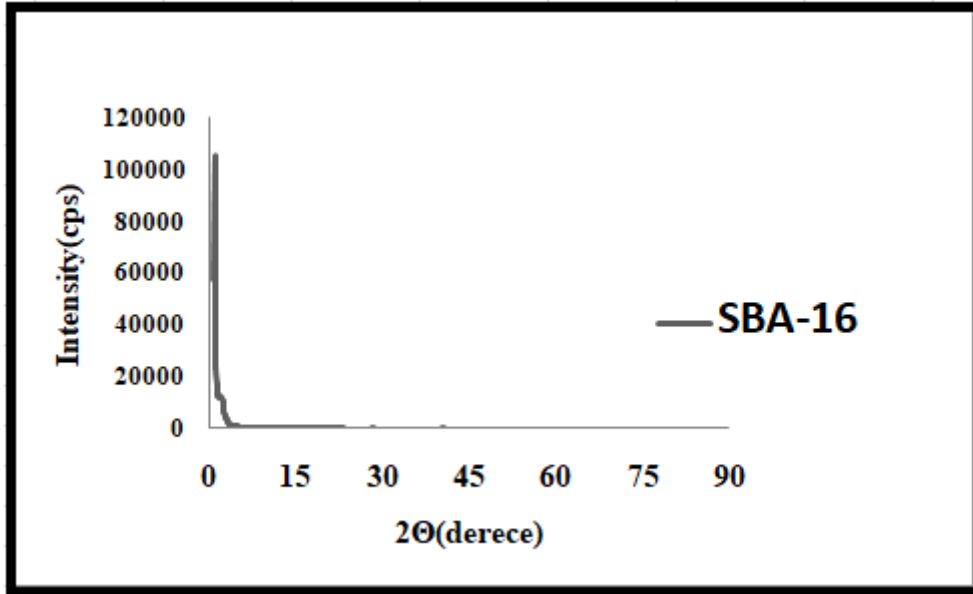


Şekil 4.3. Silika kaynaklı meso-gözenekli MCM-41 malzemesine ait geniş açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 550°C, 6 s).

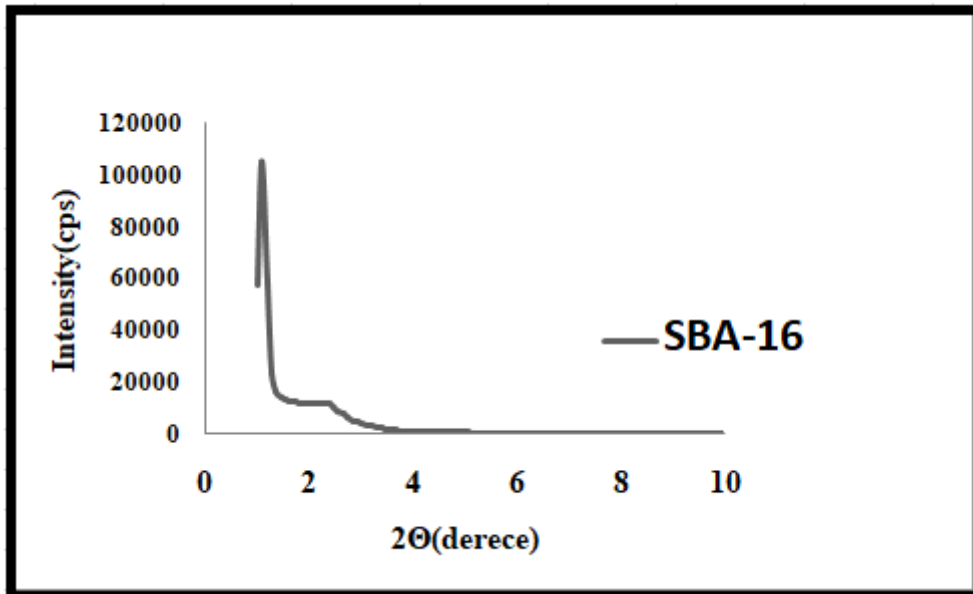


Şekil 4.4. Silika kaynaklı meso-gözenekli MCM-41 malzemesine ait düşük açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 550°C, 6 s).

MCM-41'in XRD analiz sonucuna göre Bragg temel piklerinde kaymalar gözlenirse de ( literatüre göre), ancak d(100), d(110) ve d(200) yansımalarına ait temel Bragg pikleri elde edilmiştir. Elde edilen bu temel Bragg pik değerleri MCM-41'in düzenli hegzagonal yapıda olduğunu göstermiştir (Şekil 4.3,4) [14,38].

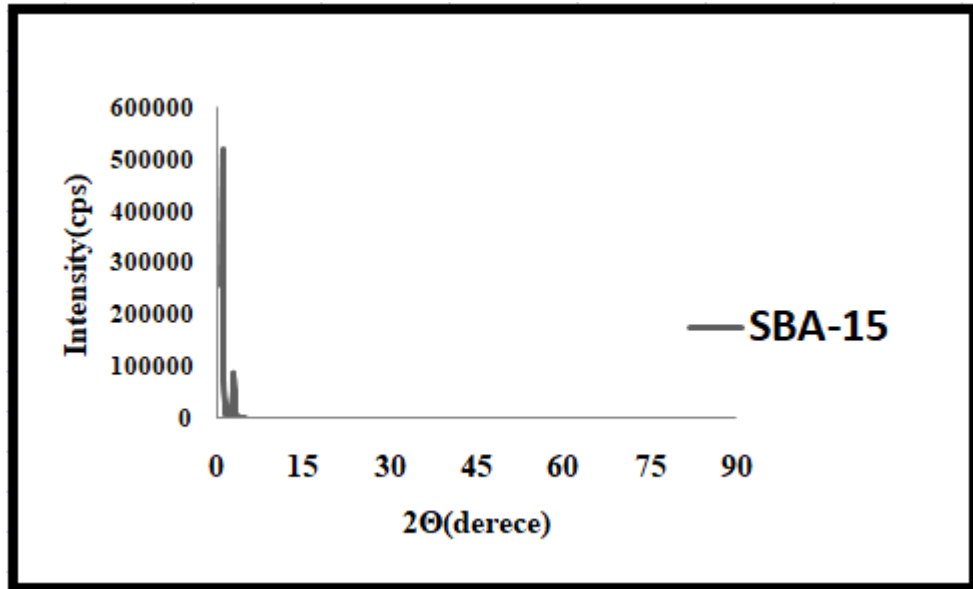


Şekil 4.5. Silika kaynaklı meso-gözenekli SBA-16 malzemesine ait geniş açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 540°C, 5 s).

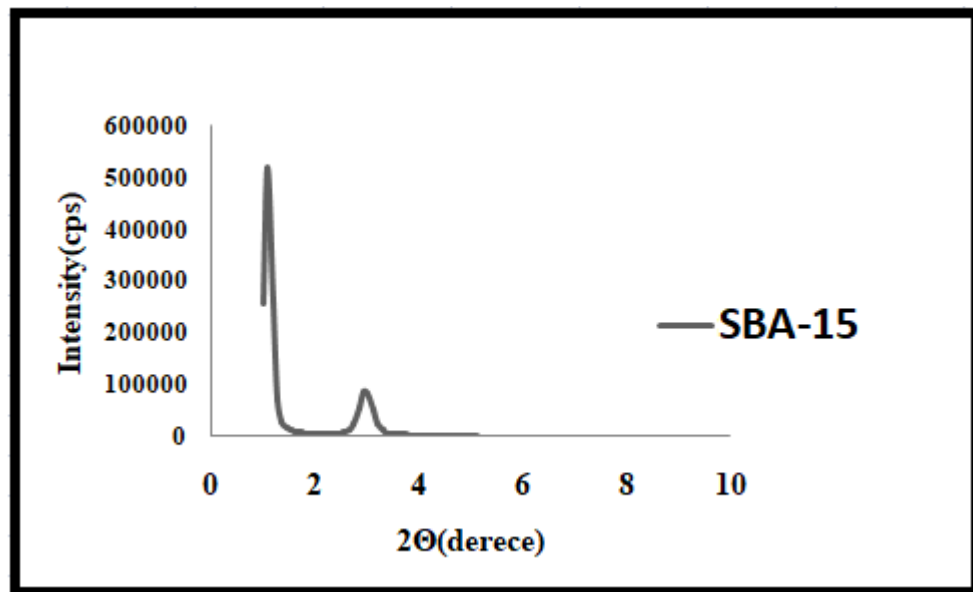


Şekil 4.6. Silika kaynaklı meso-gözenekli SBA-16 malzemesine ait düşük açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 540°C, 5 s).

Düşük açı XRD analiz sonucu SBA-16 destek maddesine ait temel ana Bragg pikinin (d110),  $2\theta:0.84'$ de elde edildiğini göstermiştir[16, 35].



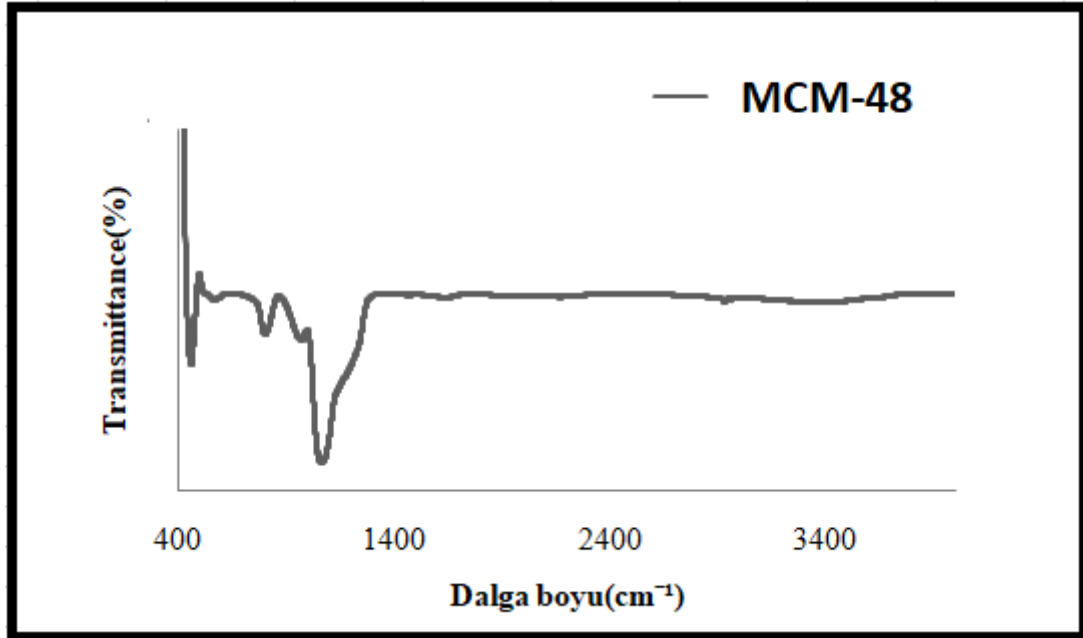
Şekil 4.7. Silika kaynaklı meso-gözenekli SBA-15 malzemesine ait geniş açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 540°C, 5 s).



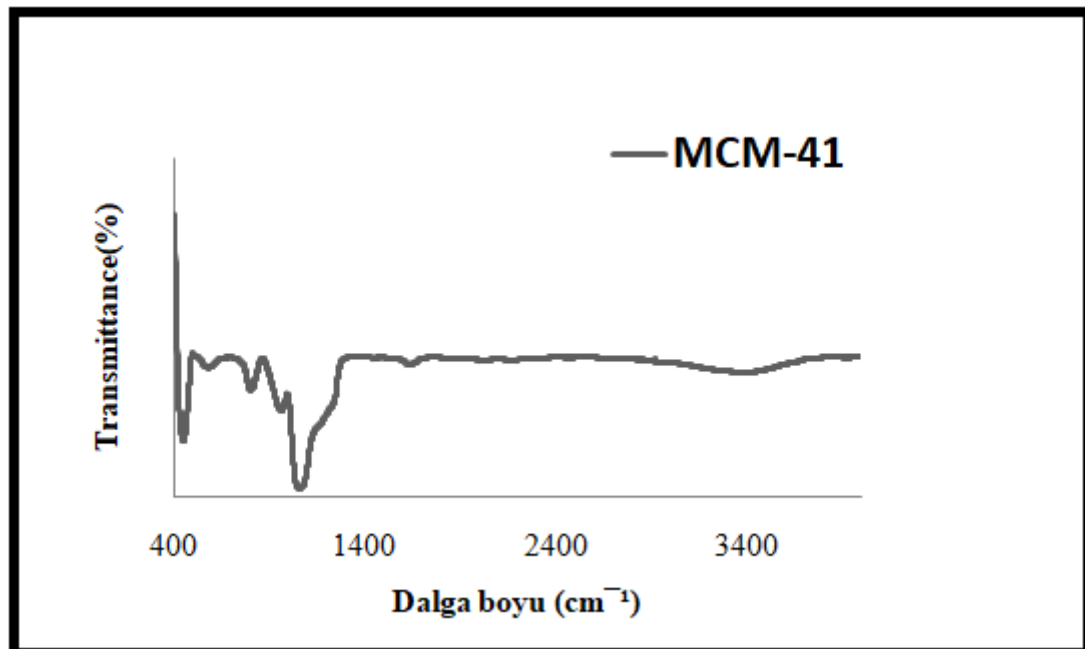
Şekil 4.8. Silika kaynaklı meso-gözenekli SBA-15 malzemesine ait düşük açı XRD kırınım diyagramları(Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi: 540°C, 5 s).

Gerçekleştirilen SBA-15 XRD analiz sonucuna göre SBA-15'in meso-gözenekli yapısına ait temel ana Bragg pikleri olan d(100) ve d(110) yansımalarının elde edildiği gözlenmiştir[38]. Çalışma kapsamında sentezlenen silika kaynaklı gözenekli malzemelerin( MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) FT-IR analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi MARAL Laboratuvarındaki Perkin Elmer marka IR cihazında;

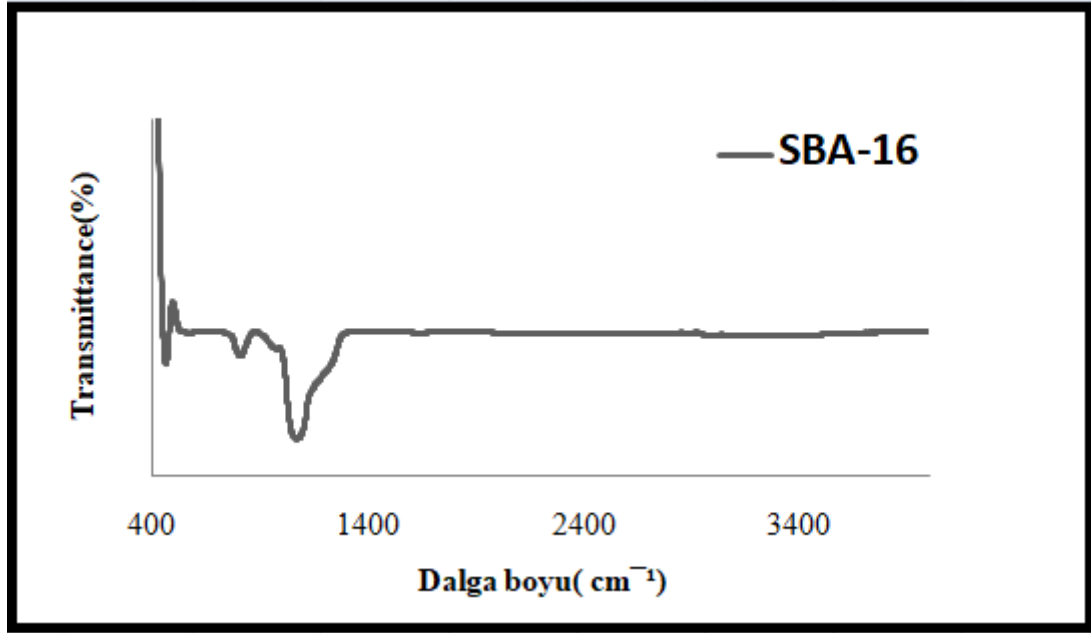
ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniği kullanılarak  $4000-300\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.9-12'de verilmiştir.



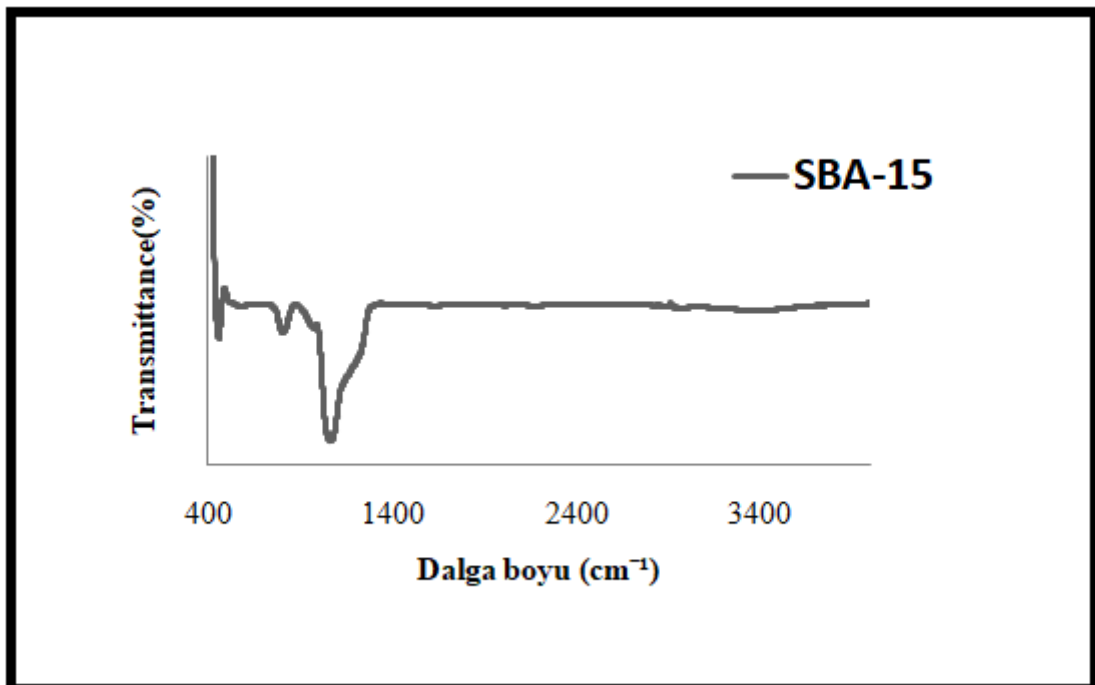
Şekil 4.9. Silika kaynaklı mezo-gözenekli MCM-48 malzemesine ait FT-IR spektrumu.



Şekil 4.10. Silika kaynaklı mezo-gözenekli MCM-41 malzemesine ait FT-IR spektrumu.



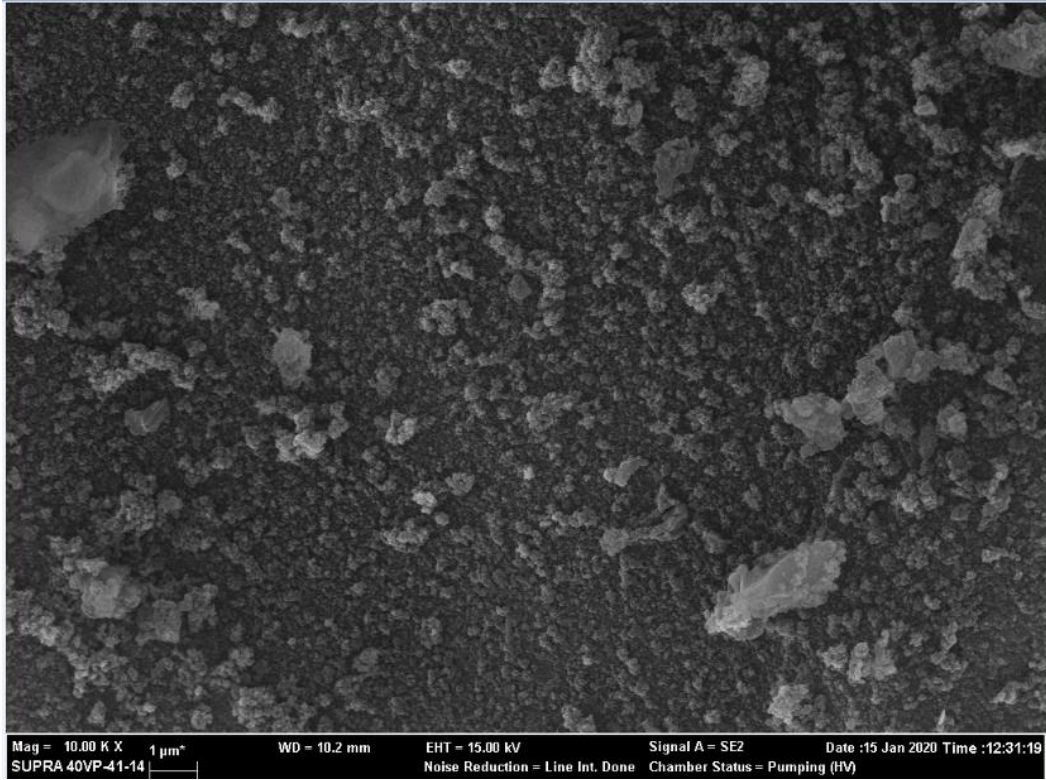
Şekil 4.11. Silika kaynaklı mezo-gözenekli SBA-16 malzemesine ait FT-IR spektrumu.



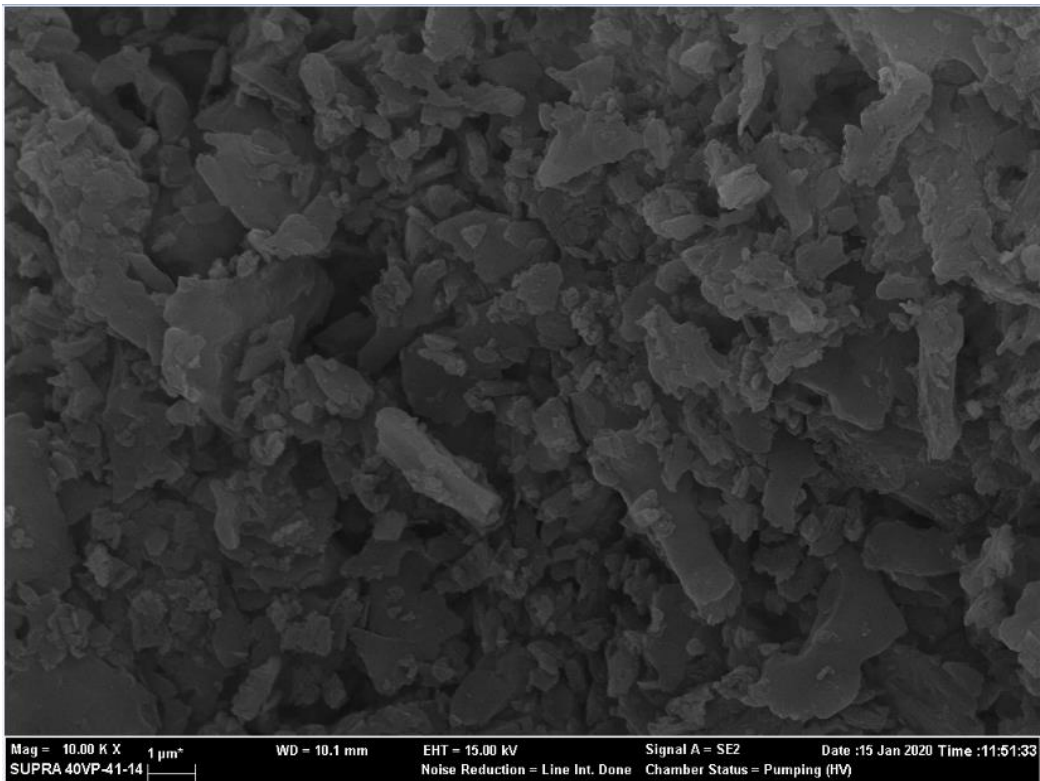
Şekil 4.12. Silika kaynaklı mezo-gözenekli SBA-15 malzemesine ait FT-IR spektrumu.

