

**SULU ORTAMDA ALTIN NANOPARTİKÜL MODİFİYE  
ELEKTROT İLE TİYOFENİN ELEKTROPOLİMERİZASYONU**

**ELECTROPOLYMERIZATION OF THIOPHENE WITH GOLD  
NANOPARTICLE MODIFIED ELECTRODE IN AQUEOUS  
MEDIA**

**ÖZGE SÜRÜCÜ**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak hazırlanmıştır.

2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan : .....  
Prof. Dr. F. Sema Bektaş

Üye (Danışman) : .....  
Doç. Dr. Serdar Abacı

Üye : .....  
Prof. Dr. Nuray Ögün Şatıroğlu

Üye : .....  
Prof. Dr. Mehmet Mutlu

Üye : .....  
Doç. Dr. Cengiz Kavaklı

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ...../...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca ...../...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adil Denizli  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

# SULU ORTAMDA ALTIN NANOPARTİKÜL MODİFİYE ELEKTROT İLE TİYOFENİN ELEKTROPOLİMERİZASYONU

**Özge Sürücü**

**ÖZ**

Elektrot yüzeyinin modifikasyonu, elektrot yüzeyine ilave özellikler kazandırmak için yapılır. Modifiye elektrot hazırlanmasında ilk aşama metal yüzeyin üzerine kendi kendine oluşan tek tabakanın (SAM) kaplanmasıdır. Bu sayede kontrol edilebilir kimyasal fonksiyonelliğe sahip yüzeyler elde edilebilir. SAM kaplı yüzey üzerine altın nanopartiküller (AuNP) ve iletken polimerler uygun şekilde kaplanarak elektrotlar hazırlanır. Elektrot modifikasyonunun karakterizasyonu elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle kontrol edilir.

Bu çalışmada, ilk önce Au elektrot, 11-merkaptoundekanoik asit çözeltisi içerisinde bekletilerek yüzey yalıtıkanlaştırılmış ve SAM oluşumu sağlanmıştır. Yüzey üzerinde altın nanopartikül kullanılarak yüzeyin iletkenliği tekrar artırılıp tiyofenin doldurabileceği boşluklar elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen modifiye elektrot ile tiyofenin elektropolimerizasyonu sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmanın sonucunda 0.1 M  $Fe^{2+}$  ve 0.1 M  $HClO_4$  çözeltisi içerisinde belirlenen koşullarda voltamogramlar alınmıştır. Dönüşümlü voltametri, sabit potansiyelde elektroliz ve AC empedans spektroskopisi yöntemleriyle yapılan çalışmalarda, bu modifiye elektrodun tiyofenin elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmede, literatürde benzer özellikler gösteren diğer elektrotlara göre daha avantajlı olduğu saptanmıştır. Politiyofen ile oluşturulan yüzeyler Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Zayıflatılmış Toplam Yansıma (ATR) yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** AuNP, SAM, Politiyofen, SEM, ATR

**Danışman:** Doç. Dr. Serdar Abacı, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı

# ELECTROPOLYMERIZATION OF THIOPHENE WITH GOLD NANOPARTICLE MODIFIED ELECTRODE IN AQUEOUS MEDIA

**Özge Sürücü**

## **ABSTRACT**

Electrode surfaces are modified for adding features to the surface. The first phase in modified electrode production is the coating of self assembled monolayer (SAM) on metal surfaces. Thereby surfaces with controllable chemical functionalities can be obtained. With coating gold nanoparticles (AuNP) and conducting polymers on the SAM coated surfaces, electrodes can be prepared. Characterization of electrode modification is controlled with electrochemical and spectroscopic methods.

In this study, initially, the surface was insulated with inserting Au electrode in 11-mercaptoundecanoic acid solution. Conductivity of surface was increased by using gold nanoparticles and gold nanoparticle pores were used as platforms for thiophene polymerization. Electropolymerization of thiophene in the aqueous media was achieved with the obtained modified electrode. At the end of this study, voltammograms were taken in the 0.1 M Fe<sup>2+</sup> and 0.1 M HClO<sub>4</sub> solution. In studies that were done with cyclic voltammetry, electrolysis with constant potential and AC impedance spectroscopy methods, it was established that this modified electrode was more advantageous than other electrodes which displayed similar properties in the realizing of thiophene electropolymerization. The surfaces were characterized with Scanning Electron Microscopy (SEM) and Attenuated Total Reflectance (ATR) methods.

**Keywords:** AuNP, SAM, polythiophene, SEM, ATR

**Advisor:** Assoc. Prof. Dr. Serdar Abacı, Hacettepe University, Department of Chemistry, Analytical Chemistry Division

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşıp desteğini esirgemeyen danışmanım ve değerli hocam **Doç. Dr. Serdar Abacı**'ya,

Tez çalışmalarım sırasında, aradaki uzak mesafelere rağmen, manevi varlığıyla bana her zaman yardımcı olan **Dr. Filiz Kuralay**'a,

Birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum Yüzey Elektrokimyası Araştırma Grubu üyeleri **Gülçin Bolat** ve **Funda Çorbacıoğlu**'na,

Sevgi ve desteklerini benden esirgemeyen çok sevdiğim **arkadaşlarıma**,

Ayrıca tüm hayatım boyunca bana inanan ve her zaman yanımda olan canımdan çok sevdiğim **aileme** sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ .....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. İletken Polimerler .....	2
2.1.1. Konjugasyon ve İletkenlik .....	4
2.1.2. Kararlılık .....	6
2.1.3. İşlenebilirlik .....	7
2.1.4. Uygulamaları .....	8
2.1.5. Politiyofen .....	10
2.1.5.1. Sentezi .....	12
2.1.5.2. Uygulamaları .....	14
2.2. Kendi Kendine Oluşan Tek Tabakalar (SAM).....	14
2.2.1. Hazırlanmaları .....	16

2.2.2. Özellikleri .....	17
2.2.3. Uygulamaları .....	18
<b>2.3. Biyosensörler .....</b>	<b>19</b>
2.3.1. Çeşitleri.....	20
2.3.2. Özellikleri .....	21
2.3.3. Uygulamaları .....	21
2.3.4. Elektrokimyasal Davranışları .....	22
<b>2.4. Altın Nanopartikül .....</b>	<b>23</b>
2.4.1. Sentezi.....	23
2.4.2. Avantajları.....	24
2.4.3. Elektrokimyasal Uygulamaları .....	24
<b>3. DENEYSEL KISIM.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1. Deneysel Yöntemler .....</b>	<b>26</b>
3.1.1. Dönüşümlü Voltametri .....	26
3.1.1.1. Uygulamaları.....	28
3.1.2. Sabit Potansiyelde Elektroliz (Potansiyostatik Kulorimetri).....	29
3.1.3. A.C. Empedans Spektroskopisi .....	31
<b>3.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar .....</b>	<b>32</b>
3.2.1. Elektrokimyasal Hücre .....	32
3.2.2. Elektrotlar .....	33

3.2.2.1. Çalışma Elektrodu.....	33
3.2.2.2. Referans Elektrot .....	34
3.2.2.3. Karşıt Elektrot .....	35
<b>3.3. Kullanılan Malzemeler.....</b>	<b>36</b>
3.3.1. Elektronik Cihazlar.....	36
3.3.2. Kimyasal Malzemeler.....	36
3.3.3. Elektrotlar .....	36
<b>3.4. Çözeltilerin Hazırlanması.....</b>	<b>37</b>
<b>4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>38</b>
<b>4.1. Au Elektrodun 0.1 M HClO<sub>4</sub> Çözeltisindeki Voltametik Davranışı .....</b>	<b>38</b>
<b>4.2. Au Elektrodun 0.1 M Fe<sup>2+</sup> Çözeltisindeki Voltametik Davranışı .....</b>	<b>38</b>
<b>4.3. Tiyofenin Au Elektrot Üzerindeki Elektrokimyasal Davranışı.....</b>	<b>39</b>
4.3.1. Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Boş Tiyofen Davranışı.....	40
4.3.2. Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Boş Tiyofen Davranışı.....	42
4.3.3. Boş Tiyofen Davranışı Alınan Au Elektrodun 0.1 M Fe <sup>2+</sup> Çözeltisindeki A.C. Empedans Sonuçları .....	43
<b>4.4. Au Elektrot Üzerine SAM Oluşturulması (11-Merkaptoundekanoik Asit) ...</b>	<b>45</b>
<b>4.5. Au Elektrot Üzerine MUA ve Altın Nanopartikül (AuNP) Oluşturulması .....</b>	<b>47</b>
4.5.1. Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Altın Nanopartikülün Elektrokimyasal Kaplaması .....	48