Silika kaynaklı mezo-gözenekli malzemelerin (MCM-48, MCM-41, SBA-16 ve SBA-15) FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde, silika yapısına ait Si-O-Si bantlarının,  $1059\text{cm}^{-1}$ [54],  $1053\text{cm}^{-1}$ [55],  $1065\text{cm}^{-1}$ [16] ve  $1064\text{cm}^{-1}$  [56] (MCM-48, MCM-41, SBA-16 ve SBA-15) dalga boylarında sırasıyla belirlenmiştir. MCM-41'in  $965$  ve  $789\text{cm}^{-1}$ deki bantları, sırasıyla -Si-OH ve -Si-O yapısına karşılık gelir[57]. Ayrıca  $2927$  ve  $2857$  pikleri ise  $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$  yapısının genişlemesine aittir (MCM-48)[54].  $1635\text{cm}^{-1}$  bandında yapıdaki OH'ı ve -OH gerilmesiyle yapıda bulunan suyun,  $3368\text{cm}^{-1}$  civarında geniş bir bant aralığı gösterir (özellikle MCM-41 ve MCM-48; Şekil. 3.9,10)[58].  $3725\text{cm}^{-1}$  (SBA-15) ve  $3749\text{cm}^{-1}$ deki (MCM-48) pikler ise izole merkez silano (Si-OH) gruplarının O-H'nin simetrik gerilme titreşim moduna aittir[58,59]

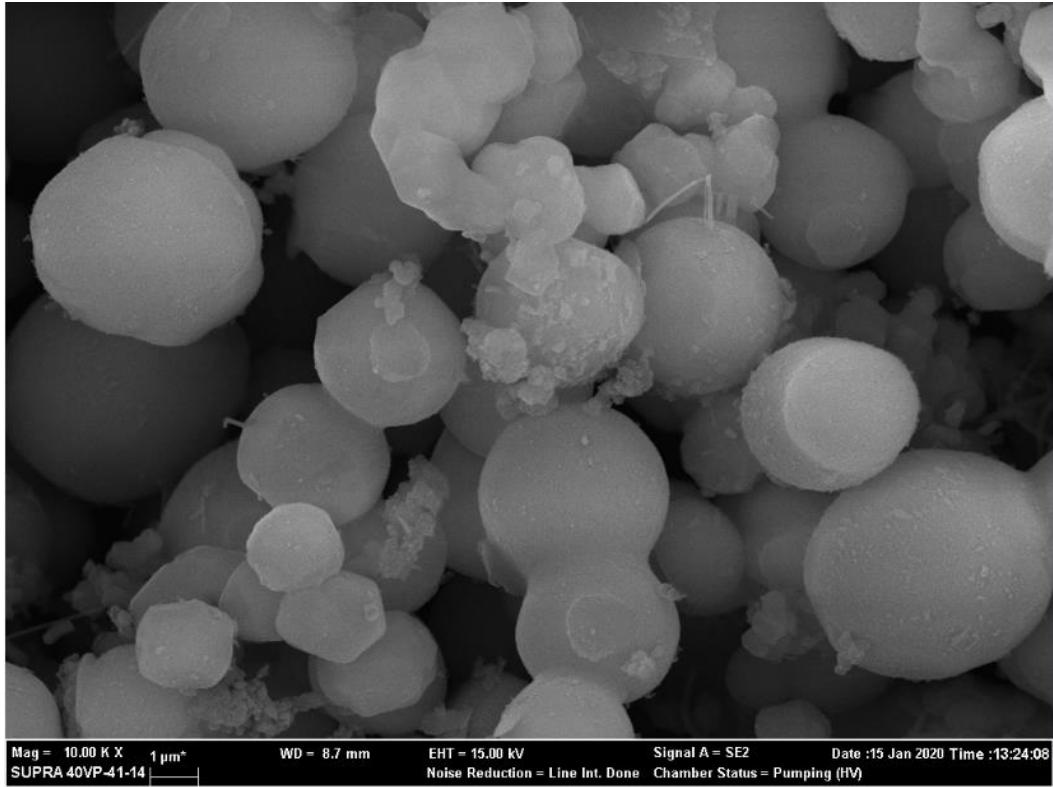
Sentezlenen silika kaynaklı mezo-gözenekli malzemelerin (MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) yüzey topograflarının belirlenmesi için SEM analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı (MARAL) bünyesinde yer alan Zeiss SupraVP 40 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen malzemelerin analiz öncesinde vakum altında altınla kaplanarak elektriksel iletkenlik kazandırılmış ve analizler numunelere platin kaplanarak gerçekleştirilmiştir. Silika kaynaklı mezo-gözenekli malzemelere ait elde edilen analiz sonuçları Resim 4.1-4'te verilmiştir.



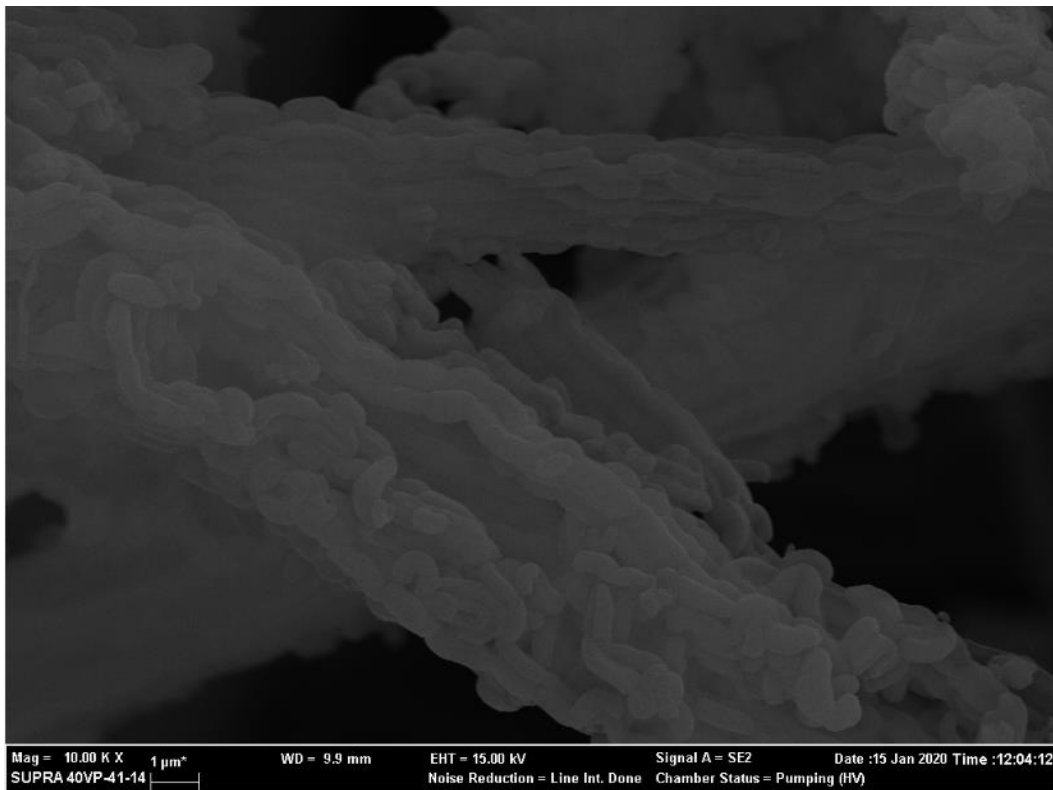
**Resim 4.1.** MCM-48silika kaynaklımezo-gözenekli malzemesine ait görüntüsü(10 kx).



**Resim 4.2.** MCM-41silika kaynaklımezo-gözenekli malzemesine ait SEM görüntüsü(10 kx)



**Resim 4.3.** SBA-16silika kaynaklımezo-gözenekli malzemesine ait SEM görüntüsü(10 kx).



**Resim 4.4.** SBA-15silika kaynaklımezo-gözenekli malzemesine ait SEM görüntüsü(10 kx)

Gerçekleştirilen SEM analiz sonuçlarına göre, MCM-48'e ait kübik [44, 60](Resim 4.1). MCM-41'e ait hegzagonal [38](Resim 4.2.). SBA-16'ya ait küresel[16,35](Resim 4.3) ve SBA-15'e ait buğday zincir yapılar[38,61] (Resim 3.4) SEM analiziyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu oldukları gözlenmiştir.

#### 4.2. MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 Silika Kaynaklı Mezo-Gözenekli Farklı Çözücülerle Dispersiyon Çalışmaları

Bu proje kapsamında sentezlenen silika kaynaklı mezo-gözenekli malzemelere iletkenlik kazandırmadan önce farklı çözücülerle dispersiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Dispersiyon işlemleri farklı ağırlıklarda( 0.5mg-2mg) ve sabit çözücü hacminde yapılmıştır. Yapılan dispersiyon işlemleri ve sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 4. 2-4'te verilmiştir. Daha sonra "Multi wall" karbon nano tüp ile SBA-15 farklı yüzdelerde karışımları yapılarak dispersiyon işlemleri DMF'te gerçekleştirilmiştir( Çizelge 4.5). Ayrıca 1mg MWCNTs'ün dispersiyon işlemleri ise üç (3) farklı çözücü kullanılarak denenmiş, sadece DMF'te disperse olduğu gözlenmiştir( Çizelge 4.6).

**Çizelge 4.2.** 0.5 mg/ml için mezo-gözenekli malzemelerin üç farklı çözücüde(Ultra saf su, DMF(Dimetilformamid) ve Etanol ) dispersiyonu

| Mezogözenekli Malzeme (0.5 mg/ml) | Ultra Saf Su | DMF | Etanol |
|-----------------------------------|--------------|-----|--------|
| SBA-15                            | ✓            | ✓   | ✓      |
| SBA-16                            | ✓            | ✓   | ✓      |
| MCM-41                            | ✓            | ✓   | X      |
| MCM-48                            | ✓            | ✓   | X      |

**Çizelge 4.3.** 1 mg/ml için mezo-gözenekli malzemelerin üç farklı çözücüde(Ultra saf su, DMF(Dimetilformamid) ve Etanol ) dispersiyonu

| Mezogözenekli Malzeme (1 mg/ml ) | Ultra Saf Su | DMF | Etanol |
|----------------------------------|--------------|-----|--------|
| SBA-15                           | ✓            | ✓   | ✓      |
| SBA-16                           | ✓            | ✓   | ✓      |
| MCM-41                           | ✓            | X   | X      |
| MCM-48                           | ✓            | X   | X      |

**Çizelge 4.4.** 2 mg/ml için mezo-gözenekli malzemelerin üç farklı çözücüde( Ultra saf su, DMF(Dimetilformamid) ve Etanol ) dispersiyonu

| Mezogözenekli Malzeme ( 2 mg/ml ) | Ultra Saf Su | DMF | Etanol |
|-----------------------------------|--------------|-----|--------|
| SBA-15                            | ✓            | ✓   | ✓      |
| SBA-16                            | ✓            | ✓   | ✓      |
| MCM-41                            | X            | X   | X      |
| MCM-48                            | X            | X   | X      |

**Çizelge4.5.** Farklı miktarlarda MWCNTs ve SBA-15'inkarışımının DMF'te dispersiyonu

| MWCNTs (%) | SBA-15 (%) | DMF (ml) | Dispersiyon |
|------------|------------|----------|-------------|
| 100        | 0          | 2        | ✓           |
| 75         | 25         | 2        | ✓           |
| 50         | 50         | 2        | ✓           |
| 25         | 75         | 2        | ✓           |
| 0          | 100        | 2        | ✓           |

**Çizelge 4.6.** 1 mg/ml için multi wall karbonnanotüpün 3 farklı çözücüdeki dispersiyonu

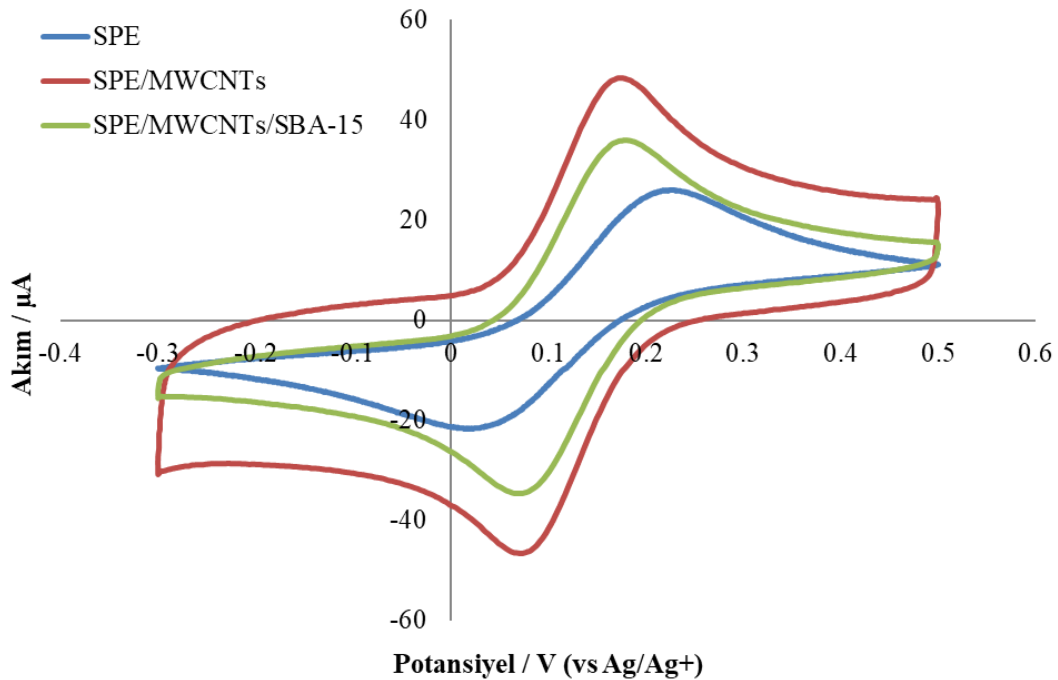
| Malzeme          | Ultra Saf Su | DMF | Etanol |
|------------------|--------------|-----|--------|
| MWCNTs (1 mg/ml) | X            | ✓   | X      |

### 4.3. Mezo-Gözenekli Malzemelerin Elektrokimyasal Performans Ön Denemeleri

Dispersiyon çalışmalarından sonra ön deneme olarak SBA-15 ve MWCNTs ile farklı çözeltiler oluşturulmuş ve baskı devre karbon elektrot (SPE, screen-printedelectrode) üzerine 0,16 mg/cm<sup>2</sup> toplam malzeme yoğunluğu olacak şekilde kaplanmıştır. Kaplamalarda %50 w/w(kütlece) SBA-15/MWCNTs olacak şekilde yine %50 v/v (hacimce) etanol/saf su dispersiyonu kullanılmıştır. Daha sonra kaplanan elektrot dönüşümlü voltametri tekniği (CV) kullanılarak elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Karbon nanomalzemenin etkisini görebilmek amacıyla, sadece MWCNTs kaplı bir elektrot ve hiçbir malzeme kaplı olmayan SPE de test edilmiştir. Elde edilen CV eğrileri Şekil 4.13'de verilmiştir.

Şekil 4.13’de görüldüğü gibi SPE’den elde edilen elektrokimyasal akım değeri MWCNTs kaplanmasıyla yaklaşık 2 kat artış göstermiştir. Bu MWCNTs’lerin yüksek iletkenliğinden dolayı beklenen bir sonuçtur. Daha sonra SBA-15 ile beraber kaplanan MWCNTs’den elde edilen CV incelendiğinde akım değerinde azalma görülmüştür. Bunun sebebi toplam malzemenin kütlece %50’sinin MWCNTs’e göre çok daha az elektriksel iletkenliği olan SBA-15’in SPE yüzeyine kaplanmış olmasıdır. Bu da beklenen bir sonuçtur.

Proje kapsamında mezo-gözenekli yapıların MWCNTs’den daha iyi elektrokimyasal performans göstermesinden öte enzim tutuklanması çalışmalarındaki performansı önem taşımaktadır. Bu ön denemeye, MWCNTs ile birlikte mezo-gözenekli yapıların elektrokimyasal olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir. Bir sonraki aşamada bu deneyler hem SBA-15 hem de diğer mezo-gözenekli yapılarla tekrar edilerek enzim tutuklanması çalışmaları gerçekleştirilecektir.



**Şekil 4.13.** SPE, SPE/MWCNTs, ve SPE/MWCNTs/SBA-15 kaplı elektrotların CV eğrileri. Testler 2 mM  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$  redoksprobvarlığında (0.1 M KCl içinde) 20 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

#### 4.4. Multiwalled karbon nano tüpleri üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları

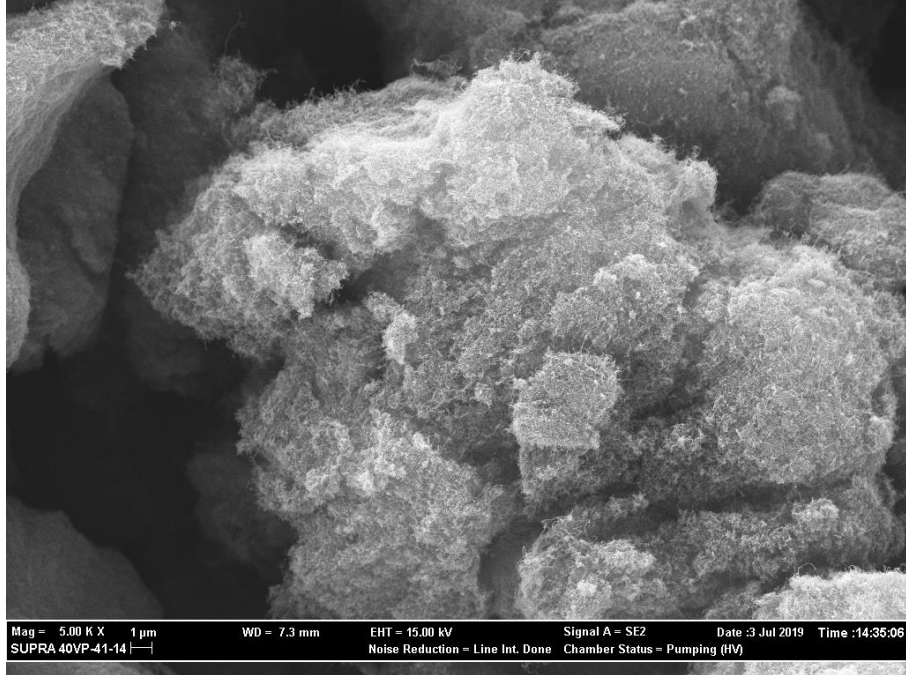
Bu proje kapsamında silika kaynaklı destek malzemelerine(MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) iletkenlik kazandıracak "multiwalled" karbon nano tüplerinin parçalama öncesi ve sonrası fiziksel ve kimyasal özellikleri SEM, FT-IR analiz yöntemleriyle incelenmiştir (Çizelge 4.7).

**Çizelge 4.7.**Multiwalled karbon nano tüpleri üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri.

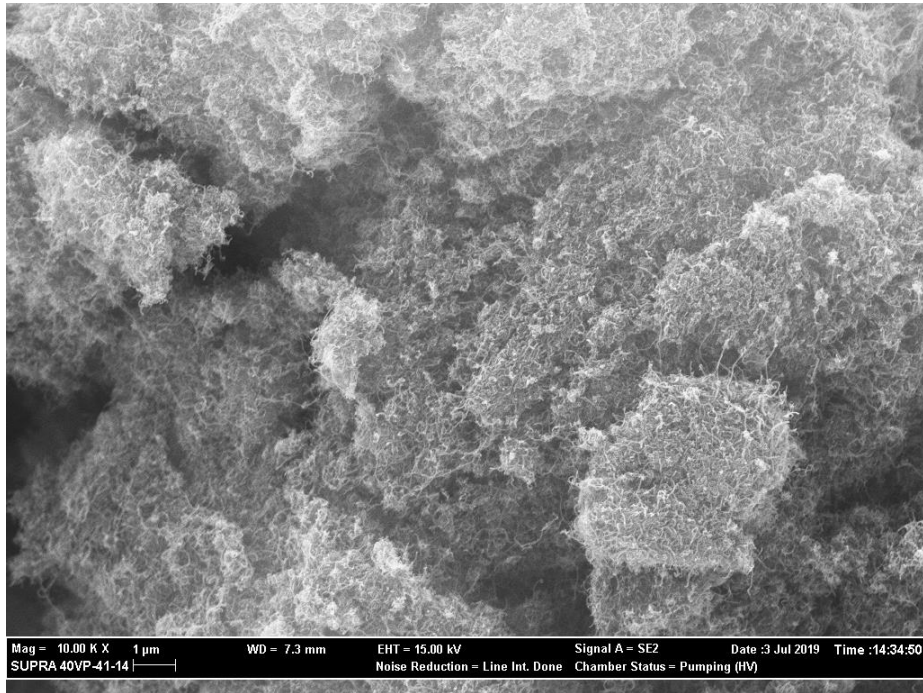
| Malzeme<br>(Multiwalled<br>Karbon Nano<br>Tüpleri) | Analiz Metodu |     |
|--|---------------|-----|
|  | FT-IR         | SEM |
| Multiwalled  | ✓             | ✓   |
| Multiwalled*                                       | ✓             | ✓   |

\*Parçalanma sonrası

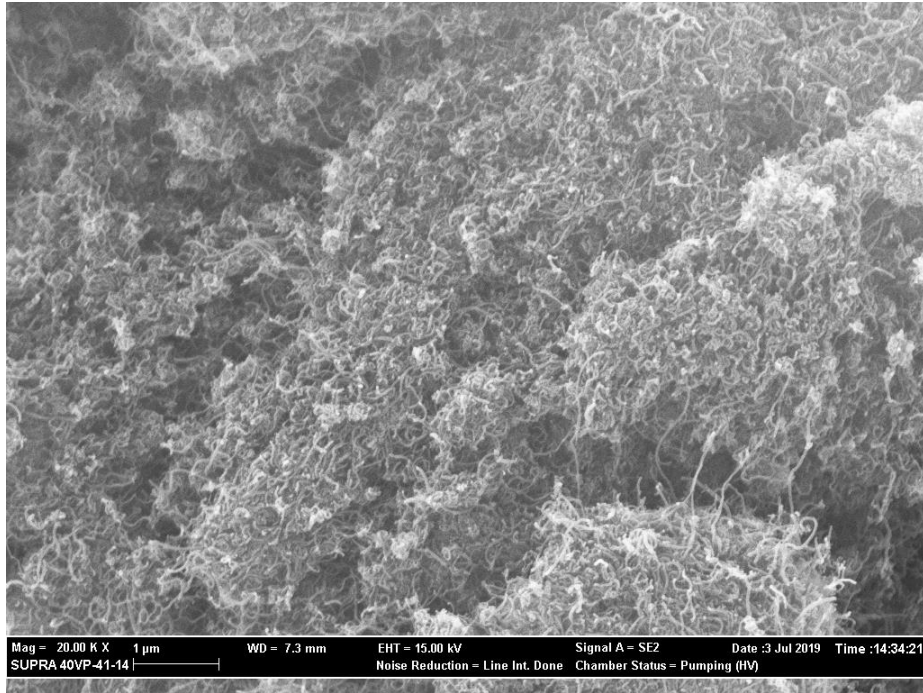
Multiwalled karbon nano tüplerinin parçalanma öncesi ve sonrası yüzey topograflarında ve yapılarında meydana gelen değişimlerin belirlenmesi için, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde yer alan Zeiss Supra VP 40 cihazıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Multiwalled karbon nano tüplerinin parçalama öncesi SEM görüntüleri Resim 4.5-8'de ve sonrası SEM görüntüleri Resim 4.9-12'de verilmiştir.



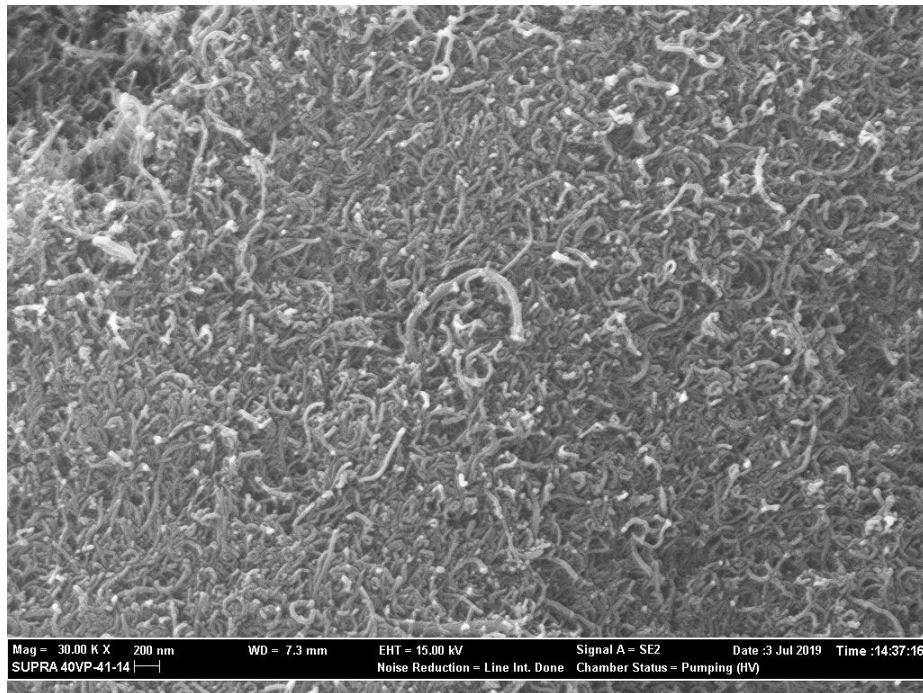
**Şekil 4.5.** Parçalanma öncesi Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüsü (5kx).



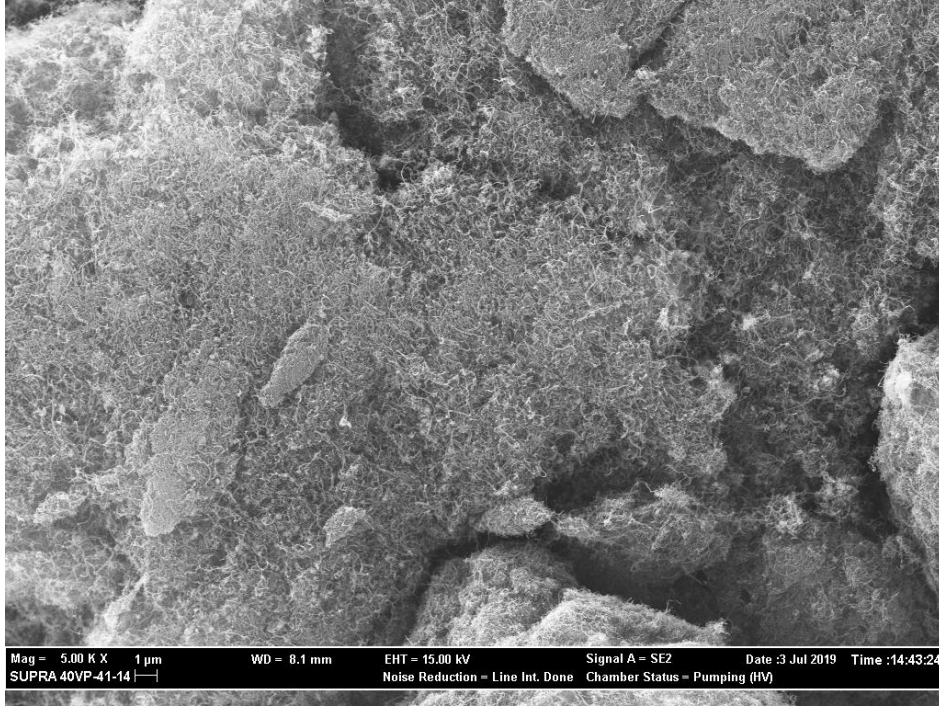
**Şekil 4.6.** Parçalanma öncesi Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüsü (10kx)



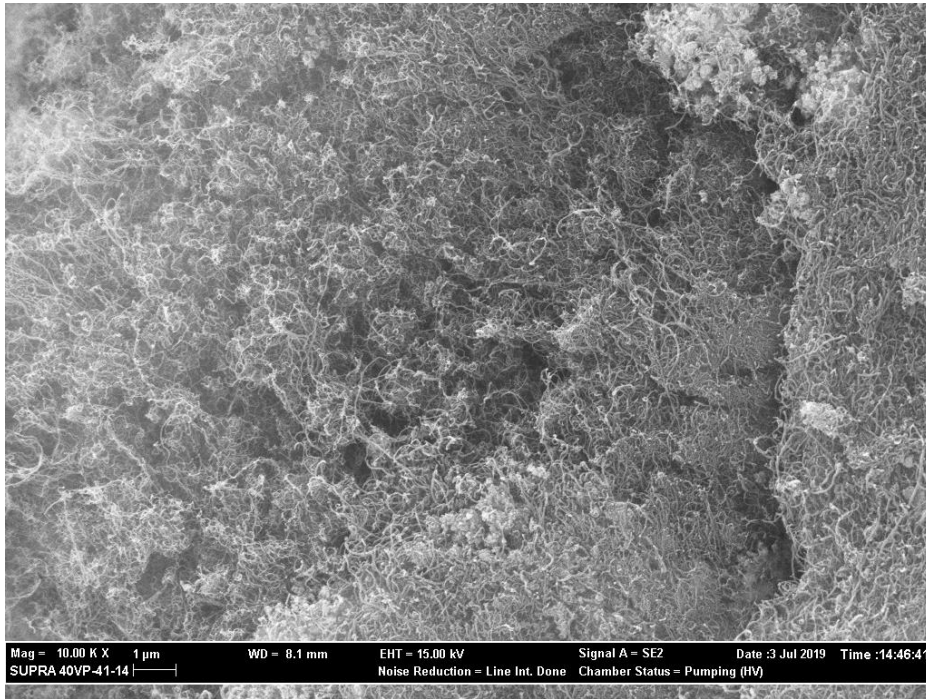
**Şekil 4.7.** Parçalanma öncesi Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüsü (20kx).



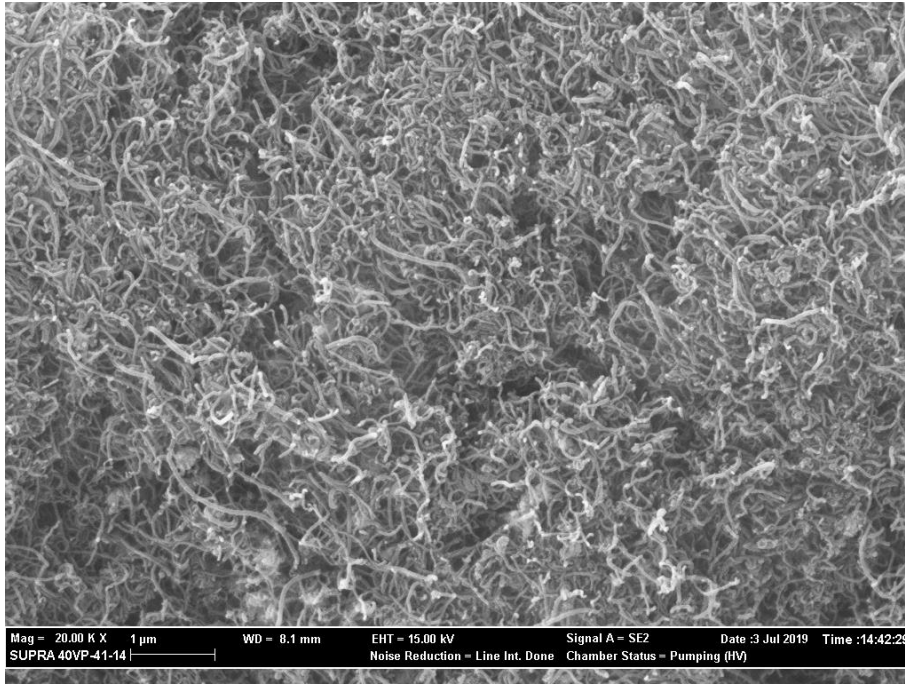
**Şekil 4.8.** Parçalanma öncesi Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüsü (30kx).



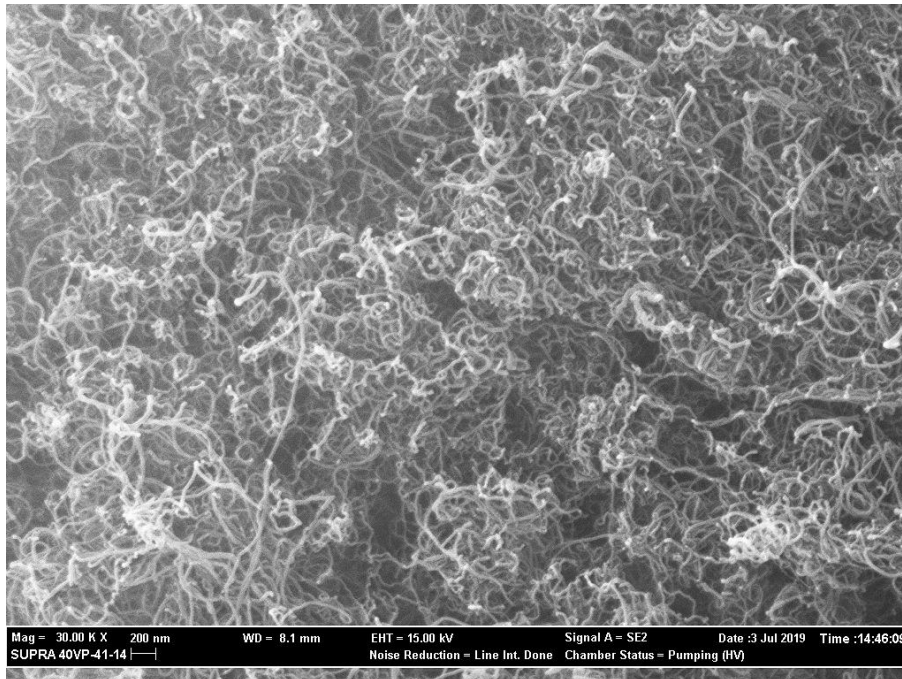
**Şekil 4.9.** Parçalanma sonrası Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüsü (5kx).



**Şekil 4.10.** Parçalanma sonrası Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüsü (10kx).



**Şekil 4.11.** Parçalanma sonrası Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüsü (20kx).

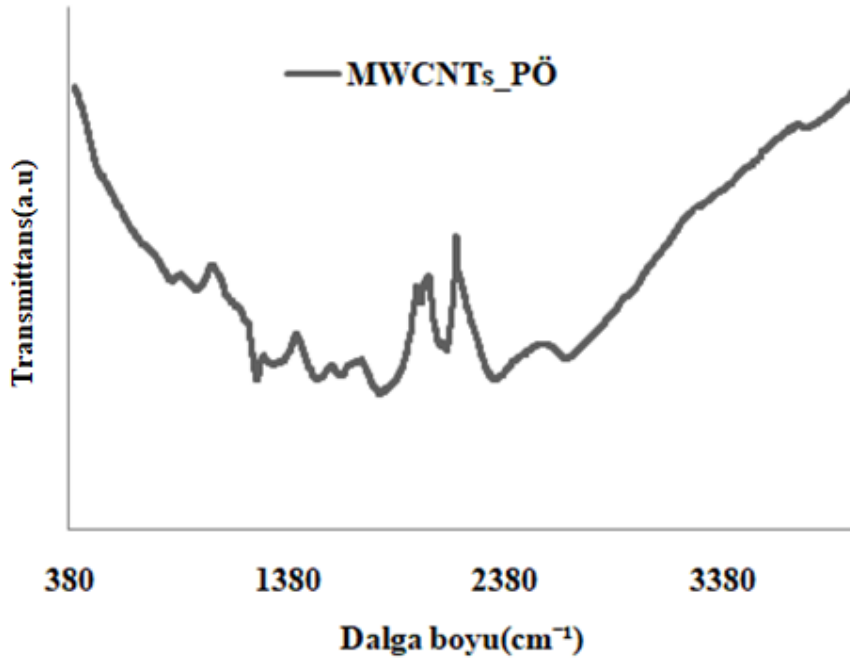


**Şekil 4.12.** Parçalanma sonrası Multiwalled karbon nano tüpüne ait SEM görüntüsü (30kx).

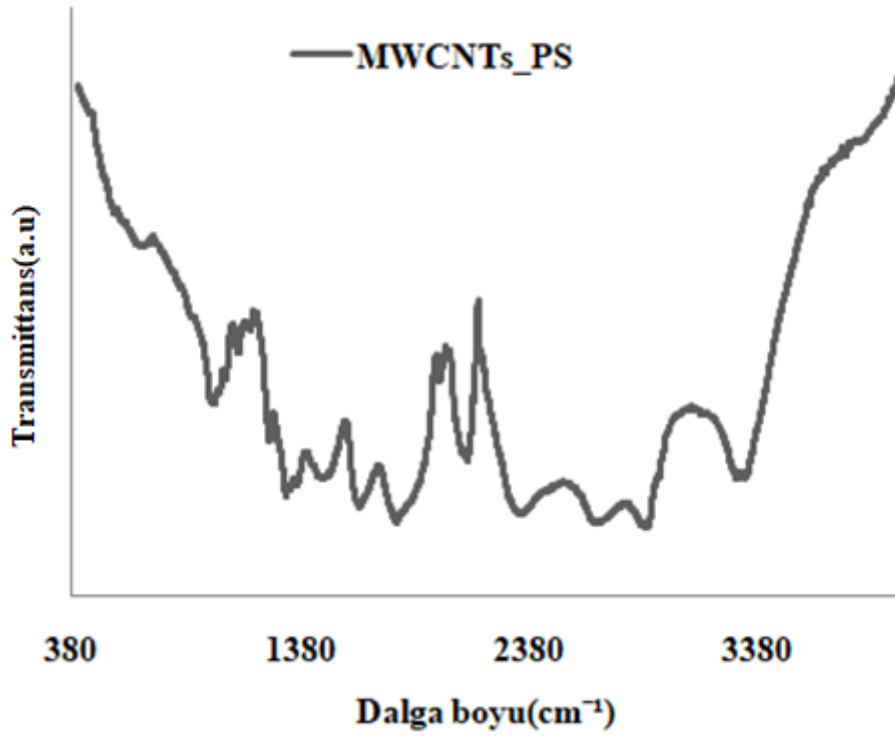
SEM analiz sonuçlarına göre kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilen parçalama ve yıkama işlemleri sonrasında Multiwalled karbon nano tüpünün yapısında değişimler gözlenmiştir. Bu değişimler özellikle yüksek büyütme görüntülerinde daha iyi

gözlenmektedir(Resim 4.14-4.18). Pparçalanma işlemi sonrasında multiwalled karbon nano tüpleri silika kaynaklı MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 destek malzemelerine iletkenlik özellik kazandırılması için kullanılmıştır

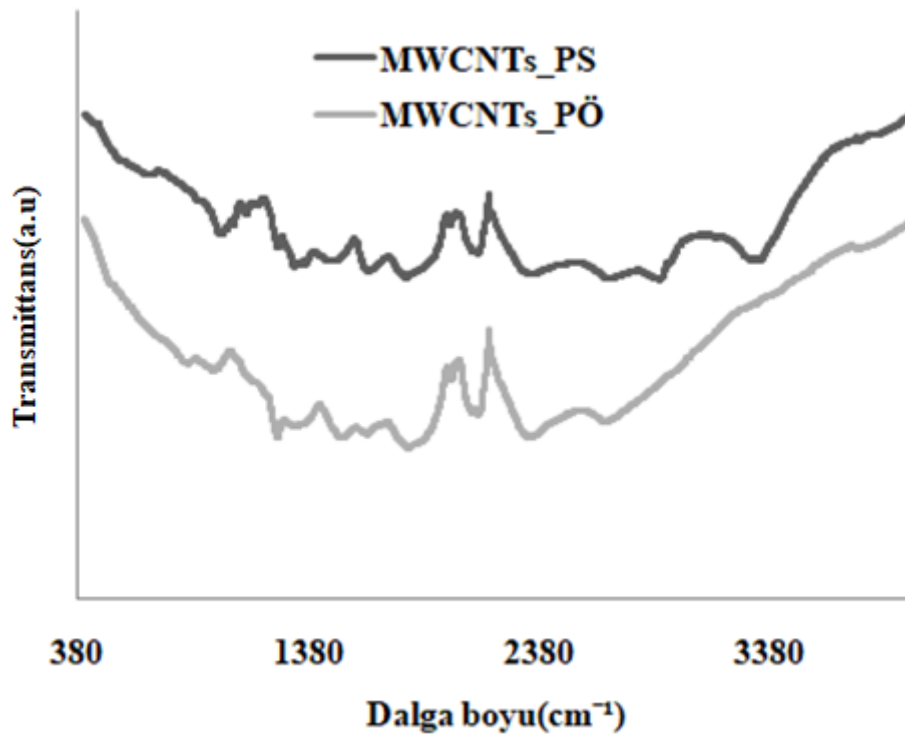
Multiwalled karbon nano tüplerininparçalanma öncesi ve sonrasında yapılarında meydana gelen değişimlerin belirlenmesi için FT-IR analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki Perkin Elmer marka IR cihazında; ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniği kullanılarak  $4000-380\text{cm}^{-1}$  dalga boyları aralığında yapılmıştır. Elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.13,14'te verilmiştir. Ayrıca PÖ ve PS Multiwalled karbon nano tüplerinin FT-IR spektrumu Şekil 4.15'de verilmiştir.



**Şekil 4.13.** Parçalanma öncesi(PÖ) Multiwalled karbon nano tüpüne ait FT-IR spektrumu.



Şekil 4.14. Parçalanma sonrası(PS) Multiwalled karbon nano tüpüne ait FT-IR spektrumu.



Şekil 4.15. Parçalanma öncesi-sonrası(PÖ-PS) Multiwalled karbon nano tüpüne ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

Elde edilen FT-IR analizlerinin PÖ ve PS karşılaştırılan spektrumlarına göre PS 1000-1800 $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları arasında farklılıklar gözlenmiştir. Dahası, PS 2380-3380 $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları arasındaki önemli farklılıklar belirlenmiştir. 1800-1900 $\text{cm}^{-1}$  'deki geniş bant aralığı, karboksilik grupların C=O gerilmesinin varlığına karşılık gelir[62]. 1637 $\text{cm}^{-1}$ 'deki güçlü bant ise karbon nanotüp yan duvarının çerçevesini oluşturan C=C çift bağının gerilmesi sonucu meydana gelir[63]. PS sonrası bu yapının korunduğu ancak bant yoğunluğunda azalma gözlenmiştir. 2850-2950  $\text{cm}^{-1}$ 'deki dalga boyu aralığı C-H gerilmesinin varlığını ifade eder[62]. PS sonrası bu bant aralığına kaymalar belirlenmiştir. Ayrıca, PS multiwalled karbon nanotüpe ait 3425  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş bant ise, hidroksil gruplarının O-H germe titreşiminden kaynaklanmaktadır. Yani, PS sonrası O-H ve COOH[64] germe titreşimleri gözlenmiştir(Şekil 4.15).

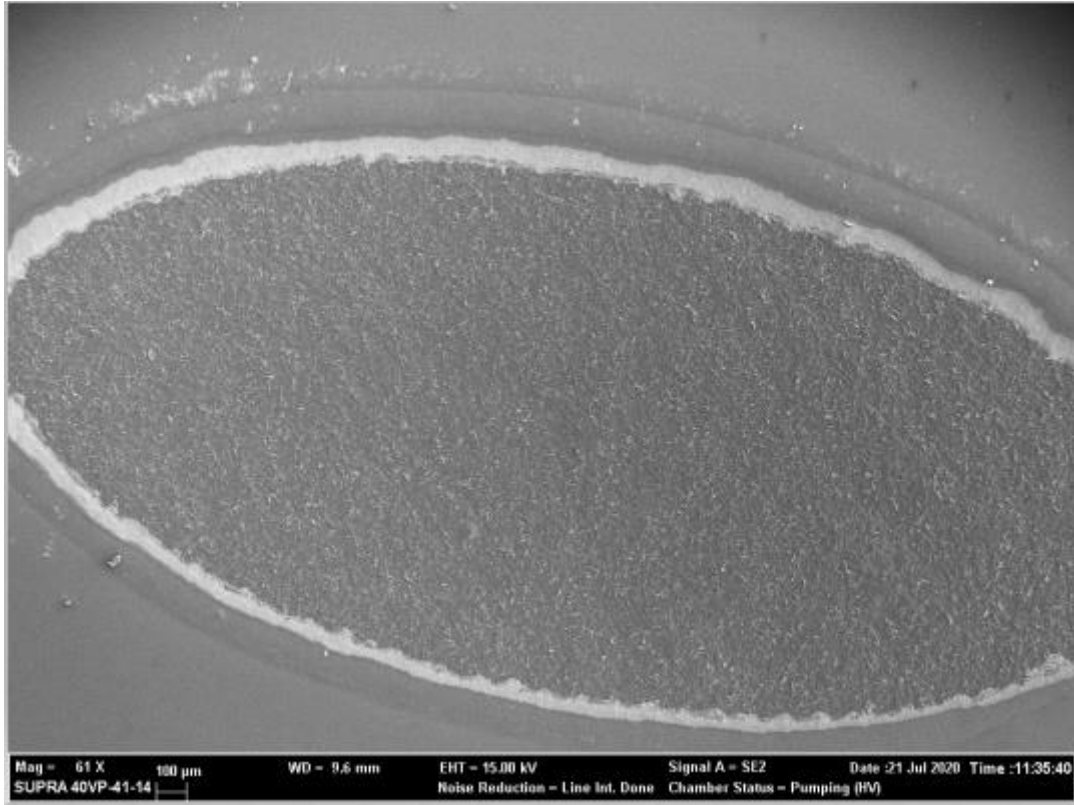
#### 4.5. GO/ MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 Süspansiyonlarının SEM/EDX Analizleri

Multi-walled karbon nanotüp(MWCNTs)/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 süspansiyonları kullanılarak baskı devre karbon elektrotlar üzerine yapılan kaplama işlemlerinin tekrarlanabilir olmamasından dolayı iletkenlik için GO kullanılmasına karar verilmiştir. Sunulan bu proje kapsamında, saf su kullanılarak kütlece farklı oranlarda grafen oksit ve silika kaynaklı mezogözenekli (1:1, 1:1.5 ve 1:2; GO / MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) malzemelerle hazırlanan süspansiyonların SPE'lar üzerine kaplandıktan sonra SEM/EDX-MAPPING analizleri gerçekleştirilmesi düşünülmüştür. Ancak SPE(Resim 4.13.) ve GO/ SBA-15 SEM/EDX-MAPPING analizleri (SEM analiz sonucu Resim 4.14 ve EDX-MAPPING analiz sonuçları EK-1'de verilmiştir) gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan SPE ve SPE/GO/SBA-15 üzerinde gerçekleştirilen SEM/EDX-MAPPING analizleri Çizelge.4.8'te verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Baskı devre karbon elektrotlar üzerinde gerçekleştirilen SEM/EDX-MAPPING analizleri

| Analiz Metodu | SPE | GO ( Grafen Oksit) | GO/MCM-41 | GO/MCM-48 | GO/SBA-15 | GO/SBA-16 |
|---------------|-----|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| SEM           | ✓   |                    |           |           | ✓         |           |
| EDX           |     |                    |           |           | ✓         |           |
| MAPPING       |     |                    |           |           | ✓         |           |

Hazırlanan baskı devre karbon elektrotlar üzerinde malzemelerin etkileşimleri, elementel analizleri ve yüzey topograflarının belirlenmesi için SEM/EDX analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı(MARAL) bünyesinde yer alan Zeiss SupraVP 40 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen malzemelerin analiz öncesinde vakum altında altınla kaplanarak elektriksel iletkenlik kazandırılmış ve analizler numunelere altın kaplama işlemi sonrasında gerçekleştirilmiştir. EDX-MAPPING analiz sonuçları EK-1'de verilmiştir. Elde edilen MAPPING sonucuna göre silikanın baskı devre karbon elektrotlar üzerinde belli yerlerde birikmeler olsa da homojen dağıldığı gözlenmiştir(Resim 4.13, EK-1). Yığılmalar homojen kaplamaların yapılamamasından kaynaklanmıştır(Resim 4.13).



**Resim 4.13.** Baskı devre karbon elektrotmalzemesine ait SEM görüntüsü(61x).



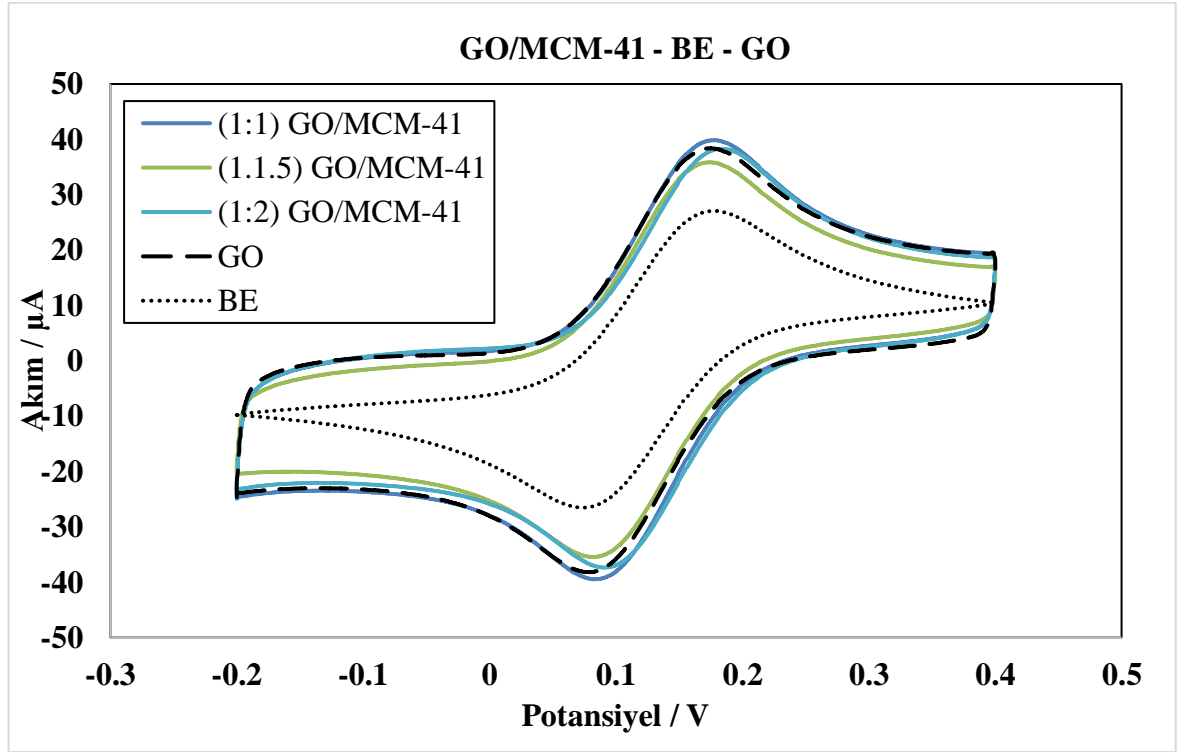
**Resim 4.14.** GO/SBA-15 baskı devre karbon elektrot malzemesine ait SEM görüntüsü (10 kx)

Elde edilen SEM/EDX analiz sonuçlarına göre, GO'in (Resim 4.13), katmanlı yapıları [65,66] ve SBA-15'e ait buğday zincir yapıları [61,67] (Resim 4.14) SEM analiziyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu oldukları gözlenmiştir ancak uyumluk derecesini arttırmak için analizler tekrarlanacaktır.