4.5.2. AuNP Kaplanmış MUA Modifiye Au Elektrodun 0.1 M Fe <sup>2+</sup> Çözeltisindeki A.C. Empedans Davranışı.....	50
<b>4.6. MUA ve AuNP Modifiye Au Elektrodun Tiyofen ile Elektropolimerizasyonu</b>	<b>51</b>
4.6.1. MUA ve AuNP Modifiye Au Elektrot Üzerinde Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Tiyofen Elektropolimerizasyonu .....	52
4.6.2. MUA ve AuNP Modifiye Au Elektrot Üzerinde Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Tiyofen Elektropolimerizasyonu .....	55
4.6.3. MUA + AuNP + PT Kaplanmış Au Elektrodun 0.1 M Fe <sup>2+</sup> Çözeltisindeki A.C. Empedans Davranışları .....	56
<b>4.7. Tarama Hızı Çalışması .....</b>	<b>58</b>
<b>4.8. Derişim Çalışması .....</b>	<b>62</b>
<b>4.9. MUA ve AuNP Modifiye Au Levha Elektrot Üzerine PT Elektropolimerizasyonunun Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile Karakterizasyonu .....</b>	<b>64</b>
<b>4.10. MUA ve AuNP Modifiye Au Levha Elektrot Üzerine PT Elektropolimerizasyonunun Zayıflatılmış Toplam Yansıma (ATR) ile Karakterizasyonu .....</b>	<b>67</b>
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>69</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>71</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>89</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 2.1.</b> Bazı iletken polimerler.....	3
<b>Şekil 2.2.</b> Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri .....	4
<b>Şekil 2.3.</b> Karbon atomu üzerinden bir elektronun alınmasıyla oluşan radikal katyonu (polaron) ( $A \rightarrow B$ ). Polaron göçü ( $C \rightarrow E$ ) .....	5
<b>Şekil 2.4.</b> Dallanmamış bir PT'nin monomer tekrar birimi .....	10
<b>Şekil 2.5.</b> Bir PT zincirinden iki elektronun uzaklaştırılması (p-aşılama), bir bipolaron oluşturur .....	11
<b>Şekil 2.6.</b> SAM yüzeylerinin hazırlanması.....	17
<b>Şekil 3.1.</b> Dönüşümlü voltametrde gerilimin zamanla değişimi .....	26
<b>Şekil 3.2.</b> Tipik bir dönüşümlü voltamogram .....	28
<b>Şekil 3.3.</b> Elektrokimyasal hücre .....	33
<b>Şekil 3.4.</b> Altın çalışma elektrodu.....	34
<b>Şekil 3.5. (a)</b> Doygun Kalomel referans elektrodu ve <b>(b)</b> Ag/AgCl referans elektrodu	35
<b>Şekil 3.6.</b> Platin karşıt elektrotlar.....	35
<b>Şekil 4.1.</b> Au elektrodun 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.4 ile 1.8 V arasında DKE'a karşı alınan voltametrik davranışı ( $v$ :100 mV/s).....	38
<b>Şekil 4.2.</b> Au elektrodun 0.1 M Fe <sup>2+</sup> çözeltisinde -0.2 ile 0.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan voltametrik davranışı ( $v$ :50 mV/s) .....	39
<b>Şekil 4.3.</b> Au elektrodun 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan dönüşümlü voltamogramı ( $v$ :100 mV/s) .....	40
<b>Şekil 4.4.</b> 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisine daldırılan Au elektrodun -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan 90 döngüsü ( $v$ :100 mV/s) .....	41
<b>Şekil 4.5.</b> Boş tiyofen çözeltisinde 90 döngü alınan elektrot yüzeyinin 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan voltametrik davranışı ( $v$ :100 mV/s).....	42
<b>Şekil 4.6.</b> 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde sabit potansiyelde elektroliz yapılan Au elektrodun 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde -0.4 ile 1.6V arasında DKE'a karşı alınan voltametrik davranışı ( $v$ :100 mV/s).....	43

<b>Şekil 4.7.</b> 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde <b>(a)</b> dönüşümlü voltametri ve <b>(b)</b> sabit potansiyelde elektroliz davranışına bakılan Au elektrodun Fe <sup>2+</sup> çözeltisindeki AC empedans davranışları .....	<b>44</b>
<b>Şekil 4.8.</b> <b>(a)</b> 11-merkaptoundekanoik asit (MUA), <b>(b)</b> 6-merkaptto-1-hekzanol (MH), <b>(c)</b> 4-merkaptto-1-bütanol (MB) ve <b>(d)</b> alil merkaptan (AM).....	<b>45</b>
<b>Şekil 4.9.</b> Farklı SAM'ler ile kaplı Au elektrodun 0.1 M Fe <sup>2+</sup> çözeltisinde -0.2 ile 1.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan voltametrik davranışları (υ:50 mV/s) .....	<b>46</b>
<b>Şekil 4.10.</b> Farklı MUA süreleri ile kaplı Au elektrodun 0.1 M Fe <sup>2+</sup> çözeltisinde -0.2 ile 0.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan voltametrik davranışları (υ:50 mV/s) .....	<b>47</b>
<b>Şekil 4.11.</b> MUA kaplı Au elektrodun AuNP çözeltisinde -0.2 ile 1.4 V arasında DKE'a karşı alınan dönüşümlü voltamogramı (υ:50 mV/s) .....	<b>48</b>
<b>Şekil 4.12.</b> Altın nanopartikül çözeltisine daldırılan MUA kaplı Au elektrodun -0.2 ile 1.4 V arasında DKE'a karşı alınan 90 döngüsü (υ:50 mV/s) .....	<b>49</b>
<b>Şekil 4.13.</b> Farklı AuNP döngüleri ile kaplı Au elektrodun 0.1 M Fe <sup>2+</sup> çözeltisinde -0.2 ile 0.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan voltametrik davranışları (υ:50 mV/s).....	<b>50</b>
<b>Şekil 4.14.</b> Altın nanopartikül çözeltisinde dönüşümlü voltametri ile kaplanan MUA modifiye Au elektrodun Fe <sup>2+</sup> çözeltisindeki AC empedans davranışı .....	<b>51</b>
<b>Şekil 4.15.</b> Au elektrodun 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde ve 15 dakika MUA ve 90 döngü AuNP kaplandıktan sonra 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan dönüşümlü voltamogramlar (υ:100 mV/s).....	<b>52</b>
<b>Şekil 4.16.</b> 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisine daldırılan MUA ve AuNP kaplı Au elektrodun -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan 90 döngüsü (υ:100 mV/s) .	<b>53</b>
<b>Şekil 4.17.</b> 90 döngü sonrasında PT kaplanan MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan voltametrik davranışı (υ:100 mV/s) .....	<b>54</b>
<b>Şekil 4.18.</b> Farklı tiyofen döngüleri ile kaplı MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun 0.1 M Fe <sup>2+</sup> çözeltisinde -0.2 ile 0.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan voltametrik davranışları (υ:50 mV/s) .....	<b>55</b>
<b>Şekil 4.19.</b> Sabit potansiyelde elektroliz ile +1.3 V'da DKE'a karşı 20 dakika 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde polimerleştirilen 15 dakika MUA ve 90 döngü	

AuNP modifiye Au elektrodun 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan voltamogramı (υ:100 mV/s).....	56
<b>Şekil 4.20.</b> 15 dakika MUA ve 90 döngü AuNP kaplandıktan sonra 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde <b>(a)</b> dönüşümlü voltametri ve <b>(b)</b> sabit potansiyelde elektroliz ile PT kaplanan MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun Fe <sup>2+</sup> çözeltisindeki AC empedans davranışları .....	57
<b>Şekil 4.21.</b> Dönüşümlü voltametri ile PT kaplanan MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun Fe <sup>2+</sup> çözeltisinde -0.2 ile 0.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan <b>(a)</b> 30, <b>(b)</b> 40, <b>(c)</b> 50, <b>(d)</b> 80, <b>(e)</b> 100, <b>(f)</b> 150, <b>(g)</b> 200, <b>(h)</b> 300 ve <b>(ı)</b> 500 mV/s tarama hızlarındaki voltametrik davranışları .....	59
<b>Şekil 4.22.</b> <b>(a)</b> Tarama hızına karşı pik akımı ve <b>(b)</b> tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafikleri .....	60
<b>Şekil 4.23.</b> Sabit potansiyelde elektroliz ile +1.3 V'da DKE'a karşı 20 dakika PT kaplanan MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun Fe <sup>2+</sup> çözeltisinde -0.2 ile 0.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan <b>(a)</b> 30, <b>(b)</b> 40, <b>(c)</b> 50, <b>(d)</b> 80, <b>(e)</b> 100, <b>(f)</b> 150, <b>(g)</b> 200, <b>(h)</b> 300 ve <b>(ı)</b> 500 mV/s tarama hızlarındaki voltametrik davranışları .....	61
<b>Şekil 4.24.</b> <b>(a)</b> Tarama hızına karşı pik akımı ve <b>(b)</b> tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafikleri .....	62
<b>Şekil 4.25.</b> Monomer derişimine karşı yük grafiği.....	63
<b>Şekil 4.26.</b> MUA + AuNP + PT kaplanmış Au plakanın <b>(a)</b> 5 K, <b>(b)</b> 15 K, <b>(c)</b> 35 K'daki ve <b>(d)</b> boş Au plakanın SEM görüntüleri .....	66
<b>Şekil 4.27.</b> <b>(a)</b> MUA + AuNP + PT ve <b>(b)</b> MUA + AuNP kaplanmış Au elektrodun ATR görüntüleri .....	68

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı iletken polimerlerin kararlılık ve işlenebilirlik özellikleri ile iletkenlikleri.....	8
---	---

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ATR	–	Zayıflatılmış Toplam Yansıma
Au	–	Altın
AuNP	–	Altın Nanopartikül
CP	–	İletken Polimer
DKE	–	Doygun Kalomel Elektrot
MUA	–	11-Merkaptoundekanoik Asit
PT	–	Politiyofen
Pt	–	Platin
SAM	–	Kendi Kendine Oluşan Tek Tabaka
SEM	–	Taramalı Elektron Mikroskopisi

## 1. GİRİŞ

Metal yüzeyler üzerindeki tiyollerin kendi kendine oluşan tek tabakaları (SAM), kontrol edilebilir kimyasal fonksiyonelliğe sahip yüzeyler oluşturacak metotlar sağlamaları sayesinde kullanılmaktadır. SAM'ler, uygun katı maddelerin yüzeyleri üzerindeki fonksiyonelleşmiş uzun-zincirli alkanların kemisorpsiyonu ile kendiliğinden oluşan oldukça düzenli moleküler topluluklardır (Whitesides, 1990; Dubois, 1992 ve Ulman, 1991). SAM'ler, iletken polimerlerin elektropolimerizasyonu için platform olarak kullanılabilirler (Skotheim, 1998).

Bu çalışmanın amacı, altın nanopartikül kullanarak modifiye elektrotlar hazırlamak ve hazırlanan bu elektrotlarla tiyofenin elektropolimerizasyonunu sulu ortamda elde etmeye çalışmaktır. Çalışmanın ilk kısmında Au yüzeyleri 11-merkaptoundekanoik asit çözeltisinde bekleterek SAM oluşumu sağlanmıştır. Oluşturulan bu yüzeyler üzerinde sırasıyla altın nanopartikülün (AuNP) elektrokimyasal kaplaması ve tiyofenin elektropolimerizasyonu dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleriyle gerçekleştirmiştir. Daha sonra ise elde edilen elektrotların elektrokimyasal davranışları 0.1 M  $Fe^{2+}$  ve 0.1 M  $HClO_4$  çözeltileri içerisinde incelenmiştir. Tiyofen ile oluşturulan yüzeylerin Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Zayıflatılmış Toplam Yansıma (ATR) yöntemleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

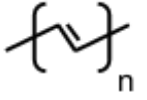
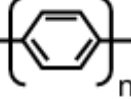
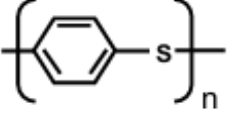
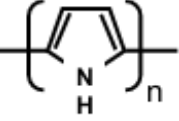
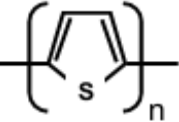
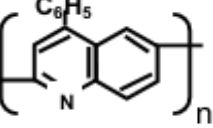
## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. İletken Polimerler

İletken polimerler, geleneksel organik polimerlerin özelliklerini tutarken aynı zamanda metallere benzeyen elektronik özellikleri ile polikonjuge polimerlerdir. İletken polimerlerdeki araştırmalar, 1970'lerin ortasındaki keşfine bağlı olarak polimer kimyasında daima büyüyen bir araştırma alanı oldu. Metaller ve plastiklerin redoks davranışı ve olağandışı kombinasyonu iletken polimerleri yeni bir malzeme sınıfı haline getirdi. İletken polimerlerdeki ilgi, kolay sentez, iyi çevresel kararlılık ve elektriksel iletkenliğin uzun süreli kararlılığına ve oldukça geniş aralıktaki uygulamalarına bağlı olarak oldukça fazladır. Numunelerin analizini sağlamada çözüdür olan iletken polimerlerin kullanımı, geleneksel olarak püskürtölme tekniği ile yapılan metal kaplamalarıyla karşılaştırıldığında, numuneye zarar vermeme özelliği ile avantaj sağlamaktadır.

İletken polimerler, nötral (yüksüz) halinde hemen hemen elektiriği hiğ iletmezler. Ancak, 2000 yılındaki Nobel kimya ödölüne layık görölen Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa isimli bilim adamları iletken polimerler üzerinde yaptıkları öncü buluşlarıyla, bir polimer olan poliasetilenin hemen hemen bir metal gibi iletken olabileceğini gösterdiler ve bununla beraber polimerlerin hep yalıtkan olma imajını da değiştirmiş oldular. Böylece, bu malzemelerin önemi geniş olarak tanındı ve bu alandaki pek çok araştırma da gerçekteşmiş oldu.

Kimyasal ve biyolojik sensörlerdeki iletken polimerlerin yüksek uygulama potansiyeli, bu malzemelerin geliştirilmesi ve kapsamlı olarak araştırılması için en önemli nedenlerden biridir. Pek çok iletken polimer Şekil 2.1'de gösterilen yapıların modifikasyonu ile sentezlenir.