#### 4.6. GO/Mezo-Gözenekli Malzemelerin Optimizasyon Çalışmaları

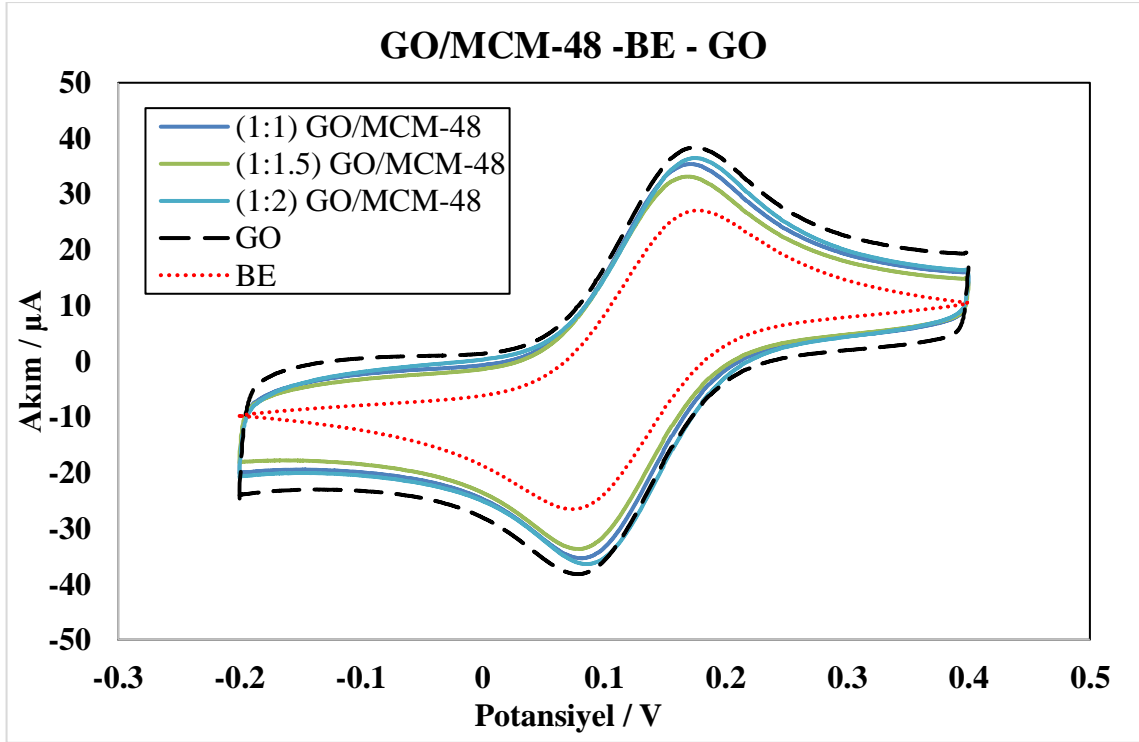
Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında kütlece 1:1, 1:1.5 ve 1:2 oranlarında hazırlanan dispersiyon çözeltileri (GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) baskı devre karbon elektrot (SPE, screen-printed electrode) üzerine literatürdeki çalışmalar incelenerek [68]  $0,15 \text{ mg/cm}^2$  toplam malzeme yoğunluğu olacak şekilde kaplanmıştır. Kaplamalarda GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 saf su dispersiyonları kullanılmıştır. Daha sonra kaplanan elektrot dönüşümlü voltammetri tekniği (CV) kullanılarak elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Karbon nano malzemenin etkisini görebilmek amacıyla, sadece GO kaplı bir elektrot ve hiçbir malzeme kaplı

olmayan SPE de test edilmiştir. GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 baskı devre elektrotlarına ait ortalama CV eğrileri Şekil 4.16-19'da verilmiştir.



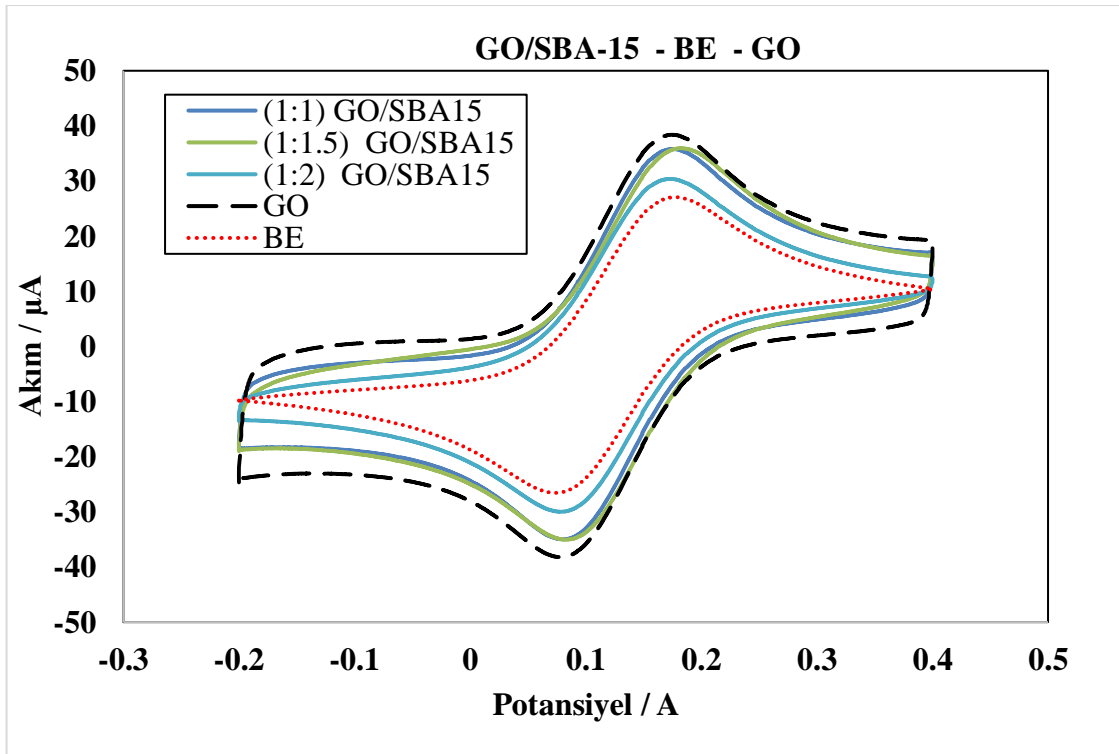
**Şekil 4.16.** SPE, SPE/GO, ve SPE/GO/MCM-41( kütlece 1:1, 1/1:5 ve 1:2 oranlarında) kaplı elektrotların CV eğrileri. Testler 2 mM  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$  redoks prob varlığında (0.1 M KCl içinde) 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi SPE'den elde edilen elektrokimyasal akım değeri GO kaplanmasıyla yaklaşık olarak %30 artış gözlenmiştir. Bu artış GO'nun iletkenliğinin kaplanmamış elektrota göre daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak farklı oranlarda hazırlanan GO/MCM-41 dispersiyonlarıyla elde edilen SPE'lerin elektrokimyasal akım değerlerinde farklılıklar belirlenmiştir. GO kaplı elektrotun elektrokimyasal akım değerlerine yakın değerler elde edilmiş, kütlece 1:1 yükleme oranı ile elde edilen elektrokimyasal akım değerinin diğer oranlara göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. GO'ya yakın bir elektrokimyasal performans gösteren kütlece 1:1 karışım oranında elektriksel iletkenliği olmayan silikanın etkisi görülmemiştir. Silika miktarı arttıkça bu etki gözlenmiş ve daha yüksek kütlece yükleme oranlarında daha düşük elektrokimyasal performans elde edilmiştir.

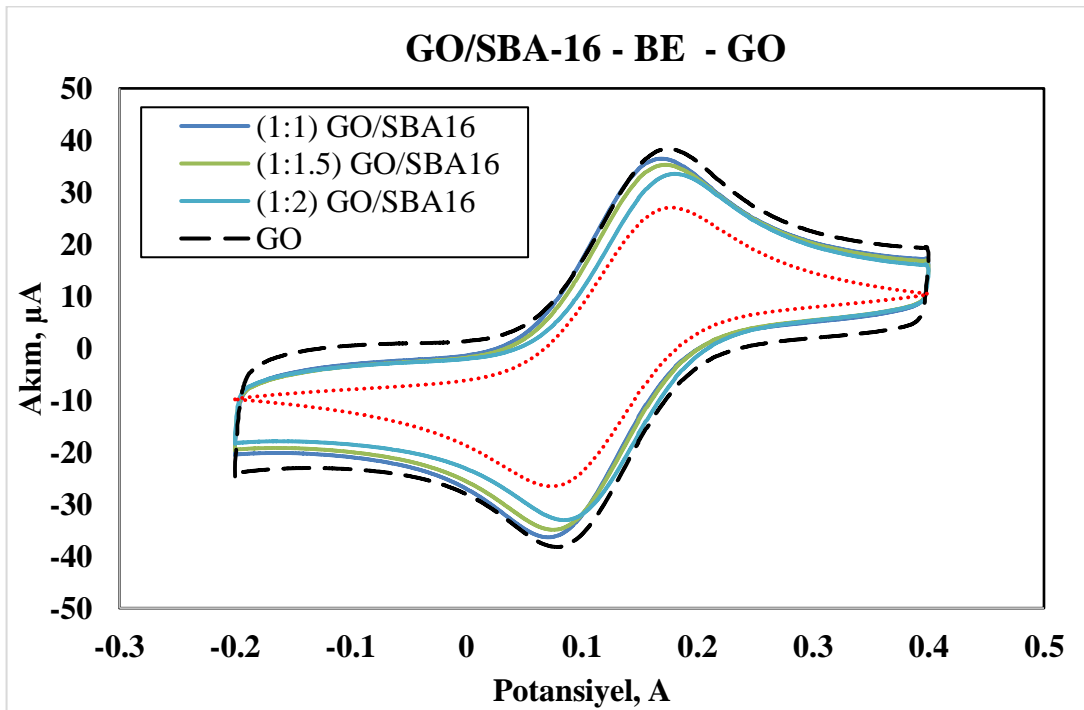


**Şekil 4.17.** SPE, SPE/GO, ve SPE/GO/MCM-48( kütlece 1:1, 1:1.5 ve 1:2 oranlarında) kaplı elektrotların CV eğrileri. Testler 2 mM  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$  redoks prob varlığında (0.1 M KCl içinde) 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

SPE/GO/MCM-41, MCM-48, (kütlece 1:1, 1:1.5 ve 1:2 oranlarında) baskı devre karbon elektrotları ile elde edilen CV sonuçlarının karşılaştırması sonucu meydana gelen değişikliğin silika kaynaklı malzemelerin fiziksel özelliklerinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır(Şekil 4.16, 17).

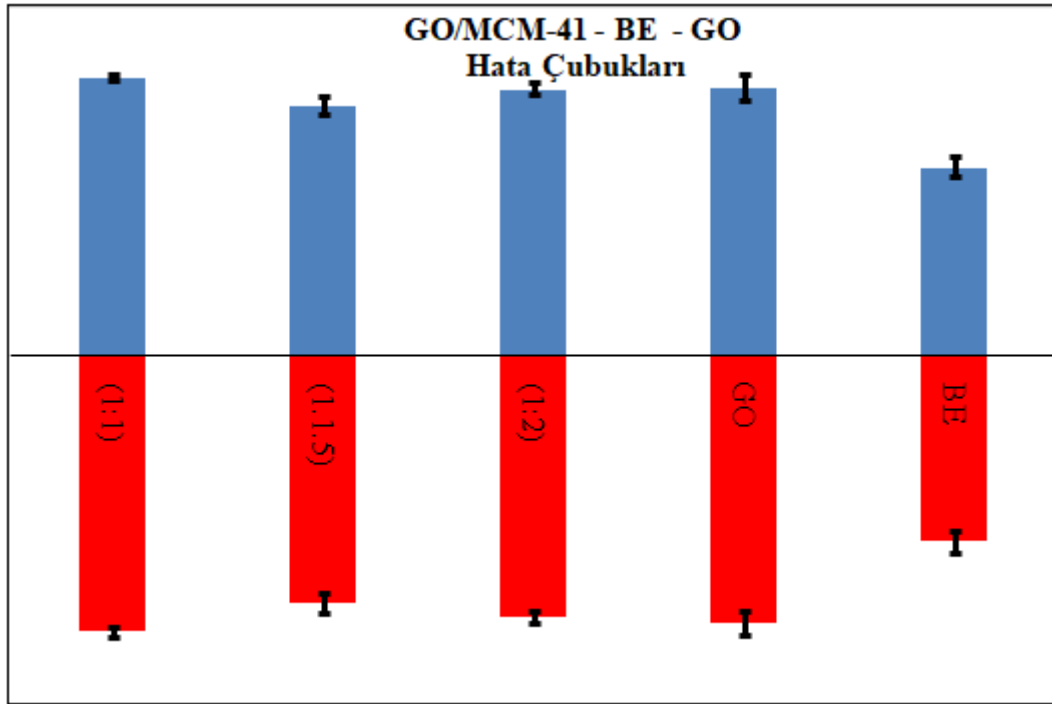


**Şekil 4.18.** SPE, SPE/GO, ve SPE/GO/SBA-15( kütlece 1:1, 1:1.5 ve 1:2 oranlarında) kaplı elektrotların CV eğrileri. Testler 2 mM  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$  redoks prob varlığında (0.1 M KCl içinde) 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



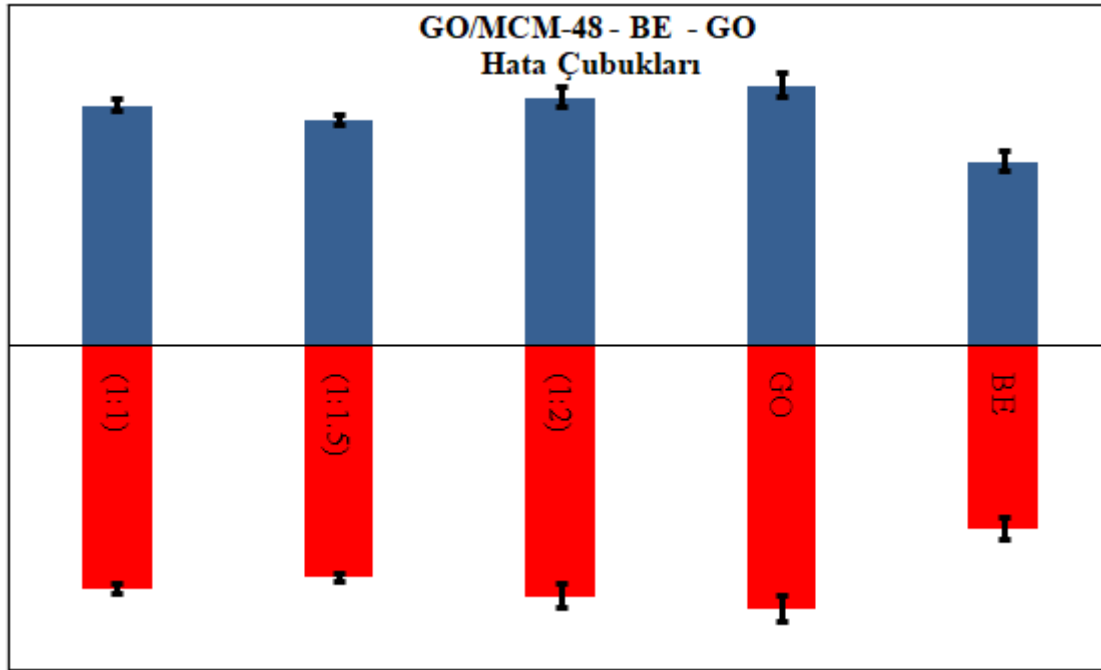
**Şekil 4.19.** SPE, SPE/GO, ve SPE/GO/SBA-16(kütlece 1:1, 1:1.5 ve 1:2 oranlarında) kaplı elektrotların CV eğrileri. Testler 2 mM  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$  redoks prob varlığında (0.1 M KCl içinde) 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca optimizasyon çalışmalarına göre anodik-katodik akım değerlerindeki değişimler Şekil 4.20-23'te verilmiştir. BE, GO ve kütlece 1:1, 1:1.5 ve 1:2 SPE/GO/ MCM-41'e ait optimizasyon sonuçları incelenmiş(Şekil 4.20) ve elde edilen bu sonuçlar arasında kütlece 1:1 SPE/GO/MCM-41'e ait sonuçların daha iyi olduğu belirlenmiştir(Şekil 4.20).



**Şekil 4.20.** BE, GO ve SPE/GO/MCM-41'e(kütlece: 1:1, 1:1.5, 1:2) ait anodik-katodik akım değişim sonuçları (N=3 tekrar, hata çubukları standart sapmaya göre hesaplanmıştır).

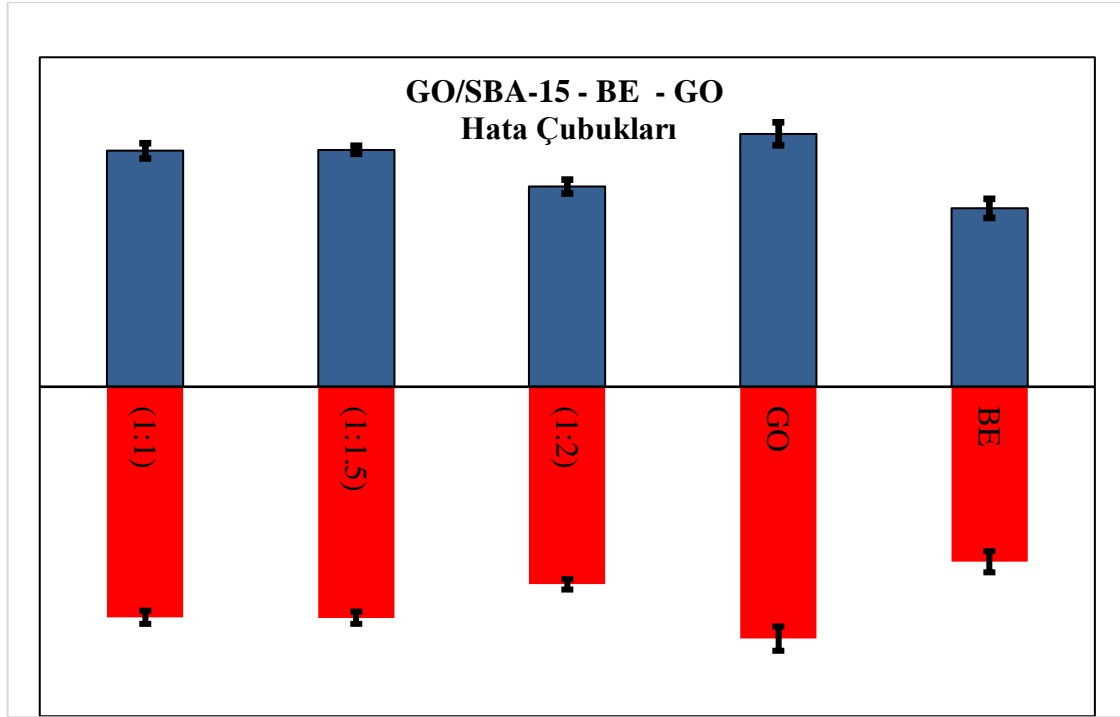
BE, GO ve kütlece 1:1, 1:1.5 ve 1:2 SPE/GO/MCM-48'e ait optimizasyon verileri incelendiğinde ise GO'e ait sonuçların daha iyi olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.21).



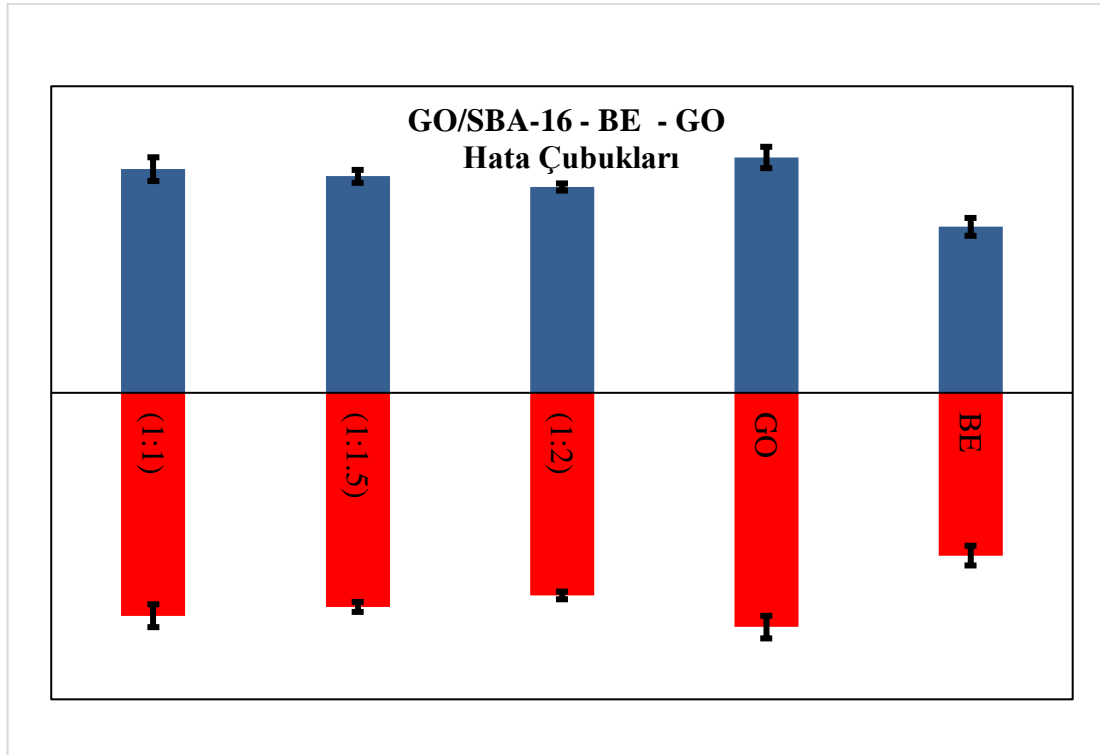
**Şekil 4.21.** BE , GO ve SPE/GO/MCM-48'e (kütlece: 1:1, 1:1.5, 1:2) ait anodik-katodik akım değişim sonuçları (N=3 tekrar, hata çubukları standart sapmaya göre hesaplanmıştır).

BE, GO ve SPE/GO/MCM-41 ve SPE/GO/MCM-48 optimizasyon sonuçları karşılaştırılmış ve kütlece 1:1 SPE/GO/MCM-41'e ait sonuçların daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca diğer bir silika kaynağı olan SBA-15, SBA-16 ve GO dispersiyonları ile hazırlanan SPE'lerine ait optimizasyon sonuçları da incelenmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonrası ise en iyi sonucun SPE/GO/MCM-48'de olduğu gibi GO'a ait gözlenmiştir(Şekil 4.22,23). Ancak kütlece 1:1 SPE/GO/SBA-15 ve SPE/GO/SBA-16 CV sonuçlarına göre ise kütlece 1:1 SBA-15 ile elde edilen sonucun daha iyi olduğu gözlenmiştir(Şekil 4.20-23).



**Şekil 4.22.** BE , GO ve SPE/GO/SBA-15'e( kütlece: 1:1, 1:1.5, 1:2) ait anodik-katodik akım değişim sonuçları (N=3 tekrar, hata çubukları standart sapmaya göre hesaplanmıştır).