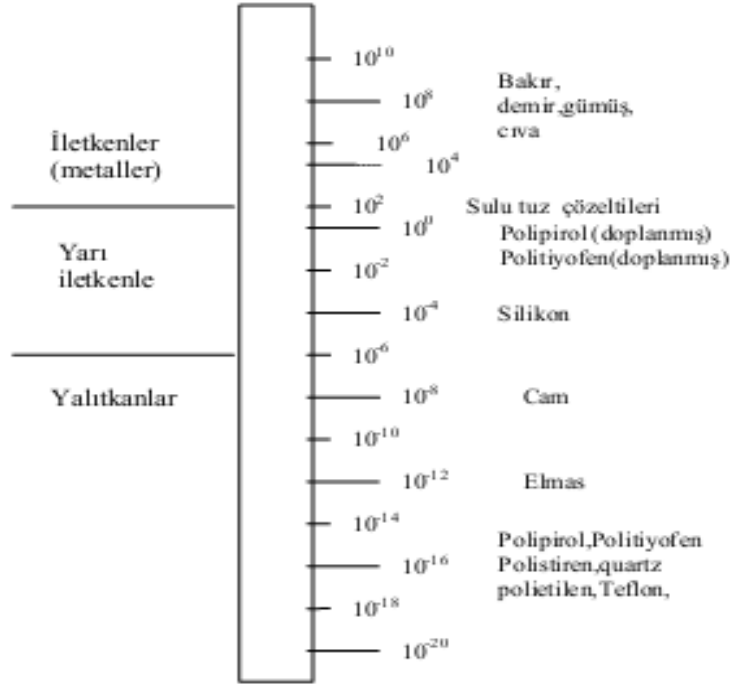
Polimer	Yapısal formülü	Doping	İletkenliği (Scm <sup>-1</sup> )
Poliasetilen		(I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> Li, AsF <sub>5</sub> , Na)	10 <sup>4</sup>
Poli-p-fenilen		(AsF <sub>5</sub> , Li, K)	10 <sup>3</sup>
Poli-fenilensülfür		(AsF <sub>5</sub> )	1
Polipirol		(BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	500-7,5X10 <sup>3</sup>
Politiyofen		(BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	10 <sup>3</sup>
Poli(fenil-kinolin)		(Sodyum naftalür)	50

**Şekil 2.1.** Bazı iletken polimerler

1980'nin başlarından beri geniş olarak çalışılan bu polimerler içinde poliasetilen en çok kristalimsi iletken polimer olarak durur, fakat ticari olarak yapılacak iletken polimerler içinde birinci sırada değildir. Çünkü poliasetilen havadaki oksijenle kolaylıkla okside (yükseltgenebilir) olabilir ve neme de duyarlıdır. Polipirol ve politiyofen, poliasetilenden önemli ölçüde farklıdır. Çünkü bunlar katkılı biçime doğrudan sentezlenebilir ve havada çok kararlıdır. Bunların iletkenlikleri düşük, yani 10<sup>4</sup> Sm<sup>-1</sup> civarındadır, fakat bu da birçok pratik amaçlar için yeterli büyüklüktedir.

1958'de poliasetilen ilk kez siyah bir toz olarak sentezlendi (Natta, 1958). Shirakawa ve arkadaşları 1974'te, Ziegler Natta katalizini kullanarak, asetilenden gümüş renkli, parlak görümlü bir film hazırlayana kadar da siyah bir toz olarak bilinmeye devam etti. Fakat poliasetilen metalik görünümüne rağmen henüz bir iletken değildi. Bununla

birlikte, 1977'de, Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger klor, brom veya iyot buharı ile yükseltgenme yaptırdıkları polimer filmlerinin, orijinal hallerinden, 109 kez daha iletken olduklarını buldular (Shirakawa, 1977). Polimerlerin halojenlerle olan bu işlemleri yarıiletkenlerdekine benzer biçimde "katkılama" (aşılama) olarak isimlendirilmektedir. Poliasetilenin "katkılı" hali  $10^5 \text{ Sm}^{-1}$  iletkenliğe sahiptir. Bu da daha önce bilinen polimerlerinkinden epeyce yüksek bir değerdir. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik  $1,0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  ile  $1,0 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$  aralığında değişir (Seanor, 1982). Şekil 2.2'deki iletkenlik cetvelinde çeşitli maddelerle birlikte iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir.



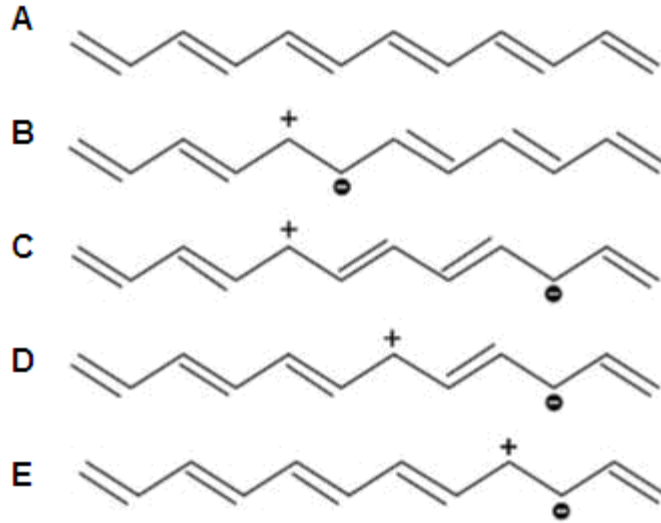
**Şekil 2.2.** Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri

### 2.1.1. Konjugasyon ve İletkenlik

İletken polimerler doymuş polimerle karşılaştırıldığında, elektriksel iletkenlik, düşük iyonlaşma potansiyeli ve yüksek elektron afinitesinden sorumlu olan benzersiz elektronik yapıya sahiptirler. İletken bir polimerin temel özelliği ise polimerin omurgası (ana zincir) boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağların olmasıdır. Temel

haldeki iletken polimerler için (yalıtkan veya yarıiletken hal),  $\pi$ -bağları ( $\pi$ - $\pi^*$ ) kısmen Peierls distorsiyonu denilen bir olguya göre lokalizedir. Bunlara rağmen, konjugasyon, polimer maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir. İletken polimerlerin asıl iletkenliği, konjuge omurgalarının yükseltgenmesi (p-aşılama) veya indirgenmesi (n-aşılama) üzerine yük taşıyıcıların oluşmasıyla sonuçlanır. Nötral polimerin yükseltgenmesi ve devamındaki relaksasyon süreçleri, lokalize elektronik hallerin üretilmesine ve bu nedenle adlandırılan polaronların oluşmasına neden olur. Artık, ek olarak bir elektron uzaklaştırılırsa, ikinci elektronun polaronun ve devamında polimer zincirinin diğer parçalarından uzaklaştırılması, enerjik olarak daha elverişli hale gelir. Bu durum, iki polaronun yerine bir tane bipolaronun oluşmasına yol açar. Ancak önemli bir faktör olarak, bipolaron oluşmasından önce tüm iletken polimer zinciri önceden polaronlarla doymuş olmalıdır.

Şekil 2.3'de karbon atomu üzerinden bir elektronun alınmasıyla oluşan radikal katyonu (polaron) ve polaron göçü gösterilmektedir.



**Şekil 2.3.** Karbon atomu üzerinden bir elektronun alınmasıyla oluşan radikal katyonu (polaron) (A→B). Polaron göçü (C→E)

İletken polimerlerin aşılması kimyasal veya elektrokimyasal olarak yapılabilir. Kimyasal aşılama, iletken polimerlerin iyot gibi yükseltgeyici buhara maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilir. Diğer bir genel kimyasal aşılama yöntemi, protonasyondan dolayı polianilin (PANI) aşılmasıdır. Bu durum, PANI'nin yarıiletken formundan (emeraldin bazı) metalik formuna (emeraldin tuzu) dönüştüren bir iç redoks reaksiyonuna yol açar.

Kimyasal aşılama etkilidir ancak kantitatif olarak tekrar üretilebilirliği zayıftır. Alternatif olarak, elektrokimyasal aşılama elektriksel potansiyeli ayarlayarak iyi bir aşılama ayar seviyesi sağlar. İletken polimerlerin benzersiz özellikleri farklı kimyasal ve biyolojik sensörlerde kullanılır. Polimerler, dış bir ajanın eklenmesiyle veya elektrokimyasal reaksiyonla sentezlenebilir. Elektrokimyasal depozisyon, iletken polimer filmlerinin iletken substratlarda depozisyonu için kullanılırken, iletken polimerlerin kimyasal sentezi genellikle,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  veya  $\text{FeCl}_3$  gibi oksidantlarla yapılır ve çoğunlukla iletken polimer çözeltilerinin hazırlanması için kullanılır. Bu metodun bir avantajı, film büyümesi esnasında elektrokimyasal hücreden geçen yük ile film kalınlığının kontrol edilmesine olanak sağlamasıdır. Farklı substratlardaki ince filmlerin depozisyonu için kullanılan diğer popüler teknikler, kimyasal olarak sentezlenmiş bir iletken polimer çözeltisiyle spin kaplanması, Langmuir-Blodgett tekniği ile iletken polimerlerin bir veya daha fazla tek molekül kalınlığındaki tabakalarının depozisyonu veya tabaka tabaka tekniğiyle zıt yüklü polimerlerin ve çift katmanlı iletken polimerlerle substratın kaplanmasıdır.