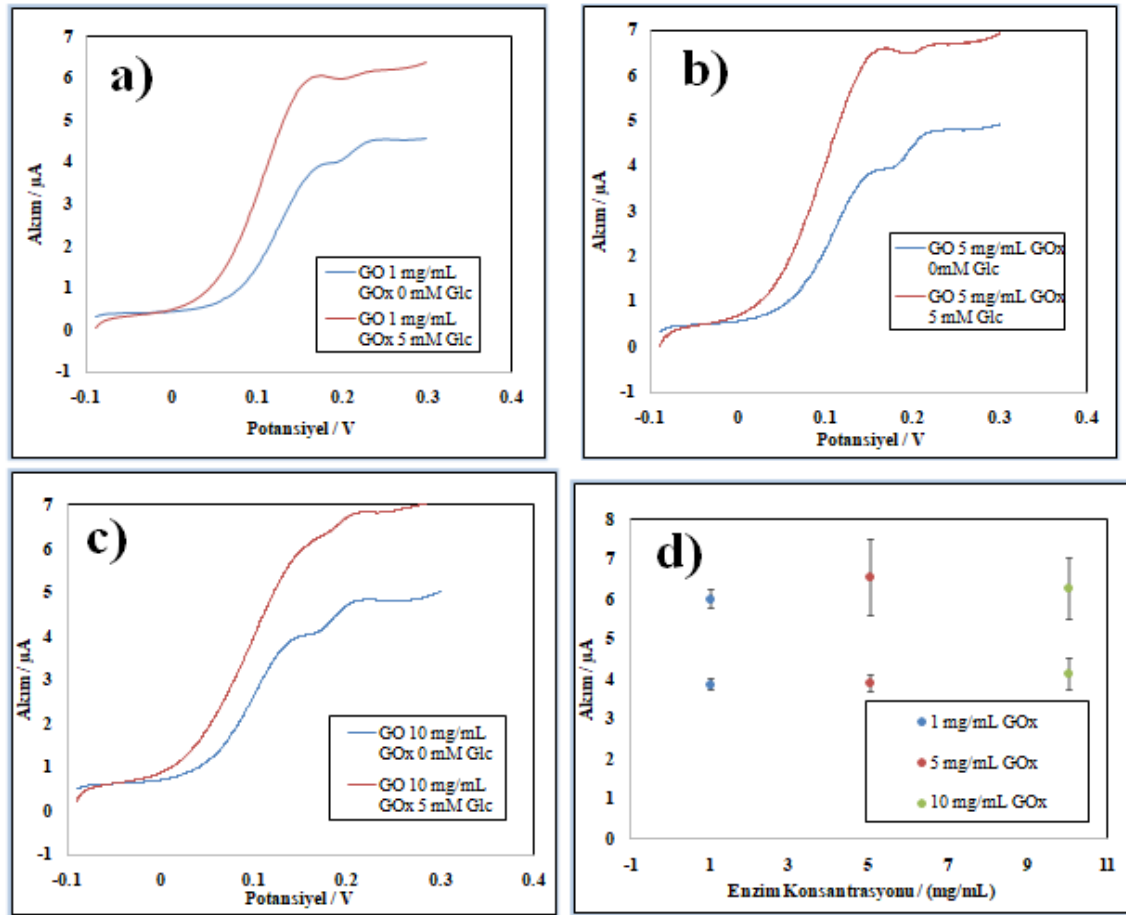


**Şekil 4.23.** BE , GO ve SPE/GO/SBA-16'a( kütlece: 1:1, 1:1.5, 1:2) ait anodik-katodik akım değişim sonuçları (N=3 tekrar, hata çubukları standart sapmaya göre hesaplanmıştır).

Optimizasyon ve anodik-katodik akım değişimleri sonuçlarına göre uygun olan yükleme oranı seçimi yapılmıştır. SPE, SPE/GO ve SPE/GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 kaplı elektrotların CV eğrileri(Şekil 4.24-27) ve anodik-katodik akım değişimleri (Şekil 4.20-23) sonuçlarına göre enzim tutuklama testleri için kütlece 1:1 SPE/GO/MCM-41 baskı devre karbon elektrotların kullanılmasına karar verilmiştir. Elde edilen sonuçlara GO ile karışığında ortalama pik akım değerinde bir azalmaya neden olmayan hatta az da olsa daha yüksek ortalama pik akım değeri veren MCM-41 enzim tutuklama çalışmaları için uygun bulunmuştur. Bu durumun sebebinin MCM-41'in diğer silika kaynaklı malzemelere göre daha fazla yüzey alanına sahip olması ve gözenek yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir [33,35,44]. Gerçekleştirilen bu araştırma kapsamında mezogözenekli yapıların GO'e yakın veya daha iyi elektrokimyasal performans göstermesinden daha çok enzim tutuklanması çalışmalarındaki performansı önem taşımaktadır.

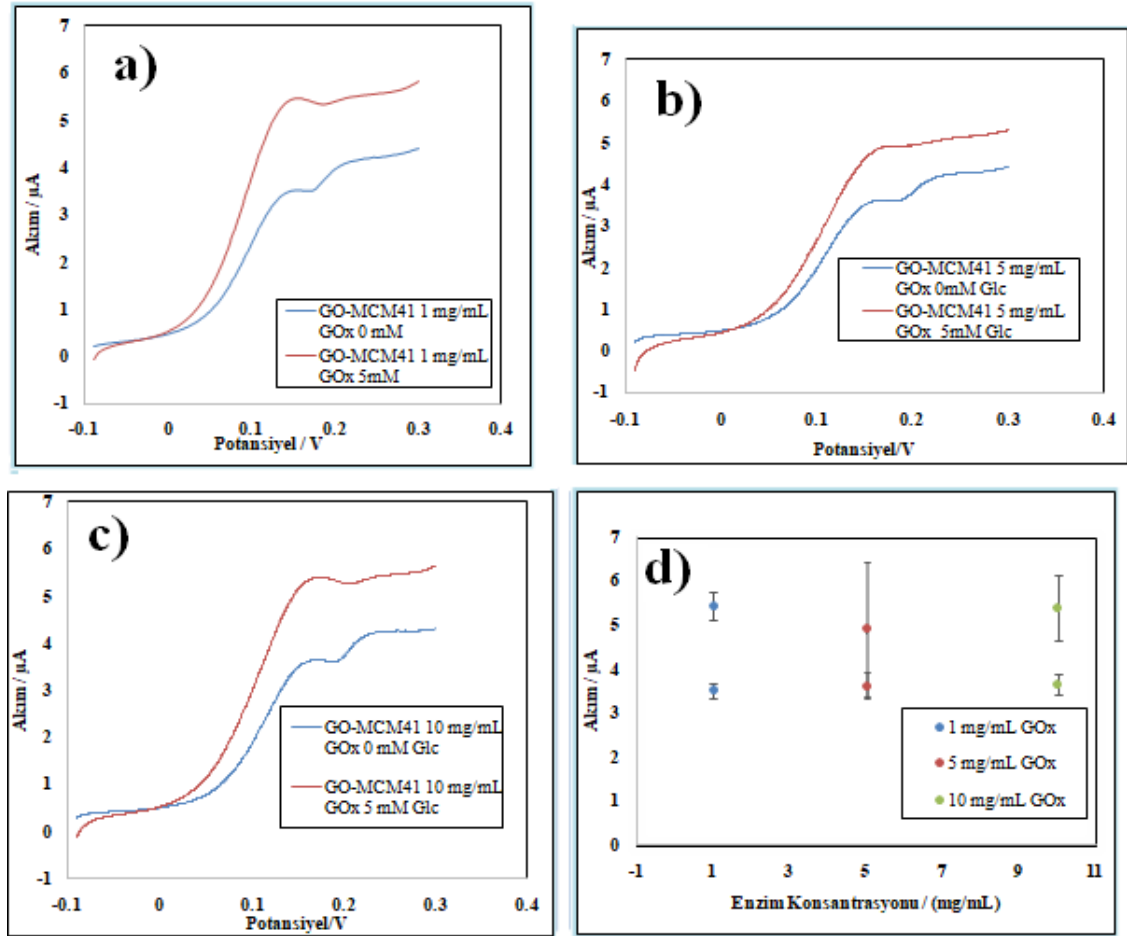
#### **4.7. GO/Mezo-Gözenekli Malzemelerle Farklı GOx Konsantrasyonlarında LSV Analizleri**

Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında, ilk olarak saf halde GO'in enzim tutuklama aktivitesinin belirlenmesi için SPE/GO elektrotuyla farklı konsantrasyonlarda (1, 5 ve 10 mg/ml) glikoz oksidasyon analizleri LSV yöntemi ve FcCOOH mediyatörü(1mM) kullanılarak yapılmıştır. Enzim tutuklanma deneyleri, 0.1 M PBS tamponu (pH 7.4) içinde hazırlanan 1 mg/ml derişiminde GOx enziminin SPE/GO elektrotu üzerine 1µl kaplanmıştır. Sonra elektrotlar üzerine 0.05 nafion/etanol (yüzdece; %) çözeltisi 1µl damlatılmış ve ortam koşullarında 15 dk. tutulmuştur, 4 °C'de 24 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Tutuklama işleminden sonra elektrotlar 0.1 M PBS tampon (pH 7.4) çözeltisi ile 15 dk. (ortam sıcaklığına gelmesi için) bekletilmiştir. Daha sonra elektrotlar PBS tamponu ile en az 3 kez yıkanarak yüzeye zayıf tutunan veya tutunmayan enzimlerin uzaklaştırılması sonrası elektrokimyasal testleri yapılmıştır. SPE/GO/GOx elektrotu çözeltide glikoz yokken ve 5 mM glikoz (ortalama insan kanı glikoz derişimi) varlığında farklı enzim konsantrasyonlarında (1, 5 ve 10 mg/ml ; GOx) gösterdiği performans sonuçları Şekil 4.24'de verilmiştir. LSV analiz süreç ve koşulları Ek-1'de verilmiştir.



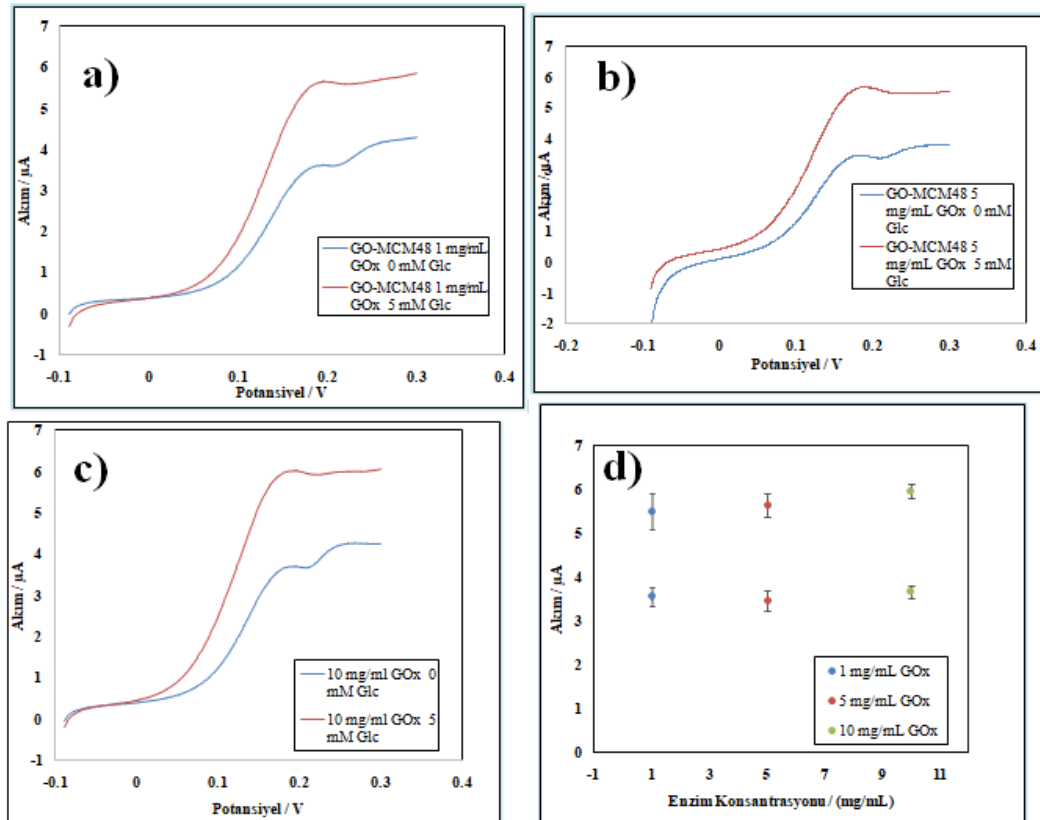
**Şekil 4.24.** SPE/GO/GOx elektrotunun farklı enzim konsantrasyonlarında (1,5,10 mg/ml) LSV eğrileri ve hata çubukları (standart sapmaya göre).

Projenin ikinci aşamasında, mezo-gözenekli malzemelerden MCM-41'in optimizasyon çalışmaları sonucunda belirlenen kütlece 1/1 (GO/MCM-41) SPE/GO/MCM-41/GOx elektrotuyla farklı konsantrasyonlarda (1, 5 ve 10 mg/ml) glikoz oksidasyon analizleri LSV yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 4.25'te verilmiştir.



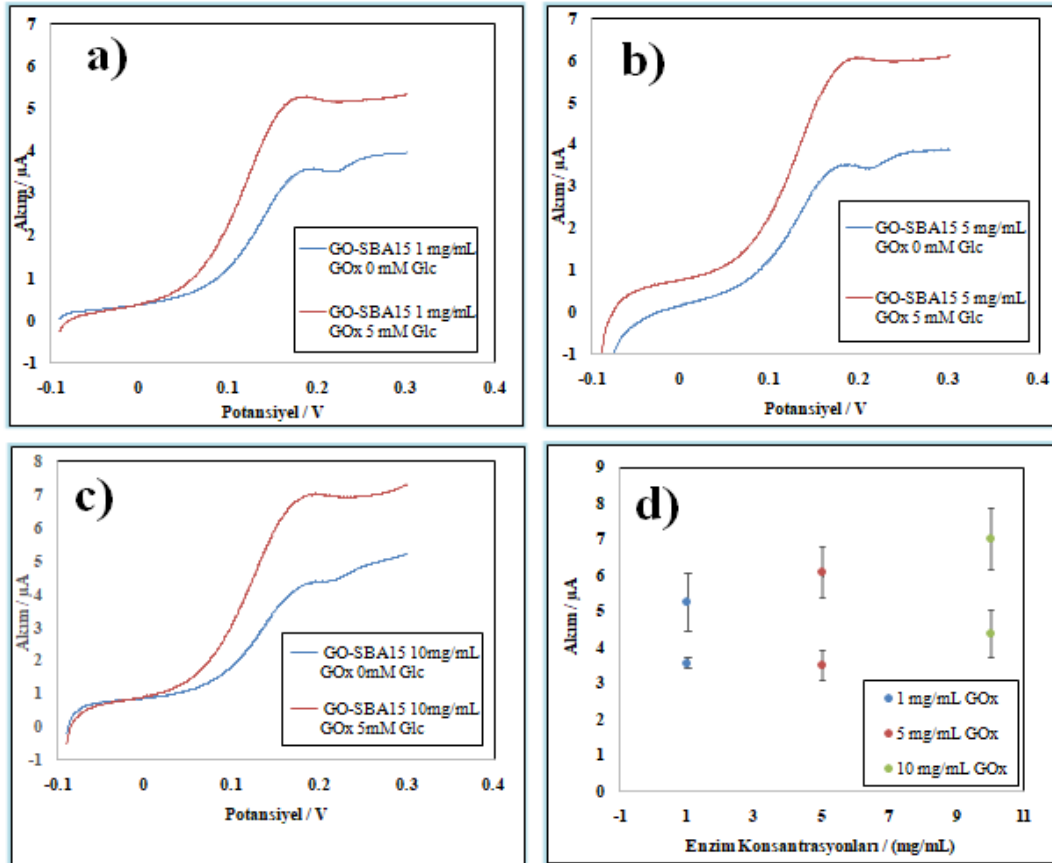
**Şekil 4.25.** SPE/GO/MCM-41/GOx elektrotunun farklı enzim konsantrasyonlarında (1,5,10 mg/ml) LSV eğrileri ve hata çubukları(standart sapmaya göre).

Çalışma kapsamında kullanılan diğer bir mezo-gözenekli malzeme olan MCM-48'in optimizasyon çalışmalarına göre belirlenen kütlece 1/2 (GO/MCM-48) SPE/GO/MCM-48/GOx elektrotuyla farklı konsantrasyonlarda ( 1, 5 ve 10 mg/ml) glikoz oksidasyon analizleri LSV yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen datalar Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



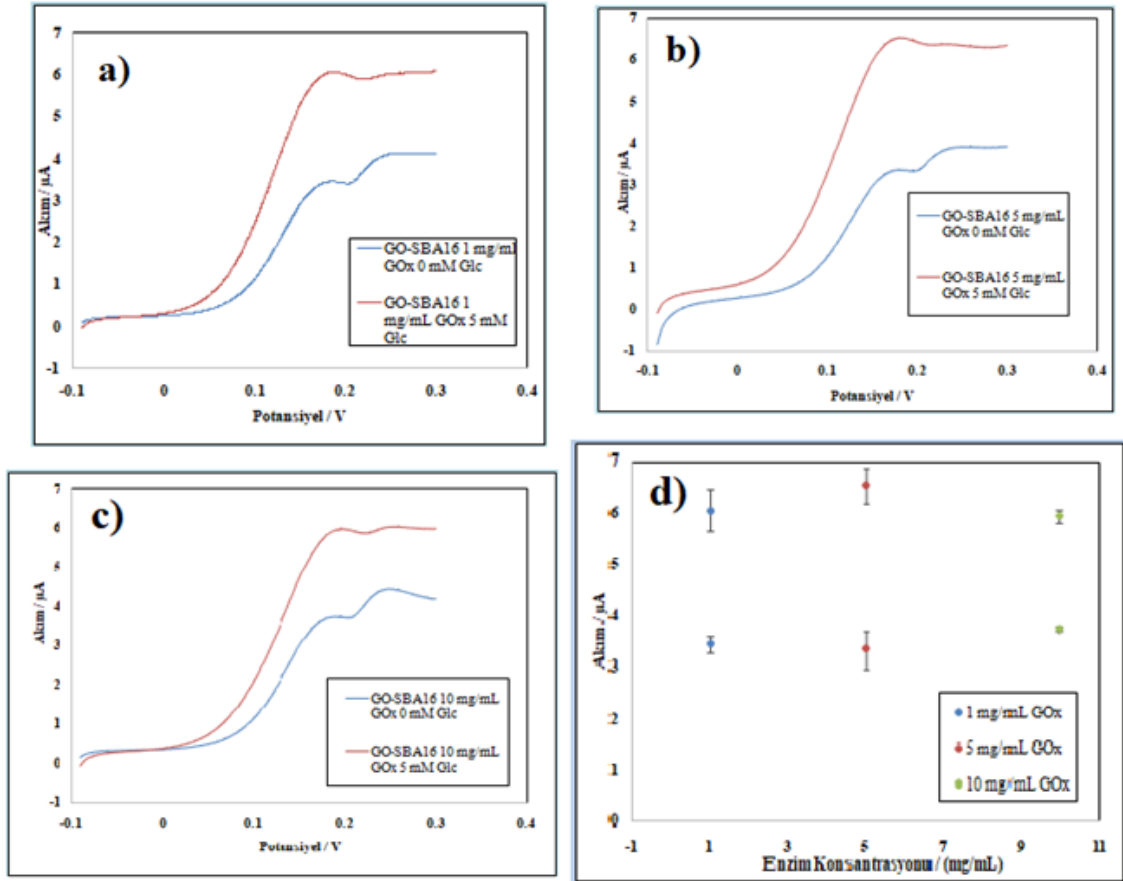
**Şekil 4.26.** SPE/GO/MCM-48/GOx elektrotunun farklı enzim konsantrasyonlarında (1,5,10 mg/ml) LSV eğrileri ve hata çubukları( standart sapmaya göre).

Silika kaynaklı ve mezo-gözenekli familyadan olan SBA-15 optimizasyon çalışmaları sonucunda belirlenen kütlece 1/1.5 (GO/SBA-15) SPE/GO/SBA-15/GOx elektrotuyla farklı konsantrasyonlarda (1, 5 ve 10 mg/ml) glikoz oksidasyon analizleri LSV yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.27'de verilmiştir.



**Şekil. 4.27.** SPE/GO/SBA-15/GOx elektrotunun farklı enzim konsantrasyonlarında (1,5,10 mg/ml) LSV eğrileri ve hata çubukları( standart sapmaya göre).

Son olarak silika kaynaklı ve mezo-gözenekli familyadan olan SBA-16'in optimizasyon çalışmalarına göre belirlenen kütlece 1/1 (GO/SBA-16) SPE/GO/SBA-16/GOx elektrotuyla farklı konsantrasyonlarda ( 1, 5 ve 10 mg/ml) glikoz oksidasyon analizleri LSV yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Şekil 4.28'de verilmiştir.



**Şekil 4.28.** SPE/GO/SBA-16/GOx elektrotunun farklı enzim konsantrasyonlarında (1,5,10 mg/ml) LSV eğrileri ve hata çubukları( standart sapmaya göre).

SPE/GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16/GOx elektrotlarına ait farklı GOx konsantrasyonlarda elde edilen LSV eğrilerine göre konsantrasyon artışıyla akım değerlerinin doğru orantılı olarak artmadığı gözlenmiştir( Şekil 4. 25-29( a, b, c)). 1, 5 ve 10 mg GOx konsantrasyonları için 0 ve 5 mM glikoz ile gerçekleştirilen LSV analiz eğrilerine göre standart hata sapmaları hesaplanmıştır( üsteki hata çubukları 5mM glikoz, alttaki ise 0mM glikoz, Şekil 4. 25-28(d)). Elde edilen verilere göre 1mg/ml GOx konsantrasyonunun diğer konsantrasyon değerleriyle karşılaştırıldığı zaman genel olarak hem düşük standart hata verdiği hem de akım değerinde daha fazla artış gösterdiği gözlenmiştir.

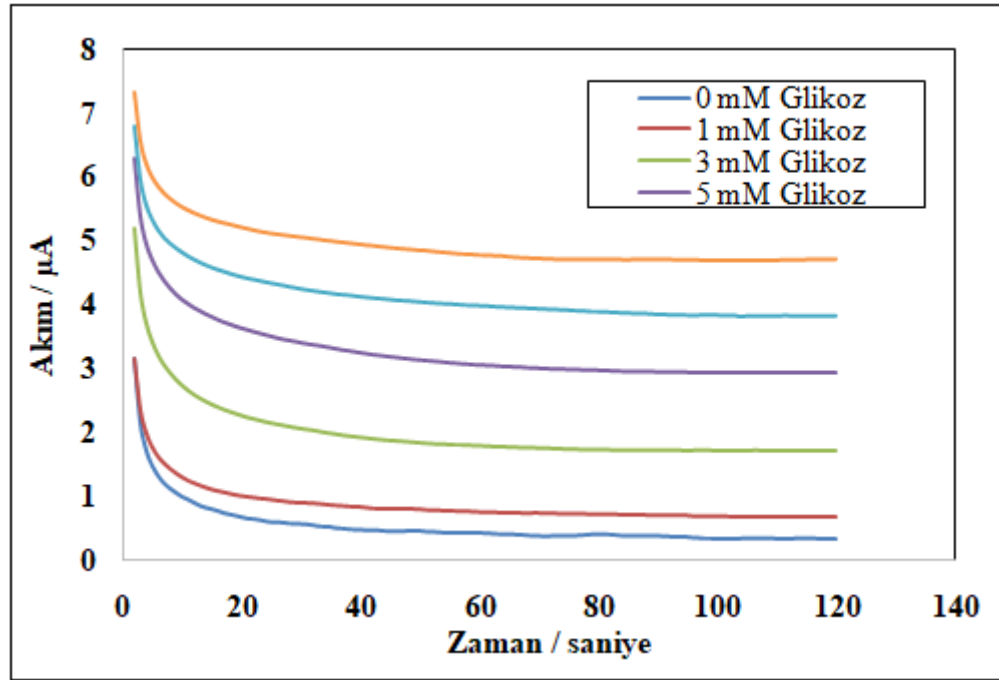
#### 4.8. GO/Mezo-Gözenekli Malzemelerle Farklı Glikoz Konsantrasyonlarında EAD Analizleri

Bu çalışma kapsamında, SPE/ GO/ MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16/GOx kaplı elektrotların farklı glikoz konsantrasyonlarında( 1-3-5-7 ve 10mM) zamana göre akım