### **2.1.2. Kararlılık**

Herhangi bir tipik düşük moleküler ağırlıklı organik bileşik gibi polimerler de yararlı polimerik özelliklerinin bozulmasına yol açan kimyasal reaksiyonlar geçirirler. Bir polimerin yararlı özelliklerini tutabilme kabiliyeti kararlılık olarak tanımlanır. Bir polimerin kullanılabilirliğini tutmasına dayanan işleme zamanındaki pek çok diğer operatif mekanizmayla birlikte ısı, ışık, oksijen, ozon, nem, mekanik gerilme ve atmosferik kirleticiler gibi pek çok faktör vardır. Süperoksitlerin, bozuklukların ve

kimyasal reaktif grupların varlığına sahip polimerlerde reaktif yerlerin olması da, polimer kararsızlığının önemli nedenlerinden sayılabilir.

İletken polimerlerdeki (CP) kararlılığın üç farklı türü vardır. CP'lerdeki bağın yüksek ayrışma enerjisi, bağı kırmak için gerekli olan yüksek sıcaklık ve bundan dolayı polimer zincirindeki en zayıf bağ, onun ilk kararlılık türü olan içsel kararlılığını belirler. Polimer omurgasında aromatik halkaların olması fenilen halkalarının durgunluğuna bağlı olarak içsel kararlılığı artırır. Katkılı CP'lerin içsel kararlılığı polimer omurgasının reaktifliğinin bir fonksiyonudur ve bu onun iyonlaşma potansiyeli ve katkı maddesinin reaktivitesidir. İkinci olarak harici veya oksidatif kararlılığına bakacak olursak, atmosferik oksijenin varlığında, O-O, C-N, C-Cl ve C-C gibi düşük ayrışma enerjili bağlar içeren polimerler, oksijen atağına yüksek sıcaklıklarda daha duyarlıdır. Pratik olarak, polimerlerin termal kararlılığı genellikle, ana zincirdeki zayıf bağlanmaların tesadüfen dahiline bağlı olarak beklenilenden daha azdır. Aynı zamanda, C-F ile oluşan polimerler, fenil, erimiş halkalar ve benzerleri yüksek sıcaklıklarda artmış harici kararlık göstermesi beklenmektedir. Son olarak, ısı, oksijen gibi faktörler ve diğer bozucu ajanlar, CP'lerin fotokararlılığını daha fazla zorlaştırabilir. Konjuge bağların sayısı arttıkça, maksimum absorpsiyonun dalga boyu, elektromanyetik spektrumun görünür bölge alanına uzar ve serbest radikallerin oluşmasına, homolitik bağ bölünmesine, atmosferik oksijenle reaksiyona ve benzerlerine neden olabilir. Ancak, yüksek enerji ve ultrasonik ışınım etkileşimi daha az seçicidir ve polimerlerin mekanik bozulmasına daha çok benzer. Yüksek enerji ışınımına kısa süreli maruz kalmak, yüksek sıcaklıklardaki gerilme direnci, sertlik, akışa gösterilen direnç ve kimyasal kararlılık gibi belirgin bir gelişmeye neden olan çapraz bağlanmaya yol açar. Ancak daha uzun süreli maruz kalmak, bağların ayrılmasına neden olan ve elektriksel özellikleri etkileyen bir yıkıcı etkiye sahiptir.

### **2.1.3. İşlenebilirlik**

Genellikle, moleküler bir maddenin ilk kimyasal sentezi ile pratik uygulamalarına yönelik işleme yöntemlerinin gelişimi arasında büyük bir merhale vardır. Bu durum,

konjuge polimerlerin omurgalarına bağlı olarak, herhangi bir çözücüde çözünmesi ve erimesi çok zor olduğundan, poliasetilen, polipirol ve politiyofen gibi birçok iletken polimerin işlenmesinin de zaman aşınımına uğramasına neden olmuştur. Bununla birlikte, yıllar geçtikçe geliştirilen daha yeni metotlarla, bunların işlenmesi artık mümkün hale gelmiş bulunmaktadır. Bu problemin üstesinden gelmek için dört farklı metot geliştirilmiştir. Bunlardan ilki konjuge bir polimere dönüşebilen yumuşak bir polimer üretmektir. İkinci metot istenen özelliklere sahip ana konjuge polimerin kopolimerlerini veya türevlerini sentezlemektir. Bir diğer metot polimeri istenen şekil ve formda geliştirmektir. Son metot ise moleküler tabakada kontrol edilebilir yapı ve kalınlığa sahip oldukça düzenli ince filmlere yüzey aktif maddeleri işleyen Lagmuir-Blodgett kanalı kullanmaktır. Çizelge 2.1’de bazı iletken polimerlerin kararlılık ve işlenebilirlik özellikleri ile iletkenlikleri gösterilmektedir.

**Çizelge 2.1.** Bazı iletken polimerlerin kararlılık ve işlenebilirlik özellikleri ile iletkenlikleri

Polimer	İletkenlik ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Kararlılık (katkılı hal)	İşlenebilirlik Olasılıkları
<b>Poliasetilen</b> ( <i>PA</i> )	$10^3 - 10^5$	Zayıf	sınırlı
<b>Polifenilen</b> ( <i>PP</i> )	1000	Zayıf	sınırlı
<b>Poli (fenilen sülfid)</b> ( <i>PPS</i> )	100	Zayıf	çok iyi
<b>Poli (fenilen vinilen)</b> ( <i>PPV</i> )	1000	Zayıf	sınırlı
<b>Polipirol</b> ( <i>PPY</i> )	100	İyi	iyi
<b>Politiyofen</b> ( <i>PT</i> )	100	İyi	çok iyi
<b>Polianilin</b> ( <i>PANI</i> )	10	İyi	iyi

#### 2.1.4. Uygulamaları

İletken polimerlerin uygulamaları, iletkenlik veya elektroaktiflik özelliklerini kullanarak üretim kolaylığı, maliyet için düşük ağırlık ve biyolojik uygunluk sağlarlar. Işık yayan diyotlar (LED’ler), elektrokromik maddeler, anti-statik kaplamalar, güneş hücreleri,

bateriler, anti-korozyon kaplamaları, kimyasal sensörler, biyosensörler ve ilaç salınım sistemleri gibi pekçok uygulama alanı mevcuttur. İletken polimerlerin bazı ticari örnekleri:

**Katkılanmış polianilin**, bir iletken ve elektronik devrenin elektromanyetik perdelenmesi için kullanılmaktadır.

Polistiren sülfonik asit ile katkılanmış **Poli (etilen dioksi tiyofen) (PEDOT) polimeri**, fotografik emülsiyonlar üzerine elektrik boşalmalarını önlemek için bir anti-statik kaplama malzemesi olarak imal edilmiştir ve polimerik ışık yayınlayan cihazlarda boşluk enjekte eden bir elektrot olarak da kullanılmaktadır.

**Poli(fenilen viniliden) türevleri**, elektroışma görüntülerinin (mobil telefon görüntüleri) pilot üretiminde kullanılacak aktif katmanlar için en büyük adaylardan biridir.

**Poli (dialkil floren) türevleri**, tam renkli video matris görüntülerindeki yayınlayıcı (emissive) katman için kullanılmaktadır.

**Poli(tiyofen) türevleri**, alan etkili transistörlerin yapımını vaat ediyor. Bunların süpermarket kontrollerinde (checkout) kullanılması mümkün olabilir.

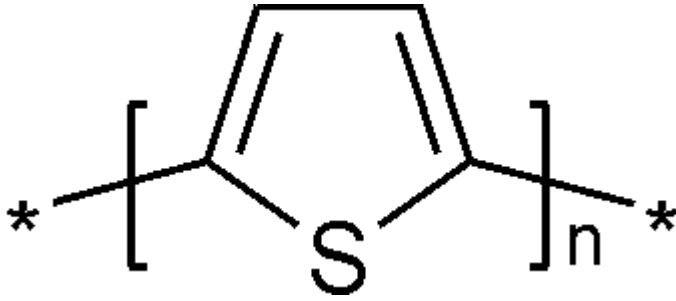
**Poli(pirol) türevleri** mikrodalga soğuran “gizli hareket” (radara yakalanmaz) ekran kaplaması olarak test edilmiştir. Ayrıca çeşitli algılama cihazlarının aktif ince katmanı olarak da kullanılabilir.

İletken polimerlerin diğer mümkün uygulamaları süperkapasitörler ve elektrolit-tipi kapasitörleri içermektedir. Polianilin gibi bazı iletken polimerler, birçok protonasyona ve oksidasyona uğramış biçimlerinin bir sonucu olarak geniş bir aralıkta renklenme gösterirler. Bunların bu elektrokromik özellikleri, örneğin, yazın güneş ışığını absorbe eden (akıllı) pencereler yapılmasında kullanılabilir. Polimerlerin sıvı kristal üzerine bir

avantajı, büyük sayfalar (çok büyük kâğıt yapraklar) biçiminde üretilibilmeleri ve sınırsız görüş açısına sahip olmalarıdır. Bu polimerler genellikle, elektron-tabancalı görüntüler kadar hızlı tepki vermezler. Çünkü, dopantların, polimerin bir ucundan bir ucuna göç etmesi için belli bir zamanın geçmesi gerekir. Fakat buna rağmen, birçok uygulamalar için yeterince hızlıdır.

### 2.1.5. Politiyofen

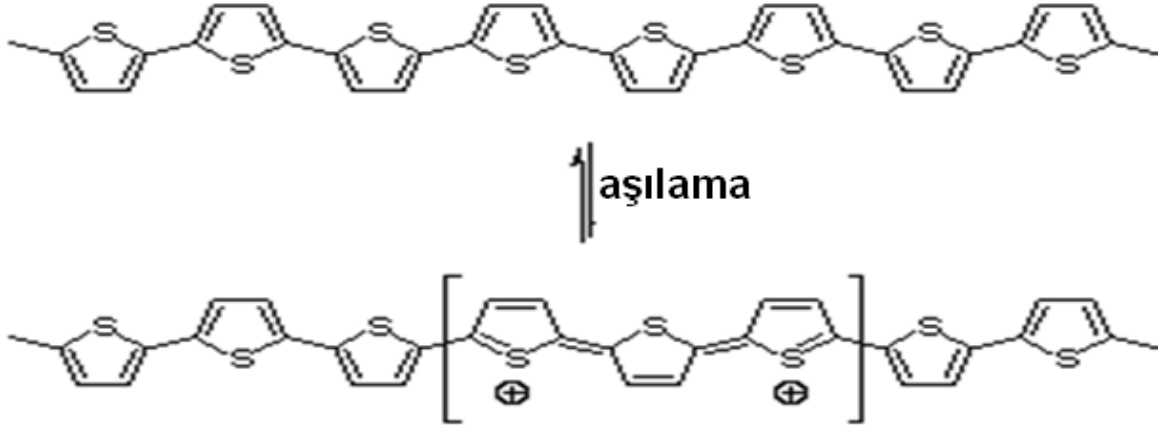
Şekil 2.4'de gösterilen politiyofenler (PT) birer kükürt içeren heterosiklik yapıda olan tiyofenlerin polimerleşmesinden elde edilir ve aşılama ile konjuge  $\pi$  orbitallerinden elektronların eklenmesi veya uzaklaştırılmasıyla iletken hale gelebilirler.



Şekil 2.4. Dallanmamış bir PT'nin monomer tekrar birimi

Politiyofenlerin çalışması, son 30 yıl içerisinde yoğunlaştırılmıştır. İlki 1981 yılından başlamak üzere pek çok sayıda kapsamlı çalışmalar yayınlanmıştır. Schopf and Koşmehl, 1990 ve 1994 yılları arasında literatürde kapsamlı bir çalışma yayınlamıştır. Roncali 1992'de PT'lerin elektrokimyasal sentezini ve 1997'de elektronik özelliklerini incelemiştir. McCullough'un 1998'deki çalışması iletken PT'lerin kimyasal sentezine odaklanmıştır. Yine 1990'lardan iletken polimerlerin genel bir çalışması 1999'da Reddinger and Reynolds tarafından yapılmıştır. Son olarak, Swager 2000'de konjuge polimer temelli kimyasal sensörleri incelemiştir. Bu çalışmaların hepsi, son yirmi yıl içerisindeki ilk PT literatürünü özetlemekte olan mükemmel bir rehber niteliğindedir.

Elektronlar, iletken polimerlerin konjuge omurgaları boyunca genellikle  $\pi$  orbitallerinin çakışması üzerinden delokalizedir ve dolmuş bir valans bandı ile genişletilmiş  $\pi$ -sistemi ile sonuçlanmaktadır. Şekil 2.5'deki gibi  $\pi$ -sisteminden elektronların uzaklaştırılması ("p-aşılama") veya  $\pi$ -sistemine elektronların eklenmesi ("n-aşılama") ile, bipolaron olarak adlandırılan yüklü bir birim oluşturulur.



**Şekil 2.5.** Bir PT zincirinden iki elektronun uzaklaştırılması (p-aşılama), bir bipolaron oluşturur.

Aşılama, yarı-iletkenlerdekine (<%1) göre, iletken polimerlerde daha yüksek seviyelerde (%20-30) uygulanır. Bipolaron, polimer zincirinde bir birim yukarı ve aşağı olarak hareket eder ve polimerin makroskopik olarak gözlemlenen iletkenliğinden sorumludur. Genel olarak, PT'lerin iletkenliği  $1000 \text{ Scm}^{-1}$  den daha düşüktür, ancak iletken polimerlerin pek çok uygulaması için yüksek iletkenlik gerekmez.

İletken polimerin indirgenmesi, yani n-aşılama, p-aşılama'dan daha az yaygındır. Poli(bitiyofen)'nin elektrokimyasal ilk n-aşılama çalışmaları ile, n-aşılama seviyelerinin p-aşılama seviyelerinden daha az olduğu bulunmuştur, n-aşılama devirleri daha az etkilidir, maksimum aşılamaya ulaşmak için gerekli olan devirlerin sayısı daha yüksektir ve polimerdeki karşit difüzyona bağlı olarak n-aşılama yöntemi kinetik olarak sınırlı görülmektedir.

Pek çok sayıda reaktif, PT'lerin katkılanması için kullanılmaktadır. İyot ve brom yüksek iletkenlikler sağlar, ancak kararsızdırlar ve maddeden yavaşça buharlaşırlar. Trifloroasetik asit, propiyonik asit ve sülfonik asit içeren organik asitler, PT'leri, iyottan daha düşük iletkenliklerde ancak daha yüksek çevresel kararlılıkta üretirler. Diğer daha az genel p-katkı maddeleri altın triklorürü ve triflorometan sülfonik asidi içerir.

Tiyofen ve türevlerinin polimerleri sahip oldukları elektriksel özellikleri ve dayanıklılıkları nedeniyle yoğun ilgi görmektedirler. Literatürde politiyofen/indiyum kalay oksit (ITO) sistemi içeren bir fotovoltaik hücrenin % 15 gibi, bu türden hücreler için oldukça iyi sayılabilecek bir verimle çalışabildiği belirtilmektedir. Ancak çelik gibi oksitlenebilen metallerin yüzeyinde sentezlenmesi güç olduğundan korozyona karşı koruyucu kaplama olarak kullanılmalarını konu alan çalışma sayısı oldukça azdır. Ren ve arkadaşları politiyofeni paslanmaz çelik yüzeyinde sentezlemişler ve kaplamanın sülfürik asit çözeltisinde korozyona karşı oldukça etkin koruma sağladığını belirtmişlerdir. Bir başka çalışmada Ti/TiO<sub>2</sub> yüzeyinde sentezlenen poli (3-metil tiyofen) kaplamanın korozyona karşı koruyucu olmadığını rapor etmişlerdir. Beck ve arkadaşları okzalik asit çözeltisinden politiyofenin sentezini galvanostatik olarak asetonitril-su karışımında gerçekleştirmişlerdir. Bir başka çalışmada politiyofenin gemicilikte kullanılan bir çok boyanın modifikasyonunda pigment olarak kullanılmasıyla koruyuculuğun çok daha arttığını bildirmektedir.