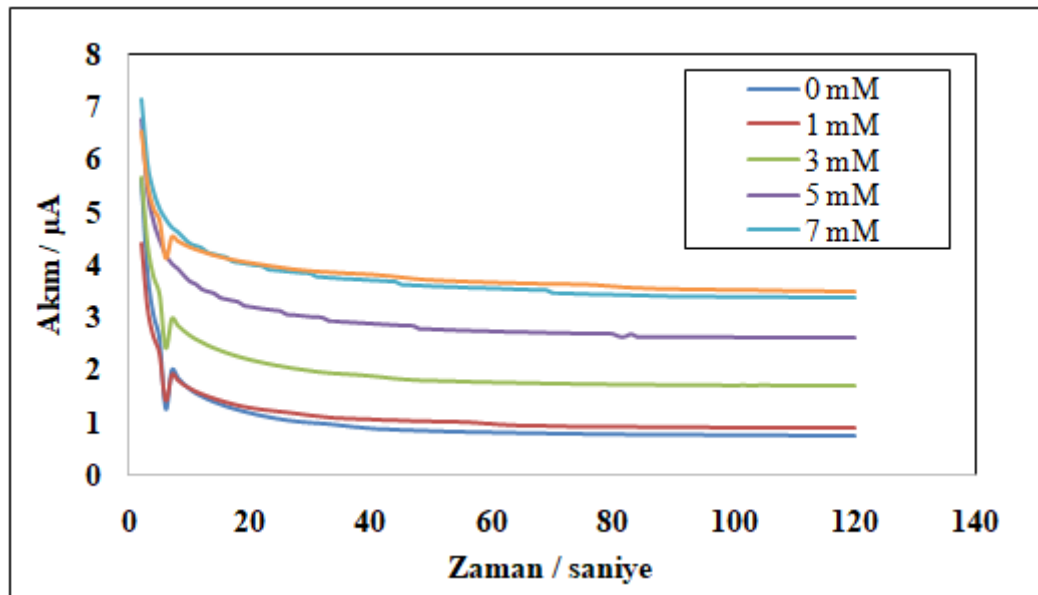
değerlerinin belirlenmesi için Amperometrik tespit etme(EAD, bu yöntem diğer Voltametrik analiz yöntemlerine göre daha hassas ve destek elektrolitin özelliklerine bağımlılığının az olması ) analiz yöntemi kullanılmıştır. Elektrotlar "GO/Mezo-Gözenekli Malzemelerle Farklı GOx Konsantrasyonlarında LSV Analizlerindeki(bölüm 4.7)" bölümünde açıklanan yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Elektrotların zamana karşı akım değerleri en az 4 elektrot(E1, E2) kullanılarak 0-120sn aralığında ölçülmüştür. 3. elektrotta ait ortalama değerlerin akım değerleri(EAD eğrileri) Şekil 4.29-33'te verilmiştir. Bu ortalama değerlere ait EAD grafikleri kullanılarak her bir glikoz konsantrasyonunun(1-3-5-7 ve 10mM) regresyon( $R^2$ ) eğrileri belirlenmiş ve en iyi sonuçların 120. saniyedeki akım değerleri ait olduğu belirlenmiştir(Şekil 4.34). Daha sonra 120. saniyedeki akım değerleri kullanılarak  $K_m$  ( $V_{max}$ 'ın yarısına ulaşmak için gerekli olan substrat miktarı) ve  $V_{max}$ (enzim reaksiyon hızı) eğrileri elde edilmiştir. Bu değerleri hesaplamak için 3 farklı yöntem( Bu yöntemler: 1. Line Weaver-Burk Plot, 2. Eadie-Hofstee ve Hones Wolff) (bu yöntemlerin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları vardır örneğin Line Weaver-Burk Plot kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan en ünlü yöntemlerden biri ama mükemmel değildir. Yani  $V_{max}$  için gayet hassas değerler elde etmek mümkün ancak  $K_m$  için bunu söylemek mümkün değil, diğer bir yöntem olan Eadie-Hofstee yöntemi ile  $K_m$  ve  $V_{max}$  için hassas değerler elde edilemez, Hones Wolff yönteminde ise sadece  $V_{max}$  hassas olarak elde edilebilir) kullanılmıştır.Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmiştir. Ayrıca, EAD analiz süreç ve koşulları Ek-1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.9.** Elektrotların  $K_m$  ve  $V_{max}$  değerlerine bağlı  $R^2$  değerleri

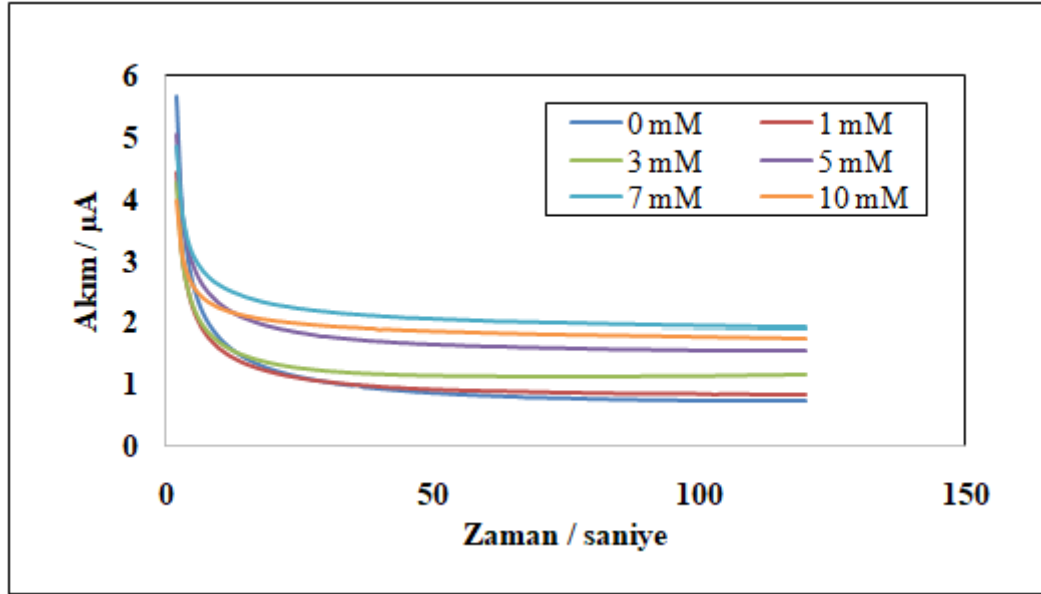
| <b>Malzeme</b>   | <b>Grafiksel Yöntem</b> | <b><math>K_m</math> (mM)</b> | <b><math>V_{max}</math>(<math>\mu</math>A)</b> | <b><math>R^2</math></b> |
|------------------|-------------------------|------------------------------|--|-------------------------|
| <b>GO</b>        | Lineweaver-Burk Plot    | 20.89                        | 14.53  | 0.9984                  |
|                  | Eadie-Hofstee           | 20.87                        | 14.63  | 0.8323                  |
|                  | Hanes-Wolff             | 23.95                        | 16.37  | 0.8886                  |
| <b>GO/MCM-41</b> | Lineweaver-Burk Plot    | 4.69                         | 4.98   | 0.9866                  |
|                  | Eadie-Hofstee           | 5.11                         | 5.29   | 0.8479                  |
|                  | Hanes-Wolff             | 5.89                         | 5.67   | 0.9464                  |
| <b>GO/MCM-48</b> | Lineweaver-Burk Plot    | 1.98                         | 1.37   | 0.9247                  |
|                  | Eadie-Hofstee           | 2.03                         | 1.44   | 0.7673                  |
|                  | Hanes-Wolff             | 2.15                         | 1.80   | 0.9648                  |
| <b>GO/SBA-15</b> | Lineweaver-Burk Plot    | 0.21                         | 0.56   | 0.1897                  |
|                  | Eadie-Hofstee           | (hata)-<br>0.20              | 0.58   | 0.2142                  |
|                  | Hanes-Wolff             | (hata)-<br>0.67              | 0.49   | 0.9586                  |
| <b>GO/SBA-16</b> | Lineweaver-Burk Plot    | 3.11                         | 3.97   | 0.9747                  |
|                  | Eadie-Hofstee           | 3.56                         | 4.28   | 0.8577                  |
|                  | Hanes-Wolff             | 4.87                         | 4.95   | 0.9657                  |



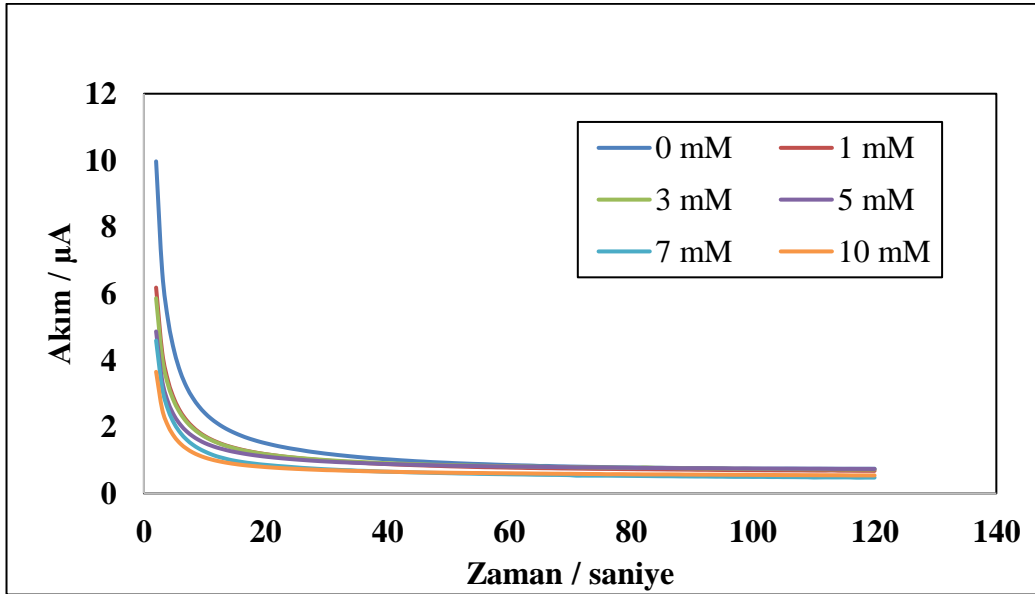
Şekil 4.29. SPE/GO/GOx elektrotunun farklı glikoz konsantrasyonlarında ( 1-3-5-7 ve 10mM) EAD eğrileri(1 mg/ml derişiminde GOx enziminin SPE/GO elektrotu üzerine 1µl kaplanmıştır).



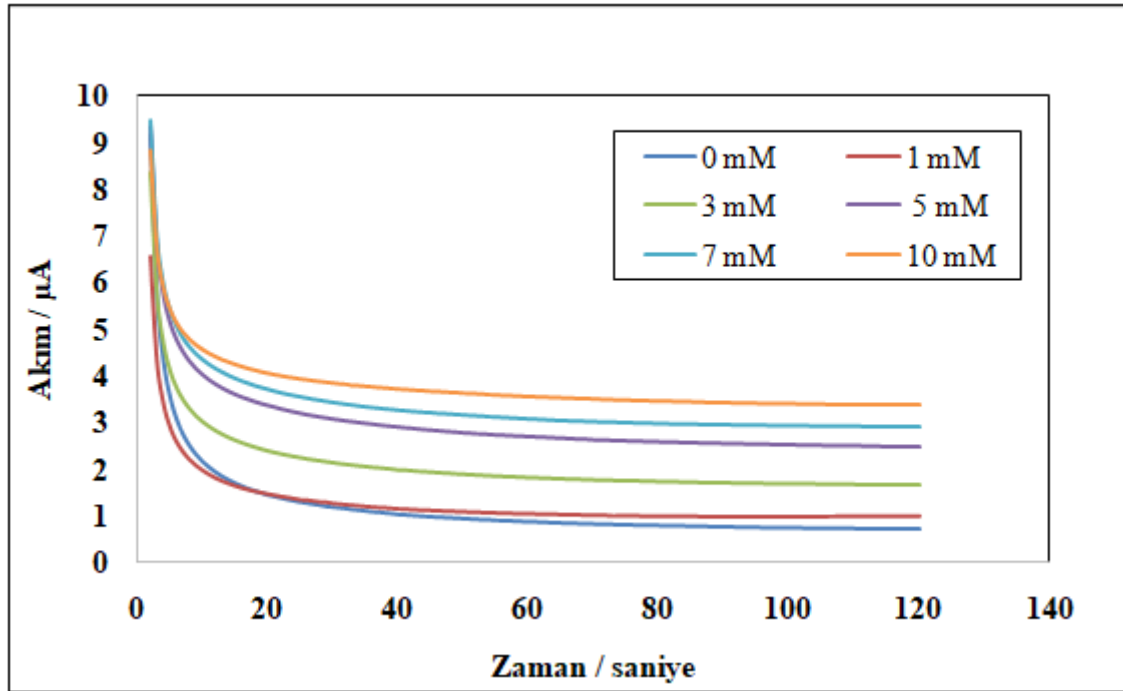
Şekil 4.30. SPE/GO/MCM-41/GOx elektrotunun farklı glikoz konsantrasyonlarında ( 1-3-5-7 ve 10mM) EAD eğrileri(1 mg/ml derişiminde GOx enziminin SPE/GO/MCM-41 elektrotu üzerine 1µl kaplanmıştır).



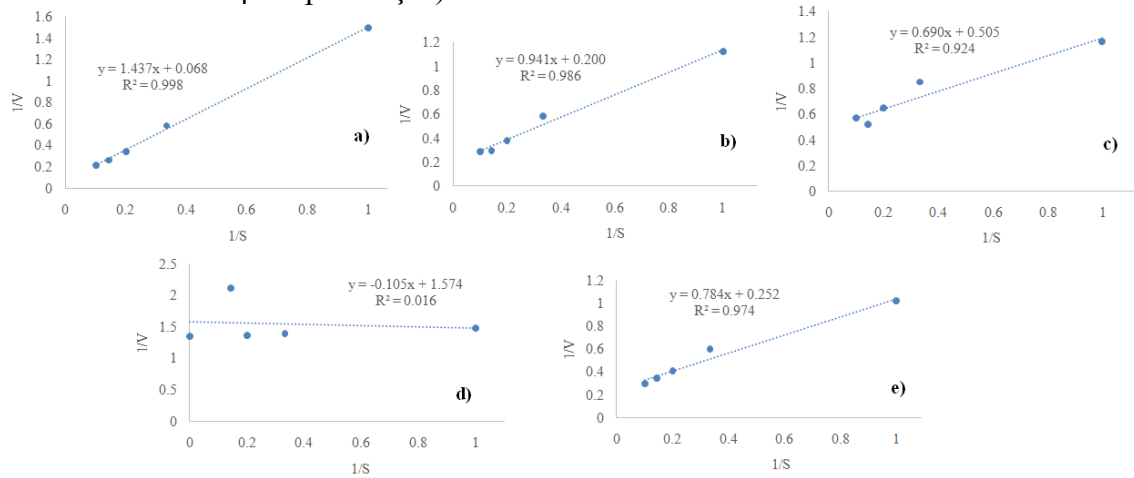
Şekil 4.31. SPE/GO/MCM-48/GOx elektrotunun farklı glikoz konsantrasyonlarında ( 1-3-5-7 ve 10mM) EAD eğrileri (1 mg/ml derişiminde GOx enziminin SPE/GO/MCM-48 elektrotu üzerine 1µl kaplanmıştır).



Şekil 4.32. SPE/GO/SBA-15/GOx elektrotunun farklı glikoz konsantrasyonlarında ( 1-3-5-7 ve 10mM) EAD eğrileri (1 mg/ml derişiminde GOx enziminin SPE/GO/SBA-15 elektrotu üzerine 1µl kaplanmıştır).



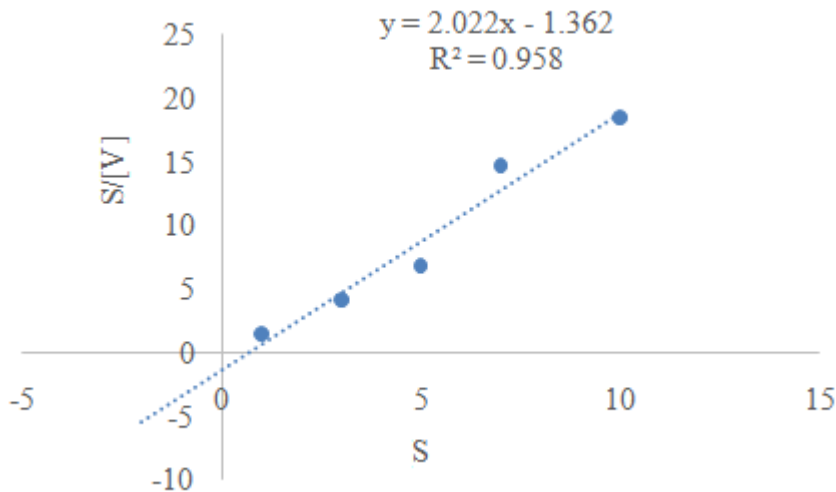
**Şekil 4.33.** SPE/GO/SBA-16/GOx elektrotunun farklı glikoz konsantrasyonlarında (1-3-5-7 ve 10mM) EAD eğrileri(1 mg/ml derişiminde GOx enziminin SPE/GO/SBA-16 elektrotu üzerine 1µl kaplanmıştır).



**Şekil 4.34.** SPE/GO(a)/MCM-41(b), MCM-48(c), SBA-15(d), SBA-16(e)/GOx elektrotlarının 120. sn'deki EAD akım değerleri kullanılarak ve LB yöntemiyle elde edilen Regresyon ( $R^2$ ) grafikleri.

Enzim kinetiği,  $K_m$  ve  $V_{max}$  değerlerine bağlı olarak elde edilmiştir. Enzimin(GOx) substrata(glikoz) olan ilişkisini belirlemek için  $K_m$  ve  $V_{max}$  değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.9 ve Şekil 4.34 dataları birlikte incelendiğinde,  $K_m$  ile  $V_{max}$  değerlerine bağlı olarak elde edilen Regresyon ( $R^2$ ) değerlerinin en iyi SPE/GO/GOx, SPE/GO/MCM-41/GOx (kütlece 1/1: GO/MCM-41), SPE/GO/MCM-48/GOx (kütlece 1/2: GO/MCM-48), SPE/GO/SBA-16/GOx (kütlece 1/1: GO/SBA-16) elektrotlarıyla ve

Lineweaver-Burk Plot yöntemiyle elde edildiği gözlenmiştir. Ancak, SPE/GO/SBA-15/GOx(kütlece 1/1.5: GO/SBA-15) elektrotuna ait Regresyon(  $R^2$ ) değerlerinin istenen düzeyde olmadığı gözlenmiştir (Çizelge 4.9 ve Şekil 4.34). Bu sonucun deney sırasındaki deneysel hatalardan kaynaklandığı öngörülmektedir. SPE/GO/GOx elektrotuyla en yüksek Regresyon(  $R^2$ : 0.9984) değeri elde edilmesine rağmen  $K_m$  değeri 20.89 olarak hesaplanmıştır(Lineweaver-Burk Plot yöntemiyle). Fakat aynı yöntem kullanılarak, SPE/GO/MCM-41/GOx(kütlece 1/1: GO/MCM-41),SPE/GO/MCM-48/GOx( kütlece 1/2: GO/MCM-48) ve SPE/GO/SBA-16/GOx(kütlece 1/1: GO/SBA-16) elektrotlarının Regresyon(  $R^2$ ) ve  $K_m$  değerleri sırasıyla değeri, 0.9866, 4.69, 0.9247, 1,98 ve 0.9747, 3.11 olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.9).  $K_m$  ne kadar düşük olursa enzimin substrata(yani düşük  $K_m$  yüksek substrat ilgisi) olan ilgisi o kadar yüksek olacaktır. Elde edilen bu sonuç, verim değerinin daha yüksek elde edilmesine neden olacaktır. Sonuç olarak silika kaynaklı mezo-gözenekli malzemelerle hazırlanan elektrotların GO hazırlanan elektrota göre verim açısından daha üstün olduğu  $K_m$  ve  $V_{max}$  değerlerine göre öngörülmektedir. Şekil 4.34. (d) ve Çizelge 4.9. verilerine göre SPE/GO/SBA-15/GOx elektrotunun LB yöntemiyle gerçekleştirilen Regresyon( $R^2$ ) eğrisi hesabında hata gözlenmiş olmasına rağmen Hanes-Wolff yöntemiyle elde edilen  $K_m$  ve Regresyon(  $R^2$ ) değerleri sırasıyla 0.67 ve 0.9586 olarak elde edilmiştir. Bu hatalarında deneysel hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.35).



**Şekil 4.35.** SPE/GO/SBA-15/GOx elektrotlarının 120.sn'deki EAD akım değerleri kullanılarak ve HW yöntemiyle elde edilen Regresyon(  $R^2$ ) grafiği.

#### 4.9. GO/Mezo-Gözenekli Malzemelerin 5mM Glikoz Gün İçi ve Gün Aşırı LSV Analizleri

Mezo-gözenekli silika kaynaklı malzemeler kullanılarak hazırlanan kütlece 1/1, SPE/GO/MCM-41/GO<sub>x</sub> ve SPE/GO/GO<sub>x</sub> elektrotlarının gün içi-gün aşırı katalitik aktivitelerinin belirlenmesi için LSV analizi gerçekleştirilmiştir. Elektrotların LSV analizleri bölüm 4.7'deki (4.7.GO/Mezo-Gözenekli Malzemelerle Farklı GO<sub>x</sub> Konsantrasyonlarında LSV Analizleri) analiz yöntemi kullanılarak, 1 saat aralıklarla 6 saat boyunca 3 tekrar olarak gerçekleştirilmiştir. Gün içi analizleri sonrası aktivite kaybı ve relatif standart sapma (RSD) değerleri, her iki elektrot için ayrı ayrı 3 tekrar analizlerin ortalamaları alınarak hesaplamalar yapılmıştır. SPE/GO/GO<sub>x</sub> gün içi analiz sonuçlarına göre hesaplanan katalitik aktivite %81 ve RSD değerleri sırasıyla, 0mM: 4.06 ve 5mM için 4.40 olarak hesaplanmıştır. SPE/GO/MCM-41/GO<sub>x</sub> elektrotunun sonuçları ise katalitik aktivite değeri %83.6, RSD değerleri sırasıyla, 0mM: 3.44 ve 5mM için 6.28 olarak hesaplanmıştır(Çizelge 4.10). Gün aşırı analizleri ise enzim yüklendikten sonra 24 saat beklenmiş ve önceki LSV analiz koşullarında, 24 saat'lik zaman aralığında analizler gerçekleştirilerek 14 gün boyunca 3 tekrar şeklinde yapılmıştır(elektrotların kurumasına izin verilmeyecek şekilde 0.1M PBS tampon çözeltisi kullanılarak uygun ortamda saklanmaları sağlanmıştır). Katalitik aktivite kayıpları ve RSD değerlerinin hesaplamasında 3 analizin ortalama değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre SPE/GO/MCM-41/GO<sub>x</sub> elektrotunun SPE/GO/GO<sub>x</sub> elektrotuna göre yaklaşık 4 kat daha kararlı olduğu hesaplanmıştır. SPE/GO/MCM-41/GO<sub>x</sub> elektrotuna ait katalitik aktivite kaybı %18.6 olarak elde edilirken, SPE/GO/GO<sub>x</sub> elektrotuna ait katalitik aktivite kaybı %81.18 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca RSD değerleri bakımında daha iyi olduğu belirlenmiştir. SPE/GO/MCM-41/GO<sub>x</sub>'nin ve SPE/GO/GO<sub>x</sub> 0mM ve 5mM için RSD değerleri sırasıyla 3,82- 9,87, 2,54 ve 23,65 olarak hesaplanmıştır(Çizelge 4.11).