#### **2.1.5.1. Sentezi**

Politiyofenler, polimerleştirilecek monomer çözeltisine potansiyel uygulanmasıyla elektrokimyasal olarak veya oksidan veya çapraz bağlantılı katalizörlerin kullanılmasıyla kimyasal olarak sentezlenebilirler. Her iki metotta avantaja ve dezavantaja sahiptir.

Kimyasal polimerleşmede monomerin yükseltgenme potansiyeli büyük bir öneme sahiptir. Tiyofenin yükseltgenme potansiyeli düşük olduğu için kimyasal yöntem ile iyi sonuçlar alınmaktadır. Ancak bu durum bazen tiyofen türevleri için geçerli

olmamaktadır. Bu nedenle tiyofen temelli monomer kullanımı, elektropolimerizasyon ile metal içeren polimerlerin oluşturulması için son birkaç yılda oldukça önem kazanmıştır. Tiyofen ile ilgili çalışmaların artmasıyla iletken polimerlerin teknolojideki uygulama alanları da artış göstermektedir. Bu çalışmalardan bazıları şunlardır:

Tiyofen ve pirol monomerleri, alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) filmler üzerinde plazma polimerleşmesi ile polimerleştirilmiş ve çeşitli analizler sonucu bu hazırlanan filmlerin kimyasal yöntemle hazırlanan filmlerden daha düzgün ve yumuşak olduğu tespit edilmiştir.

Bir başka çalışmada; tiyofen kimyasal yöntem ile sentezlendikten sonra Li//PT hücresinde pil elektrodu olarak kullanılmış ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Li//PT pil sisteminin kapasitesinin küçük olmasına karşın 3,6 V'luk yüksek potansiyeldeki bir güç kaynağı olarak kullanımının mümkün olduğu önerilmiştir.

Poli-[3-(N-süksinimid p-fenil karboksilat(tetraetoksi)oksi)-4-metil tiyofen]'in elektrokimyasal yöntem ile hazırlandığı bir çalışmada Bera-Aberem (2004) ise çok sayıda fonksiyonel ve kromofor gruplar içeren bu polimerin kimyasal ve biyokimyasal bilgi verdiği tespit edilmiştir. Hazırlanan bu polimerin kimyasal sensör veya biyosensör olarak kullanılabilmesi önerilmiştir. Bir diğer çalışmada elektrokimyasal yöntem ile farklı oranlarda anilin ve tiyofen içeren kopolimerler hazırlanmış ve yapıdaki politiyofen miktarı arttıkça kopolimerlerin iletkenliğinin de arttığı belirlenmiştir. 2,5-dihekziltiyofen'den bir tiyofen oligomerinin sentezlendiği çalışmada; Si ve SiO<sub>2</sub> kaplı elektrotları da kullanılarak tiyofen oligomerinden esnek yapıda organik alan etkili transistör yapılmıştır.

Kovacic ve arkadaşları, çeşitli katalizör ve çözücüler kullanarak tiyofeni kimyasal olarak polimerleştirip değişik yapıda PT yapıları sentezlemişlerdir. En yüksek verimi, AlCl<sub>3</sub> başlatıcısı ve karbondisülfür (CS<sub>2</sub>) çözücü sistemi ile elde etmişlerdir. Tiyofenin hem indirgenebildiğini hem de yükseltgenebildiğini göstererek disproporsiyona uğradığını ve tek basamakta yüksek bir verimle polimerin elde edilebileceğini

belirlemişlerdir. Tiyofenin bu özelliğinden yararlanılarak bir tiyofen türeviden olan 3-metil-4-feniltiyofen monomeri önce  $SbCl_5$  katkı maddesi ve asetonitril çözücüsü içinde kimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Daha sonra elektrokimyasal yöntem ile  $LiClO_4$  elektrolitinde p-aşılama ve n-aşılama işlemleriyle sentezlenmiş ve p-aşılama işleminin  $ClO_4^-$  iyonunun difüzyonuna, n-aşılama işleminin  $Li^+$  iyonunun difüzyonuna bağlı olduğu tespit edilmiştir.

### **2.1.5.2. Uygulamaları**

Pek çok sayıda uygulama ileten PT'ler için önerilmiştir, ancak hiçbirisi ticarileştirilememiştir. Potansiyel uygulamaları alan etkili transistörler, elektroışmalı cihazlar, solar hücreler, fotokimyasal dirençler, doğrusal olmayan optik cihazlar, bateriler, diyotlar ve sensörleri kapsamaktadır. Politiyofenler, metallere veya yarıiletkenlere benzeyen elektriksel, elektronik, manyetik ve optik özelliklerinin sonucu olarak, nanoyapılı malzemelerin sentezi için kullanılır. Genel olarak, ileten polimerlerin iki uygulama kategorisi vardır. Statik uygulamaları, kolay işleme ve polimerik maddelere ortak madde özellikleri ile birleşen içsel iletenliğine dayanır. Statik uygulamalara bir örnek olarak, poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)-polistiren sülfonat (PSS) anti-statik kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Dinamik uygulamalar, elektrik potansiyellerinin uygulaması veya çevresel uyarılarla sonuçlanan ileten ve optik özelliklerdeki değişimleri kullanır. PEDOT aynı zamanda, bir polimer filmine potansiyel uygulandığı dinamik uygulamalarda da kullanılabilir. PEDOT'un elektrokromik özellikleri, bir elektrik potansiyeli uygulandığında opak veya yansıtıcı olan pencere ve aynaların üretilmesinde kullanılır.

### **2.2. Kendi Kendine Oluşan Tek Tabakalar (SAM)**

SAM'ler, moleküllerin bir substratla kimyasal veya fiziksel etkileşimine bağlı olarak, çoğu kez yüksek vakum veya yüksek sıcaklık sürecine ihtiyacı olmadan, anlık olarak yüzeylerde veya arayüzeylerde oluşan ultra ince moleküler filmlerdir. SAM'ler metaller, metal oksitler ve yarıiletkenlerin arayüzey özelliklerine adapte olması ile

uygun, esnek ve basit bir sistem sağlar. SAM'ler çözelti veya katı yüzeyi üzerindeki gaz fazı veya sıvı yüzeyinde oluşan düzenli dizilişteki (civa veya diğer sıvı metaller ve alaşımların durumunda) moleküler bileşenlerin adsorpsiyonu ile oluşan organik düzeneklerdir ve adsorplayıcılar, anlık (bazen epitaksiyel) olarak kristal (veya yarıkristal) yapıları düzenlerler. SAM'leri oluşturan moleküller veya ligandlar, bir substrat için spesifik afinite ile kimyasal fonksiyonelliğe veya "baş gruba" sahiptir; pek çok durumda, baş grup aynı zamanda yüzey için yüksek afiniteye sahiptir ve yüzeyden adsorplanmış beklenmedik organik maddelerin yerini değiştirir. Pek çok sayıda spesifik metaller, metal oksitler ve yarıiletkenlere bağlanan baş grupları vardır. SAM'ler aynı zamanda, uç kısımlarının sonunda birer fonksiyonel grubu bulunan bir kuyruktan oluşmaktadır. Sık kullanılan alkan zincirlerinin fonksiyonel grupları:

- -CH<sub>3</sub>
- -OH
- -(C=O)OCH<sub>3</sub>
- -O(C=O)CH<sub>3</sub>
- -O(C=O)CF<sub>3</sub>
- -O(C=O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- -COOH
- -OSO<sub>3</sub>H

SAM'lerin en geniş olarak çalışılan sınıfı, altın, gümüş, bakır, paladyum, platin ve civa üzerine alkan tiyollerin adsorplanmasından oluşur. Tiyollerin yüksek afinitesi, asal ve madeni metallerin yüzeyleri için açık arayüzeyde gösterilen yararlı ve yüksek değiştirilebilir kimyasal fonksiyonelliği ile iyi tanımlanmış organik yüzeylerin oluşmasına olanak sağlar.