**Tablo 4.10.** SPE/GO/GO<sub>x</sub> ve SPE/GO/ MCM-41/GO<sub>x</sub> elektrotlarına ait gün içi LSV analizleri , standart sapma(SD) ve relatif standart sapma değerleri(RSD).

| Sa<br>at | SPE/GO/<br>GO <sub>x</sub> |           | SD        |            | RSD          |              | SPE/GO/<br>MCM-<br>41/GO <sub>x</sub> |              | SD          |              | RSD |              |
|----------|----------------------------|-----------|-----------|------------|--------------|--------------|---------------------------------------|--------------|-------------|--------------|-----|--------------|
|          | 0m<br>M                    | 5m<br>M   | 0m<br>M   | 5m<br>M    | 0mM          | 5mM          | 0mM                                   | 5mM          | 0mM         | 5mM          | 0mM | 5mM          |
| 1        | 3.1<br>506                 | 4.9<br>45 |           |            |              |              | 2.854<br>667                          | 4.980<br>667 |             | 0.281<br>972 |     | 6.284<br>364 |
| 2        | 2.8<br>85                  | 4.7<br>3  |           |            |              |              | 2.721<br>333                          | 4.372<br>667 |             |              |     |              |
| 3        | 2.8<br>803                 | 4.5<br>51 |           |            | 4.060<br>265 |              | 2.747<br>333                          | 4.485        |             |              |     |              |
| 4        | 3.0<br>53                  | 4.8<br>17 |           | 0.2<br>054 |              |              | 2.844                                 | 4.531        |             |              |     |              |
| 5        | 2.9<br>00                  | 4.5<br>10 |           |            |              | 4.409<br>142 | 2.634<br>333                          | 4.433<br>667 |             |              |     | 3.44<br>613  |
| 6        | 3.1<br>05                  | 4.4<br>03 | 0.1<br>22 |            |              |              | 2.644<br>667                          | 4.118<br>25  | 0.09<br>446 |              |     |              |

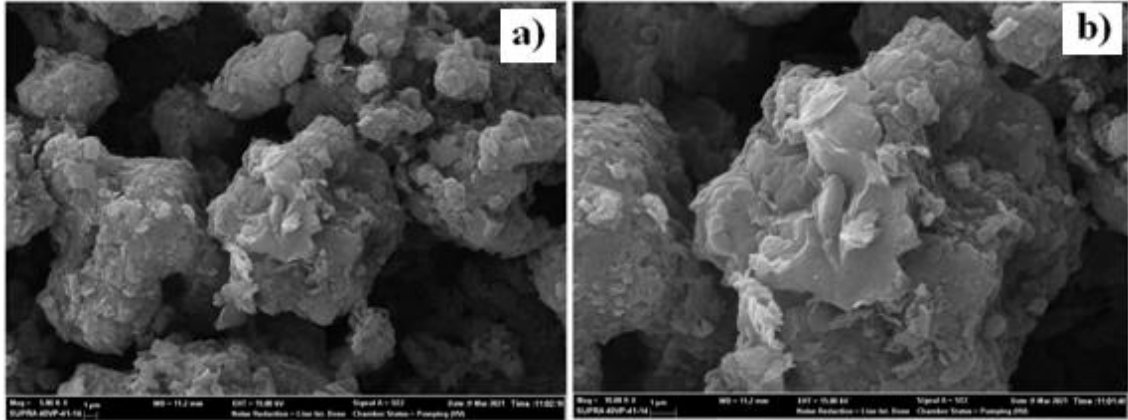
**Tablo 4.11.** SPE/GO/GO<sub>x</sub> ve SPE/GO/ MCM-41/GO<sub>x</sub> elektrotlarına ait gün aşırı LSV analizleri , standart sapma(SD) ve relatif standart sapma değerleri(RSD).

| Gün | SPE/GO/GO <sub>x</sub> |            | SD        |     | RSD   |       | SPE/GO/<br>MCM-41/GO <sub>x</sub> |            | SD    |         | RSD     |         |
|-----|------------------------|------------|-----------|-----|-------|-------|-----------------------------------|------------|-------|---------|---------|---------|
|     | 0mM                    | 5mM        | 0m<br>M   | 5mM | 0mM   | 5mM   | 0mM                               | 5mM        | 0mM   | 5m<br>M | 0m<br>M | 5m<br>M |
| 1   | 3.171                  | 5.517      |           |     |       |       | 2.888                             | 5.0725     |       | 0.46    |         | 9.87    |
| 3   |                        |            |           |     |       |       | 2.69<br>6                         | 4.183<br>5 |       |         |         |         |
| 5   | 3.171                  | 5.188      |           |     |       |       | 3.01<br>0                         | 4.712      |       |         |         |         |
| 7   | 3.248                  | 4.95       |           |     | 0,988 | 2.543 | 3.01<br>0                         | 4.689<br>5 |       |         |         |         |
| 9   | 3.117                  | 3.57       |           |     |       |       | 2.83<br>4                         | 5.287<br>5 |       |         |         |         |
| 11  | 3.041                  | 3.370<br>5 |           |     |       |       | 2.76<br>5                         | 4.444      |       |         |         |         |
| 14  | 3.14                   | 3.386      |           |     |       |       | 2.84<br>1                         | 4.375      | 0.117 |         | 3.83    |         |
|     | 3.018                  | 3.279      | 0.07<br>9 |     |       | 23.65 |                                   |            |       |         |         |         |

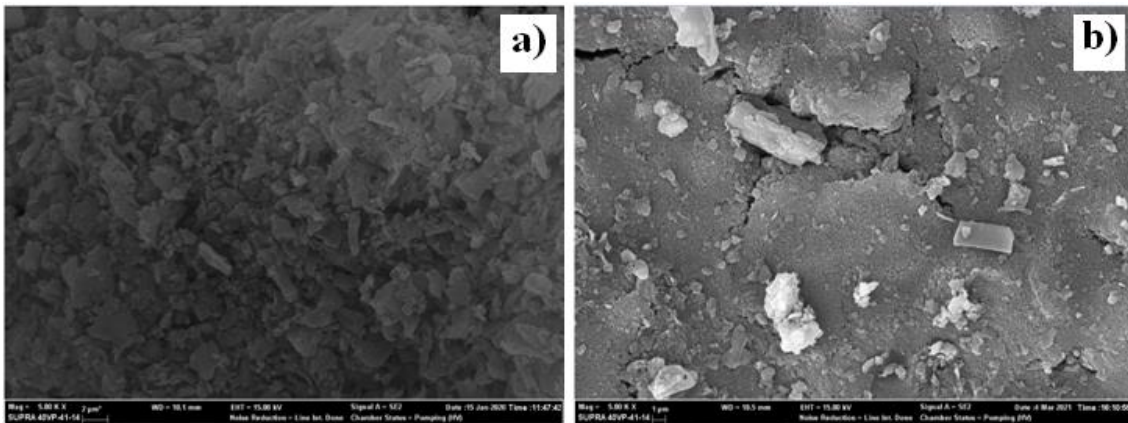
#### 4.10. GO/Mezo-Gözenekli Malzemelerin SEM/EDX Analizleri

CV analizleri sonrası GO baskı devre karbon elektrotu ile gerçekleştirilen SEM/EDX analizleri istenen düzeyde görüntü alınmamasından dolayı, SPE/GO ve sentezlenen silika kaynaklı mezo-gözenekli malzemelerle hazırlanan elektrotların (SPE/GO/MCM-

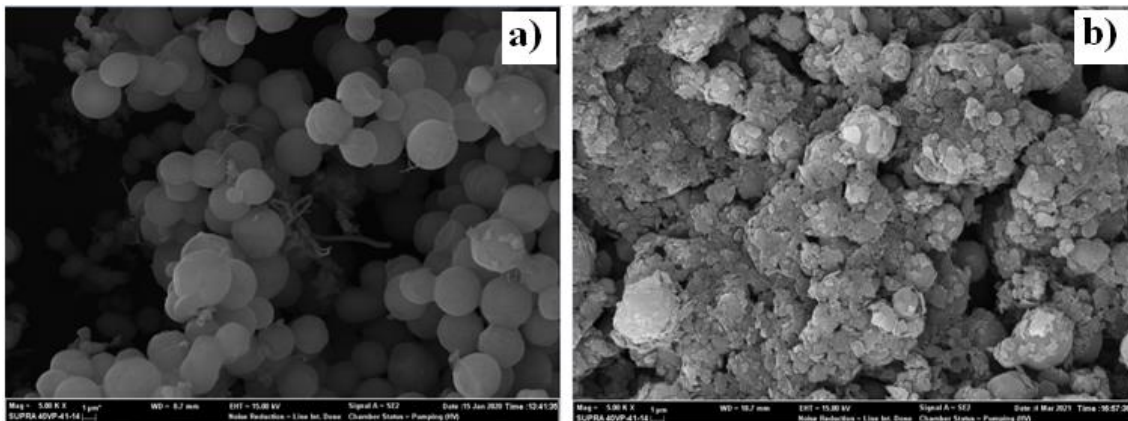
41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) yüzey topograflarının belirlenmesi için SEM analizleri tekrar gerçekleştirilmiştir. Mezo-gözenekli malzemelere ve hazırlanan elektrotlara(SPE/GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) ait analiz öncesi elde edilen SEM görüntüleri Resim 4.15-19'da verilmiştir.



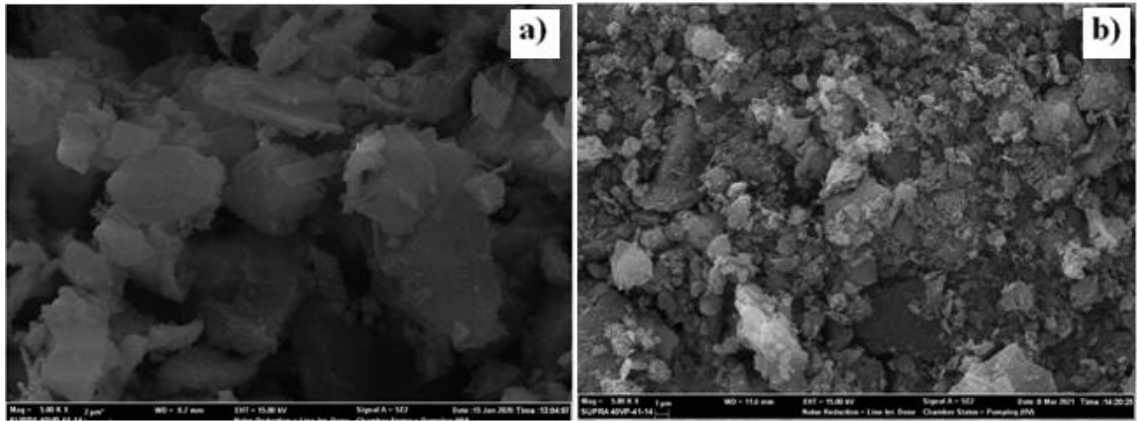
**Resim 4.15.** SPE/GO elektrotuna ait SEM görüntüsü(5kx(a), 10kx(b))



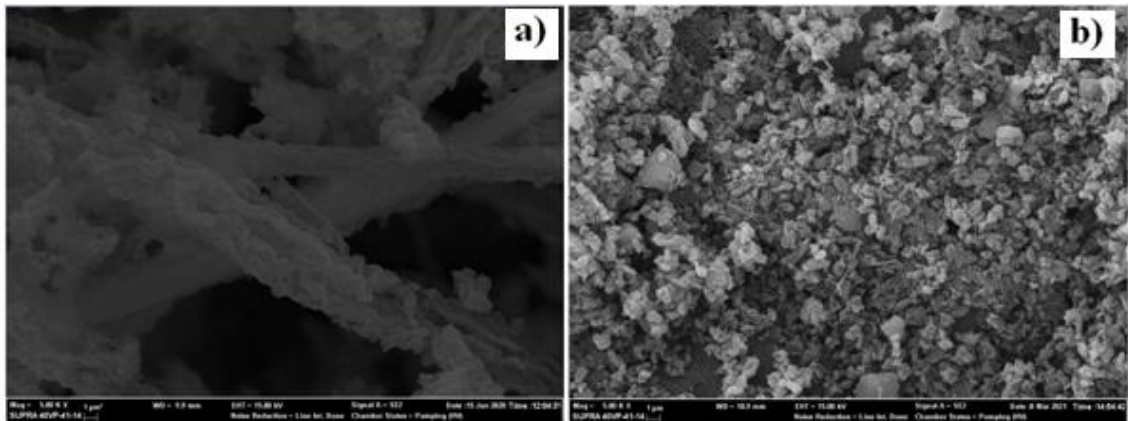
**Resim 4.16.** MCM-41 (a) ve SPE/GO/MCM-41 elektrotuna ait SEM görüntüleri (5kx)



**Resim 4.17.** SBA-16 (a) ve SPE/GO/SBA-16 elektrotuna ait SEM görüntüleri (5kx)



**Resim 4.18.** MCM-48 (a) ve SPE/GO/MCM-48 elektrotuna ait SEM görüntüleri (5kx)



**Resim 4.19.** SBA-15 (a) ve SPE/GO/SBA-15 elektrotuna ait SEM görüntüleri (5kx)

Elde edilen SEM analiz sonuçlarına göre mezo-gözenekli malzemelerle GO'nin SPE yüzeyinde homojen bir şekilde kaplandığı gözlenmiştir (Resim 4.16-19). Ayrıca EDX analiz verilerinin elektrot yüzeylerinde C ve Si elementlerinin yükleme oranlarına bağlı olarak farklılık gösterdikleri belirlenmiştir (EK:3-2). Bu durum beklenen bir sonuçtur.

#### **4.11. SPE/GO/GO<sub>x</sub> ve SPE/GO/ MCM-41/GO<sub>x</sub> Malzemelerin Enzimatik Yakıt Hücre Analizleri**

SPE/GO/GO<sub>x</sub> ve SPE/GO/ MCM-41/GO<sub>x</sub> malzemelerin enzimatik yakıt hücre performans analizleri değişken bir dirence ve hücrenin ürettiği voltaj akımına karşı test edilmiştir. Enzimatik yakıt hücresinin anodu GO ile modifiyeli elektrotlara glikoz oksidaz enziminin tutuklanmasıyla; katodu ise, GO modifiyeli elektrotlara bilirubin

oksidaz enziminin tutuklanmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan anot ve katot sırasıyla glikoz ve oksijen substratları kullanılarak elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. SPE/GO/GOx ve SPE/GO/MCM-41/GOx(kütlece 1:1;GO:MCM-41) malzemeleri ile hazırlanan enzimatik yakıt hücrelerinin limitleri belirlenerek stabilizasyon deneyleriyle elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmış. Maksimum gücü belirlenen enzimatik yakıt hücreleriyle 24 saat boyunca stabilizasyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen deney sonuçlarına göre SPE/GO/GOx hücrenin enzimatik yakıt hücresinin 2.5 saat boyunca ortalama maksimum güçte çalıştığı görülmüştür. Sadece deneyler arasında kaynaklanan güç farklarının tüm değişkenlerin sabit tutulmasına rağmen farklı çıkmamasının sebebi bilinmemekle birlikte güç performansını büyük ölçüde etkileyen elektron transferinden kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir. SPE/GO/MCM-41/GOx elektrotuyla, SPE/GO/GOx elektrotu için kullanılan koşullarda stabilizasyon deneyi gerçekleştirilmiş, stabilizasyon deneyinin başlangıç cell voltaj değeri 0.13789V olarak elde edilmesine rağmen 3dk. sonra SPE/GO/GOx elektrotunun başlangıç değerine yakın bir değere düştüğü gözlenmiştir. Anot ile katot arasında istenen potansiyel farkın enzim hareketlerine bağlı elde edilmediği gözlenmiş ve durumun elektron transferinin istenen düzeyde olmamasında kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elektron transfer direncinin literatürdeki çalışmalar incelendiğinde farklı yöntemlerle ortadan kaldırılabilmesi ancak proje tamamlanma süresine yaklaştığımızda bu işlemler gerçekleştirilememiştir.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Gerçekleştirilen bu projenin amacı silika kaynaklı mezo-gözenekli destek malzemelerin, enzim tutuklanması için uygunluğunun incelenmesi ve elektrokimyasal biyoelektronik sistemlerdeki performansının incelenmesidir. İlk olarak, enzim tutuklanmasını sağlayacak silika kaynaklı malzemelerin sentezi hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sentezleri gerçekleştirilen MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 silika kaynaklı mezogözenekli malzemelerin fiziksel özellikleri XRD(X-ışını kırınımı), FTIR(Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi) ve SEM(Taramalı elektron mikroskobu) karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında sentezlenen silika kaynaklı mezo-gözenekli malzemelere iletkenlik kazandırmak için GO ile kütlece 1:1, 1:1.5 ve 1:2( GO/ MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16) oranlarında dispersiyon çözeltileri hazırlanmıştır. Bu dispersiyon çözeltileri kullanılarak SPE/GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16/GOx baskı devre karbon elektrot (SPE, screen-printed electrode) üzerine 0,15 mg/cm<sup>2</sup> toplam malzeme yoğunluğu olacak şekilde kaplanmıştır. Daha sonra kaplanan elektrot dönüşümlü voltametri tekniği (CV) kullanılarak elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonrasında her bir silika kaynaklı mezo-gözenekli malzeme için uygun kütlece yükleme oranı belirlenmiştir. Belirlenen kütlece yükleme oranları kullanılarak elde edilen elektrotlarla farklı glikoz konsantrasyonlarda glikoz(1-3-5-7 ve 10mM) EAD ve GOx enzim konsantrasyonlarında((1, 5 ve 10 mg/ml ; GOx, çözeltide glikoz yokken ve 5 mM glikoz var iken) LSV analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, elektrotların zamana karşı akım değerleri en az 4 elektrot(E1, E2) kullanılarak 0-120 sn aralığında ölçülmüştür. 3 elektrotta ait ortalama değerlerin akım değerleri(EAD eğrileri) kullanılarak her bir glikoz konsantrasyonunun ( 1-3-5-7 ve 10mM) Regresyon(R<sup>2</sup>) eğrileri belirlenmiş ve en iyi sonuçların 120. saniyedeki akım değerine ait olduğu belirlenmiştir. Daha sonra 120. saniyedeki akım değerleri kullanılarak Km ile Vmax arasındaki değişim incelenmiştir.

Sonuç olarak, MCM-41 silika kaynaklı mezo-gözenekli maddesinin diğer maddelere(SBA-15) göre çok daha iyi sonuçlar elde ettiği gözlenmiştir. Silika kaynaklı

mezo-gözenekli malzemelerin enzim tutuklama reaksiyonlarında GO'e göre yüksek bir artış sağlamamalarına rağmen uzun süreli analizler göz önüne alındığında kullanılabilir oldukları gözlenmiştir. Gün aşırı analiz sonuçlarına göre (14. gün sonunda elde edilen analiz sonuçlarına göre) SPE/GO/MCM-41/GO<sub>x</sub> elektrotuna ait katalitik aktivite kaybı %18.6 ve RSD değerleri; 0mM; 3,82 ve 5mM: 9,87 sırasıyla olarak hesaplanmıştır. SPE/GO/GO<sub>x</sub> elektrotuna ait değerler ise %81.18 ve RSD değerleri ise 0mM; 2,54 ve 5mM: 23.65 olarak hesaplanmıştır. Gün içi özellikle gün aşırı analiz sonuçlarına göre SPE/GO/MCM-41/GO<sub>x</sub> elektrotuyla gerçekleştirilecek enzimatik yakıt hücre analizlerinin daha verimli olacağı öngörülmüş, ancak stabilizasyon deneyinin başlangıç cell voltaj değeri 0.13789V olarak elde edilmesine rağmen 3dk. sonra SPE/GO/GO<sub>x</sub> elektrotunun başlangıç değerine yakın bir değere düştüğü gözlenmiştir. Elde edilen bu sonucun elektron transfer direncinden kaynaklandığı ve bu problemin farklı modifikasyonlarla ortadan kaldırılacağı düşünülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

1. Narayan, R., et al., Mesoporous Silica Nanoparticles: A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances. *Pharmaceutics*, 2018. 10(3): p. 118.
2. Bachari, K., R. Guerroudj, and M. Lamouchi, Catalytic behavior of gallium-containing mesoporous silicas. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017. 10: p. S301-S305.
3. Zhang, S., et al., Ceria-doped Ni/SBA-16 catalysts for dry reforming of methane. *ACS Catalysis*, 2013. 3(8): p. 1855-1864.
4. Ouargli, R., et al.,  $\beta$ -diketone functionalized SBA-15 and SBA-16 for rapid liquid-solid extraction of copper. *Journal of Porous Materials*, 2015. 22(2): p. 511-520.
5. Ueno, Y., et al., High benzene selectivity of mesoporous silicate for BTX gas sensing microfluidic devices. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2005. 382(3): p. 804-809.
6. Tu, J., et al., Humidity sensitive property of Li-doped 3D periodic mesoporous silica SBA-16. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009. 136(2): p. 392-398.
7. Boukoussa, B., et al., Adsorption of yellow dye on calcined or uncalcined Al-MCM-41 mesoporous materials. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017. 10: p. S2160-S2169.
8. Ozbay, N., et al., Conversion of biodiesel by-product glycerol to fuel ethers over different solid acid catalysts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2010. 8(1).
9. Hess, C., Nanostructured vanadium oxide model catalysts for selective oxidation reactions. *ChemPhysChem*, 2009. 10(2): p. 319-326.
10. Thielemann, J.P., et al., Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2011. 2: p. 110.
11. Brahmkhatri, V. and A. Patel, Esterification of lauric acid with butanol-1 over H3PW12O40 supported on MCM-41. *Fuel*, 2012. 102: p. 72-77.
12. Cavalleri, M., et al., Analysis of silica-supported vanadia by X-ray absorption spectroscopy: Combined theoretical and experimental studies. *Journal of Catalysis*, 2009. 262(2): p. 215-223.
13. Sawant, D.P., et al., Catalytic performances of silicotungstic acid/zirconia supported SBA-15 in an esterification of benzyl alcohol with acetic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007. 276(1-2): p. 150-157.
14. Liu, Q.-Y., et al., Characterization of 12-tungstophosphoric acid impregnated on mesoporous silica SBA-15 and its catalytic performance in isopropylation of naphthalene with isopropanol. *Microporous and mesoporous materials*, 2004. 76(1-3): p. 51-60.
15. Şimşek, V., Değirmenci, L., and Mürtezaoğlu, K., Sustainable activity of hydrothermally synthesized mesoporous silicates in acetic acid esterification. *Turkish Journal of Chemistry*, 2015. 39(3): p. 683-696.
16. Cao, Z., et al., Synthesis of mesoporous materials SBA-16 with different morphologies and their application in dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Chemical Engineering Science*, 2016. 155: p. 141-152.
17. Campanati, M., G. Fornasari, and A. Vaccari, Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 2003. 77(4): p. 299-314.
18. Galvani, L., "De viribus electricitatis in motu musculari Commentarius" *De bononiensi scientiarum et artium instituto atque academia Commentarii (Bononiae)*, cited in Bernardi (2000). 1791.
19. Abdulbari, H.A. and E.A.M. Basheer, Electrochemical Biosensors: Electrode Development, Materials, Design, and Fabrication. *ChemBioEng Reviews*, 2017. 4(2): p. 92-105.

20. Hovancová, J., et al., Nanomaterial-based electrochemical sensors for detection of glucose and insulin. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017. 21(8): p. 2147-2166.
21. Heller, A., Miniature biofuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004. 6(2): p. 209-216.
22. Tian, K., M. Prestgard, and A. Tiwari, A review of recent advances in nonenzymatic glucose sensors. *Materials Science and Engineering: C*, 2014. 41: p. 100-118.
23. Yahiro, A.T., S.M. Lee, and D.O. Kimble, Bioelectrochemistry: I. Enzyme utilizing bio-fuel cell studies. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Specialized Section on Biophysical Subjects*, 1964. 88(2): p. 375-383.
24. Ivanov, I., T. Vidaković-Koch, and K. Sundmacher, Recent Advances in Enzymatic Fuel Cells: Experiments and Modeling. *Energies*, 2010. 3(4): p. 803.
25. Yang, X.-Y., et al., Immobilization technology: a sustainable solution for biofuel cell design. *Energy & Environmental Science*, 2012. 5(2): p. 5540-5563.
26. Shuler, M.L., et al., Bioreactors for Immobilized Plant Cell Cultures. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1986. 469(1): p. 270-278.
27. Cosnier, S., Biosensors based on immobilization of biomolecules by electrogenerated polymer films. *Applied biochemistry and biotechnology*, 2000. 89(2-3): p. 127-138.
28. Nguyen, Q.T., et al., Immobilization of bio-macromolecules onto membranes via an adsorbed nanolayer: An insight into the mechanism. *Journal of membrane science*, 2004. 232(1): p. 123-132.
29. Cooney, M.J., et al., Enzyme catalysed biofuel cells. *Energy & Environmental Science*, 2008. 1(3): p. 320-337.
30. Ahmadi, M., et al., Empirical modeling of olive oil mill wastewater treatment using loofa-immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *Process Biochemistry*, 2006. 41(5): p. 1148-1154.
31. Iqbal, J., S. Iqbal, and C.E. Müller, Advances in immobilized enzyme microbioreactors in capillary electrophoresis. *Analyst*, 2013. 138(11): p. 3104-3116.
32. Sahin, S., Development of enzymatic fuel cells with Pyranose-2-Oxidase, in *School of Chemical Engineering and Advanced Materials*. 2017, Newcastle University: Newcastle. p. 174.
33. Simsek, V., L. Degirmenci, and K. Murtezaoglu, Esterification of Lauric Acid with Glycerol in the Presence of STA/MCM-41 Catalysts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2017. 15(2).
34. Simsek, V., L. Degirmenci, and K. Murtezaoglu, Synthesis of a silicotungstic acid SBA-15 catalyst for selective monoglyceride production. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2016. 117(2): p. 773-788.
35. Veli, S. and A. Pinar, Characterization and Catalytic Performance of Modified SBA-16 in Liquid Phase Reaction, in *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2018.
36. Şahin, S., et al., Enzymatic fuel cells with an oxygen resistant variant of pyranose-2-oxidase as anode biocatalyst. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018. 107: p. 17-25.
37. Şahin, S., et al., Simultaneous Electrochemical Detection of Glucose and Non-Esterified Fatty Acids (NEFAs) for Diabetes Management. *IEEE Sensors Journal*, 2018.
38. Simsek V. (2015). Synthesis, Characterization and Investigation Catalytic Activity in the Glycerol Esterification Reaction of Acidic Catalyst, Ph.D. Thesis, Gazi university graduate school of natural and applied sciences january, Ankara.

39. Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M. (2001). Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Advances in colloid and interface science*, 89-90: 439-466.
40. Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli J.C., and Beck, J.S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, Vol. 359, pp. 710-712.
41. Zhao, O., Zhou, X., Li, Y., Li, M., Jiang, T., Yin, H., Li, C. (2009). Effect of the thermal and hydrothermal treatment on textural properties of Zr-MCM-41 mesoporous molecular sieve. *Applied Surface Science*, 255, 6397-6403.
42. Güçbilmez, Y. (2005). Vanadium and molybdenum incorporated MCM-41 catalysis for selective oxidation. Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 27-33. 28
43. Sener, C., Dogu, T., Dogu, G. (2006). Effects of synthesis conditions on the structure of Pd incorporated MCM-41 type mesoporous nanocomposite catalytic materials with high Pd/Si ratios. *Microporous and mesoporous materials*, 94, 89-98.
44. Şimşek, V., Şahin, S. (2019). Characterization and catalytic performance evaluation of a novel heterogeneous mesoporous catalyst for methanol-acetic acid esterification. *Journal of Porous Materials*. May (2019) <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00764-4>
45. Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. Vol 354. 56-58
46. J.W. Mintmire, B.I. Dunlap and C.T. (1992). *White Phys.Rev.Lett.* 68,631-Published 3 February
47. He, H., Pham-Huy, L.A., Dramou, P., Xiao, D., Zuo, P. and Pham-Huy, C. (2013). Carbon nanotubes: *Applications in Pharmacy and Medicine. BioMed Research International*. Vol 2013.
48. Sajid, M.I., Jamshaid, U., Jamshaid, T., Zafar, N., Fessi, H. and Elaissari, A. (2016). *Carbon nanotubes from synthesis to in vivo biomedical applications*.
49. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C., and Ruoff, R.S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), 228-240.
50. Stankovich, S., Piner, R.D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S. (2006). Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J. Mater. Chem.* 16, 155-158 (2006).
51. Solvents Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso A., and Tasco'n, J. M. D. (2008). Graphene Oxide Dispersions in Organic, *Langmuir*, 24, 10560-10564
52. Huang, X. M., Liu, L. Z., Zhou, S., Zhao, J. J. (2020) Physical properties and device applications of graphene oxide, *Front. Phys.* 15(3), 33301.
53. Mansoor Anbia, S., E., Moradi" Removal of naphthalene from petrochemical waste water streams using carbonaceous porous adsorbent *Applied Surface Science*, 255(9):5041-5047, DOI:10.1016/j.apsusc.2008.12.065
54. Huang, H., Y., Yang, R., T., Chinn, D., Munson, C., L., (2003) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(12), 2427-2433, DOI:10.1021/ie02044Du.
55. María F. Villegas , Lorena Garcia-Uriostegui , Ofelia Rodríguez , Isabel Izquierdo-Barba , Antonio J. Salinas , Guillermo Toriz , María Vallet-Regí ve Ezequiel Delgado "Lysine-Grafted MCM-41 Silica as an Antibacterial Biomaterial". *Bioengineering* 2017, 4, 80; doi:10.3390/bioengineering4040080.
56. Lakshi Saikia, Darbha Srinivas , Paul Ratnasamy "Comparative catalytic activity of Mn(Salen) complexes grafted on SBA-15 functionalized with amine, thiol and sulfonic acid groups for selective aerial oxidation of limonene". *Microporous and Mesoporous Materials* 104 (2007) 225-235

57. Colilla, M.; Izquierdo-Barba, I.; Sánchez-Salcedo, S.; Fierro, J.L.; Hueso, J.L.; Vallet-Regí, M. Synthesis and characterization of zwitterionic SBA-15 nanostructured materials. *Chem. Mater.* 2010, 22, 6459–6466.
58. Margandan Bhagiyalakshmi, Lee Ji Yun, Ramani Anuradha, Hyun Tae Jang "Synthesis of chloropropylamine grafted mesoporous MCM-41, MCM-48 and SBA-15 from rice husk ash: their application to CO<sub>2</sub> chemisorption". *J Porous Mater* (2010) 17:475–484 DOI 10.1007/s10934-009-9310-7
59. S.A. Mirji , S.B. Halligudi Nevin Mathew , Nalini E. Jacob , K.R. Patil , A.B. Gaikwad . "Adsorption of methanol on mesoporous SBA-15" *Materials Letters* 61 (2007) 88–92.
- 60 K. Schumacher, P.I. Ravikovitch, A. Du Chesne, A.V. Neimark, K.K. Unger, Characterization of MCM-48 materials. *Langmuir* 16(10), 4648–4654 (2000).
61. Sayari, A.; Han, B.H.; Yang, Y.: Simple synthesis route to monodispersed SBA-15 silica rods. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 14348–14349 (2004)
62. Sadegh, H., Shahryari-Ghoshekandi R, Agarwal S, Tyagi I, Asif M, Gupta V.K. (2015a). Microwave-assisted removal of malachite green by carboxylate functionalized multi-walled carbon nanotubes: kinetics and equilibrium study. *J Mol Liq* 206:151–158.
63. Singh, B.P., Choudhary, V., Teotia, S., Gupta, T.K., Nand, V., Singh, S.R.D., Mathur, R.B. (2015). Solvent free, efficient, industrially viable, fast dispersion process based amine modified MWCNT reinforced epoxy composites of superior mechanical properties. *Adv Mater Lett* 6:104–113.
64. Gomoa, A.M. Ali, Vinod, K.G., Shilpi A. (2019). Surface Modification of MWCNTs with Carboxylic-to-Amine and Their Superb Adsorption Performance Article in *International Journal of Environmental Research* April 2019 DOI: 10.1007/s41742-019-00193-w
65. Loryuenyong V., Totepvimarn K., Eimburanaprat P., Boonchompoo W., and Buasri A., (2013). "Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods", *Hindawi-Advances In Materials Science and Engineering*, Article ID 923403, Volume 2013:5 pages
66. Shahriary L., Athawale A.A., (2014). "Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach", *Intenational Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 02(01): 58-63.
67. Şimşek, V., "Investigation of catalytic sustainability of silica-based mesoporous acidic catalysts and ion-exchange resins in methyl acetate synthesis and characterizations of synthesized catalysts" *Arabian Journal for Science and Engineering* Doi: 10.1007/s13369-018-3570-y. Accepted 19 September (2018).
68. Şahin S., (2019) "A simple and sensitive hydrogen peroxide detection with horseradish peroxidase immobilized on pyrene modified acid-treated single-walled carbon nanotubes". *J. of Chem. Technology and Biotechnology*.

**EKLER**

### EK-1.1:Mali Etkinlikler

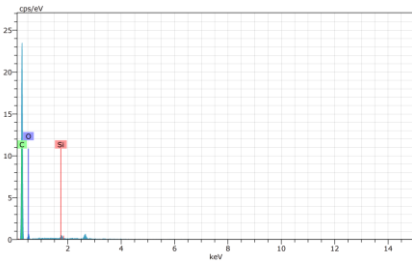
Proje kapsamında gerçekleştirilecek MCM-41 ve SBA-15silika kaynaklı malzemelerinin sentezleri için gereken kimyasallar, Reaktif RED 120 boyarmaddesi ve sentez sonrası malzemelerin karakterizasyonları için (BET, XRD, DRIFT) analizleri MARAL'da gerçekleştirilmiştir. Her bir kaleme ait faturalar bu raporun ek kısmında verilmiştir

### EK-1.2:Bilimsel Etkinlikler

Gerçekleştirilen bu çalışmanın sonuçlarına ek olarak kinetik ve bazı karakterizasyon çalışmaları yapılarak elde edilen sonuçların SCI indeksinde taranan bir dergide yayınlanması ve sözlü sunum olarak sunulması hedeflenmektedir.

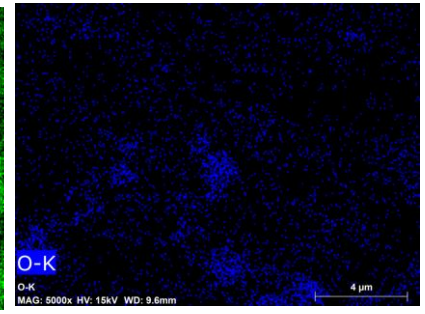
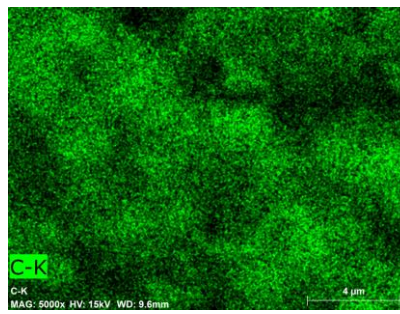
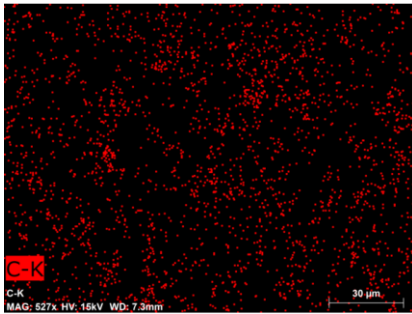
**EK-1.3: SPE/GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 elektrotlarına ait EDX analiz sonuçları ve MAPPING görüntüleri( Si(Silika), C(Karbon) ve O(oksijen) elementlerine ait).**

#### SBA-15(1:1; GO/ SBA-15)

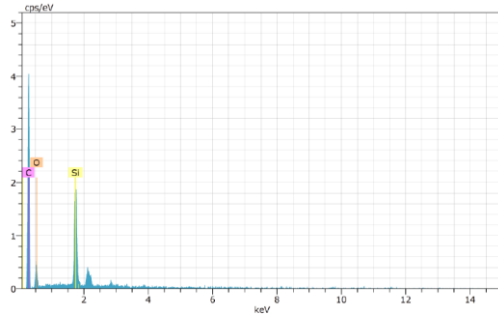


Spectrum: 8

| Element | Series   | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error (1 Sigma) [wt.%] |
|---------|----------|---------------|----------------|----------------|------------------------|
| Silicon | K-series | 0.77          | 0.77           | 0.34           | 0.08                   |
| Carbon  | K-series | 90.06         | 90.06          | 92.59          | 11.42                  |
| Oxygen  | K-series | 9.17          | 9.17           | 7.08           | 2.33                   |
| Total:  |          | 100.00        | 100.00         | 100.00         |                        |

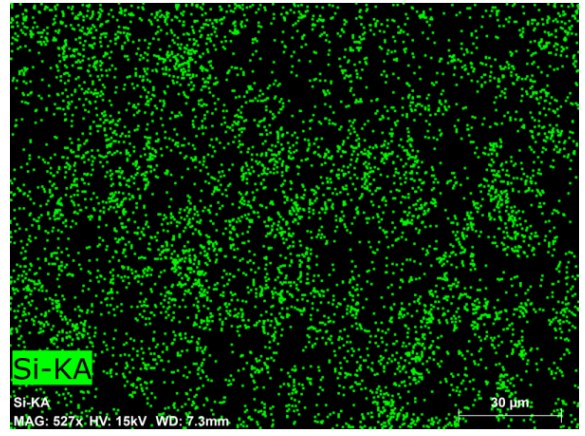
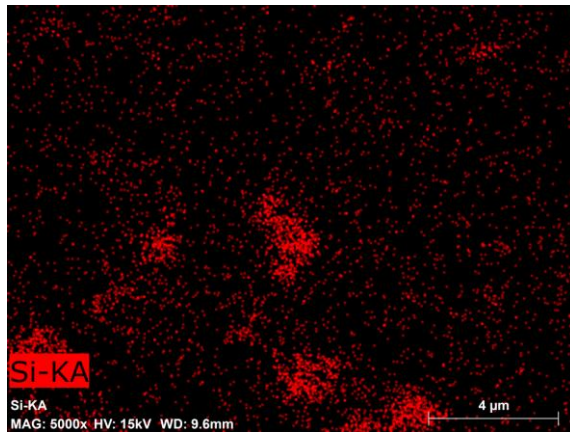


**SBA-16(1:1; GO/ SBA-16)**

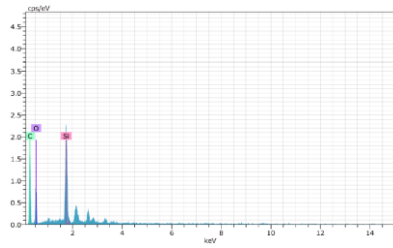


Spectrum: 337

| Element | Series   | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error (1 Sigma) [wt.%] |
|---------|----------|---------------|----------------|----------------|------------------------|
| Carbon  | K-series | 51.46         | 73.92          | 82.36          | 8.49                   |
| Silicon | K-series | 8.09          | 11.61          | 5.53           | 0.42                   |
| Oxygen  | K-series | 10.07         | 14.47          | 12.10          | 2.86                   |
| Total:  |          | 69.62         | 100.00         | 100.00         |                        |

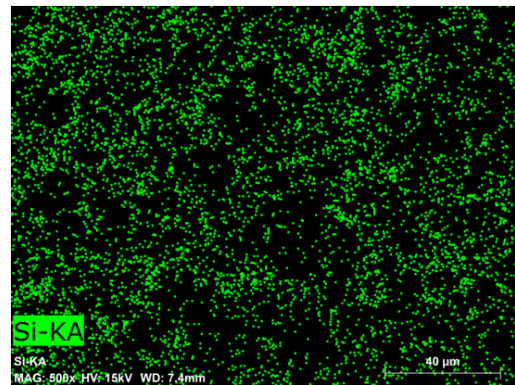
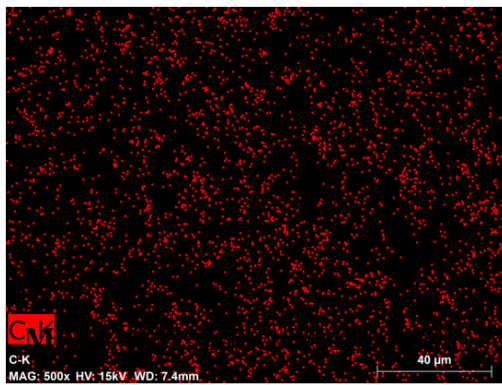


**MCM-41 (1:1; GO/MCM-41)**

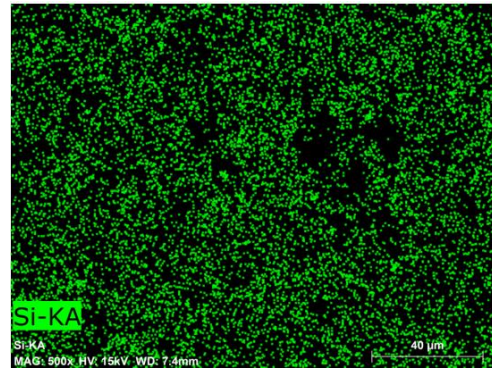
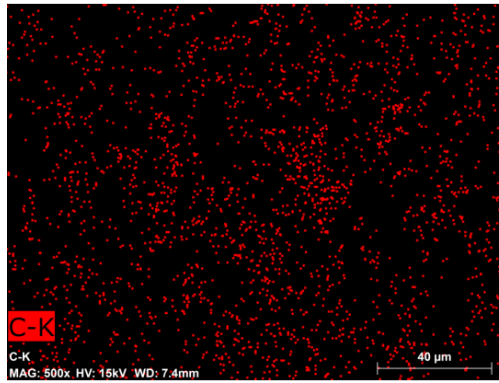
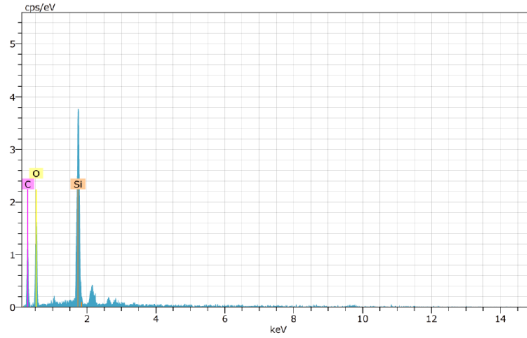


Spectrum: 343

| Element | Series   | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error (1 Sigma) [wt.%] |
|---------|----------|---------------|----------------|----------------|------------------------|
| Carbon  | K-series | 83.36         | 83.36          | 87.84          | 14.38                  |
| Oxygen  | K-series | 13.71         | 13.71          | 10.84          | 5.38                   |
| Silicon | K-series | 2.93          | 2.93           | 1.32           | 0.26                   |
| Total:  |          | 100.00        | 100.00         | 100.00         |                        |



## MCM-48(1:1; GO/MCM-48)



## EK-1-4: Enzim Deneylerinde Kullanılan Analiz Yöntemlerinin Ölçüm Koşulları

- 1) Elektrotlar 0.1 M KCl ile LSV tekniği uygulanarak temizlendi.

### LSV

Estart: -0.100 V

E end: 0.3000 V

E step: 0.5 mV

Scanrate: 5 mV/s

Current Range: 100 $\mu$ A

- 2) Temizlenen elektrotlar 8.85  $\mu$ L GO-MCM41(1:1) ile kaplandı.
- 3) %0.05'lik Nafion-EtOH ile 15 dakika bekletildi.
- 4) GOx enzimi ile kaplanarak (1 mg/ml, 5 mg/ml, 10 mg/ml) +4 °C'de 24 saat bekletildi.

- 5) 24 saat sonunda elektrot pH 7.4 0.1 M PBS çözeltisi ile 15 dakika bekletilerek ortam sıcaklığına gelmesi sağlandı.
- 6) 0.1 M PBS ile 3 kere yıkama yapılarak elektrot etrafındaki enzim uzaklaştırıldı.
- 7) 1 mM FeCOOH medyatör kullanılarak, LSV tekniği ile 0 mM glikoz için analiz yapıldı.
- 8) 5 mM glikoz için analiz yapıldı.

### **Farklı Glikoz Konsantrasyonları Deneylerinde Kullanılan Analiz Yöntemlerinin Ölçüm Koşulları ve Yapılan İşlemler**

- 1) Elektrotlar 0.1 M KCl ile LSV tekniği uygulanarak temizlendi.

#### **LSV**

Estart: 0.000 V

E end : -2.000 V

E step: 1 mV

Scanrate: 20 mV/s

Current Range: 1 mA

- 2) Temizlenen elektrotlar 8.85 µL GO-MCM41(1:1) ile kaplandı.
- 3) %0.05'lik Nafion-EtOH ile 15 dakika bekletildi.
- 4) 1 mg/ml GOx enzimi ile kaplanarak +4 °C'de 24 saat bekletildi.
- 5) 24 saat sonunda elektrot pH 7.4 0.1 M PBS çözeltisi ile 15 dakika bekletilerek ortam sıcaklığına gelmesi sağlandı.
- 6) 0.1 M PBS ile 3 kere yıkama yapılarak elektrot etrafındaki enzim uzaklaştırıldı.
- 7) 1 mM, 3 mM, 5 mM, 7 mM, 10 mM glikoz konsantrasyonları için amperometrik analiz yapıldı.

#### **Amperometric Detection Koşulları**

E start: 0.1400 V

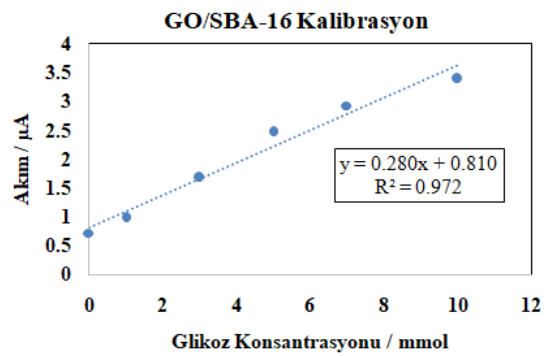
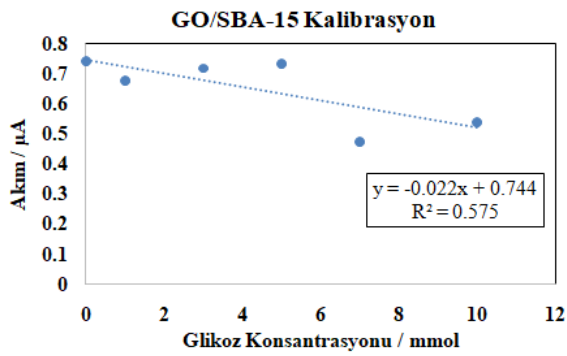
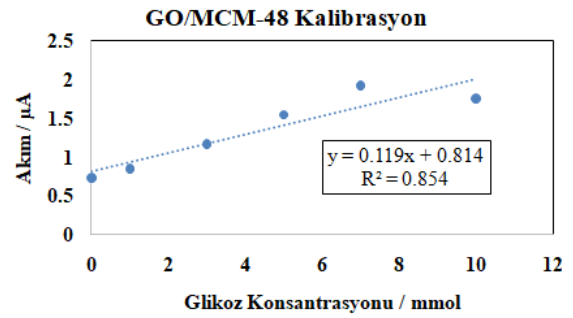
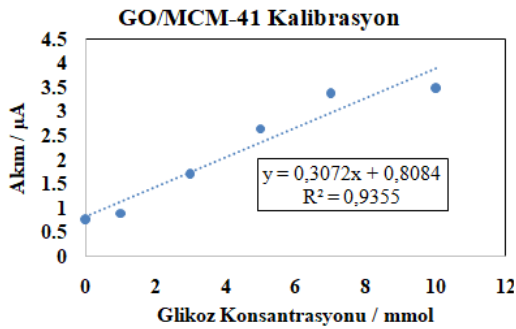
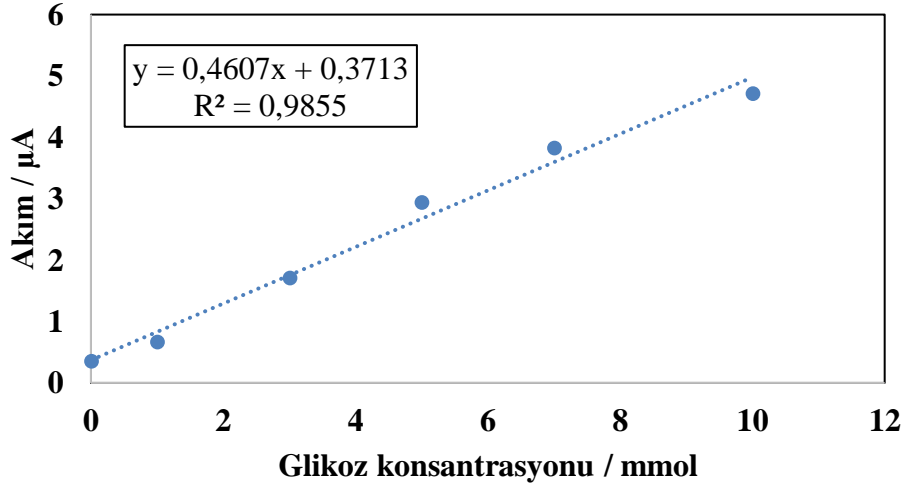
Interval time: 1 s

N samples: 120 points

Current Range: 1 mA

**EK-1.5: SPE/GO/GO<sub>x</sub> ve SPE/GO/MCM-41, MCM-48, SBA-15 ve SBA-16 /GO<sub>x</sub> elektrotlarına ait kalibrasyon eğrileri**

**GO Kalibrasyon**



## EK-1-6:Yapılan harcamalara ait faturalar

## EK-1-7: MARAL PROFORMA



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI  
ÜNİVERSİTESİ**

**MERKEZİ ARAŞ. LABORATUVARI UYGULAMA VE ARAŞ. MERKEZİ  
(BARUM)**

12.10.2018

Dr. Öğr. Üyesi Veli ŞİMŞEK  
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Kimya Mühendisliği  
BAP Projesinde Kullanılmak Üzere

| Analiz Cinsi          | Miktar<br>(adet/saat) | Birim<br>Fiyatı<br>(TL) | Tutar (TL)    |
|-----------------------|-----------------------|-------------------------|---------------|
| *XRD ANALIZI          | 10                    | 45                      | 450,00        |
| SEM ANALIZI           | 3,5                   | 75                      | 262,50        |
| <b>KDV'siz Toplam</b> |                       |                         | <b>712,50</b> |
| KDV%18                |                       |                         | 0,00          |
| <b>Genel Toplam</b>   |                       |                         | <b>712,50</b> |

\*10 adet numune üzerine %25 indirim uygulanmıştır.

Dr. Öğr. Üyesi Fatih APAYDIN  
Müdür

Bu teklif hazırlanmış olduğu tarihten itibaren 15 gün süreyle geçerlidir.

## EK-1-8: BAP otomasyonuna ait harcama ekran görüntüsü,

| Silika kaynaklı mezo-gözenekli destek malzemelerin enzimatik elektrokimyasal sistemlerde kullanımının incelenmesi |  |  |               |              |       |
|---|--|--|---------------|--------------|-------|
| Dr.Öğr.Üyesi Veli ŞİMŞEK  |  |  |               |              |       |
| Proje Kasaları  |  |  |               |              |       |
| Hesap Kodu  | Hesap Adı  | Bütçe  | Harcanan      | Kalan        |       |
| 830.03.02.06.01   | Laboratuvar Malzemesi İle Kimyevi ve Teminlik Malzeme Alımları | 11,280.51 TL   | 11,280.50 TL  | 0.01 TL      |       |
| 830.03.05.09.90   | diğer Hizmet Alımları  | 712.50 TL  | 682.50 TL     | 30.00 TL     |       |
| Toplam :  |  | 11,993.01 TL   | 11,963.00 TL  | 30.01 TL     |       |
| Harcama Bilgileri   |  |  |               |              |       |
| Tarih   | Belge No   | Ödeme Yapılan  | Ödeme miktarı | Ödenek       | Avans |
| 08-05-2019  | 201900087  | DEKİMSA ENDÜSTRİYEL VE KİMYASAL MALZEME  | 2,519 TL      | -2,519.30 TL |       |
| 24-04-2019  | 201900081  | BİLİM MED BİLİMSEL ÜRÜNLER MEDİKAL KIRTASIYE TURİZM SANAYİ VE TİCARET LTD,ŞTİ. | 8,761 TL      | -8,761.20 TL |       |
| 10-04-2019  | 201900063  | BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ DÖNER SERMAYE İŞLETME MÜDÜRLÜĞÜ              | 683 TL        | -682.50 TL   |       |
| Toplam Harcanan :   |  |  | 11,963.00 TL  | 0.00 TL      |       |
| Toplam Kalan :  |  |  | 30.01 TL      | 30.01 TL     |       |