Pek çok SAM kimyasal olarak aktif değildir ancak enzim ve elektrot arasında elektron transfer hızını etkileyebilmek için elektron tüneli açma telleri olarak etki ederler. SAM'lerin paketleme yoğunluğu, hassaslık ve bir sensörün hızını optimize ettiği için en önemli dizayn faktörlerinden biridir. Eğer sinyal üretimini artırabilen SAM'ler çok yoğun paketlenmişse, onlarla bağlanacak sensör elementleri için daha fazla bağlanma yeri

oluşacak ve daha fazla enzimin immobilize olmasına olanak sağlayacaktır. Ancak, algılama sürecini geciktiren ve azaltan bağlayıcı ajanların yoğun paketlenmesi, elektron transfer hızını azaltacaktır. Eğer paketleme yetersizse, bu seferde, SAM kararsız olur ve yeterli enzim immobilize olamaz. Benzer şekilde, SAM zincir uzunluğu aynı zamanda, yüzey kaplamasını ve elektron transfer hızını etkiler. Yaygın olarak kullanılan farklı zincir uzunluğundaki SAM'lerden bazıları:

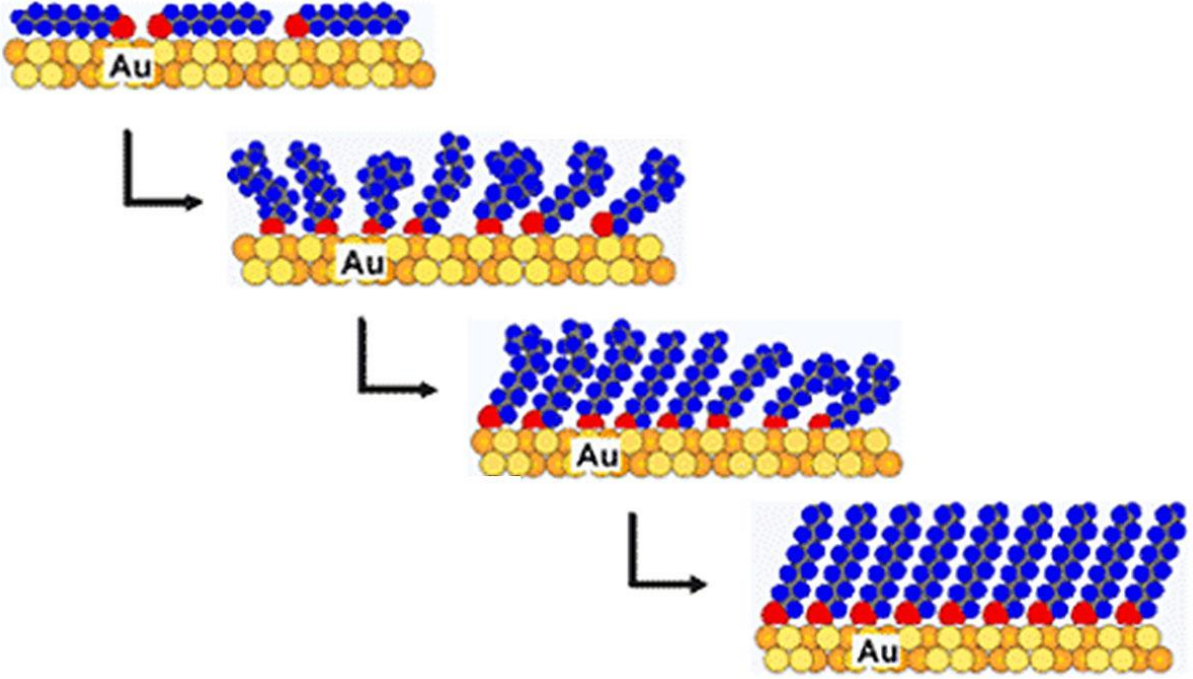
- 8-amino-1-oktan tiyol, hidroklorür
- 6-amino-1-hekza tiyol, hidroklorür
- 10-karboksi-1-dekan tiyol
- 4-merkapt-1-bütanol
- 11-merkaptoundekanoik asit

### **2.2.1. Hazırlanmaları**

Metal substratlar SAM'lerde kullanılması için, fiziksel buhar depozisyon teknikleri, elektrodepozisyon veya akımsız depozisyon yöntemleriyle üretilebilir. Alkantiyol SAM'ler ise, tipik olarak bir substratın, alkantiyolün pek çok farklı çözücünde kullanılabilmesine rağmen, ethanoldeki seyreltik bir çözeltisine daldırılması ile yapılan çözeltiden absorpsiyon ile üretilir. SAM'ler genellikle, oda sıcaklığında 12 ile 72 saat arasında oluşurken, alkantiyolatların SAM'leri birkaç dakika içerisinde oluşur. SAM'ler aynı zamanda, buhar fazında adsorpsiyon ile elde edilebilirler.

Genel olarak, SAM'ler kükürt altından 45 kkal/mol bağlanma enerjisi ile yüzeye bağlanırlar (Dubois, 1992). Tiyol baş gruplu bir alkan altın yüzeyi üzerine yapışır ve van der Waals kuvvetleri ile alkil zinciriyle birleşip oldukça düzenli topluluklar oluşturur. Altın üzerindeki alkil tiyoller için uzun alkil zincirleri genellikle yaklaşık 30 derecelik bir açıyla substrata dik olarak yönelirler (Porter, 1987). Genellikle moleküllerin alkil zincir uçlarının ilk olarak altın yüzeyi üzerine düz olarak yatar (lying down) pozisyonunda bağlandığı düşünülmektedir. Tiyol etkileşimi başlangıç bağlanması yaklaşık 45 kkal/mol yürütücü kuvvet sağlar (Boeckl, 2006). Bu bağlanma olayı, "lying down" moleküller yüzeyde birbirleriyle etkileşime girecek kadar

yoğunlaşana kadar devam eder. Alkil zincirlerin tiyol uçlarıyla altın yüzeyine bağlanırken zincirler dışarıya doğru uzanırlar. Toplanmanın uzun periyotlarından sonra alkil tiyol SAM'ler uzun tane sınırları sergilerler. SAM oluşumunun başlangıç safhası normal şartlar altında 0.1 – 10 mmol/L tiyol çözelti konsantrasyonları için çoğunlukla birkaç dakika sürer. İlgilenilen moleküle göre daha düzenli olan toplanma günler hatta aylar sonra gerçekleşebilir. Şekil 2.6'da SAM'lerin nasıl hazırlandığı gösterilmektedir.



**Şekil 2.6.** SAM yüzeylerinin hazırlanması

### 2.2.2. Özellikleri

SAM'ler nanobilim ve teknolojiye için iyi uyumludur, çünkü

- Hazırlanması kolaydır, yani hazırlanmasında ultra yüksek vakum veya diğer özelleştirilmiş donanım (e.g., Langmuir-Blodgett (LB) tekniği) gerektirmez,
- Tüm büyüklükteki nesnelere oluşabilir ve örnek olarak ince filmler, nanoteller, koloidaller ve diğer nanoyapılar gibi nanometre ölçekli önceden şekillenmiş nesnelere kararlı hale getirilmesi ve fonksiyon kazandırılması için kritik bileşenlerdir,

- Metal yapıların elektronik (akım-voltaj cevapları, elektrokimya) ve optik (lokal kırılma indisi, yüzey plazmon frekansı) özellikleriyle dış çevreyi birleştirir,
- Moleküler seviyedeki yapıları ıslatma, yapışma ve sürtünme gibi makroskobik bir olguya bağlar.

### **2.2.3. Uygulamaları**

#### **2.2.3.1. SAM'lerin İnce Metal Filmlerdeki Uygulamaları**

İnce filmlerdeki SAM'lerle çalışılan arayüzey oluşumlarının bazı örnekleri, ıslatma, korozyon, yapışma, sürtünmebilimi, moleküller yoluyla yük transferi, çekirdeklenme ve yüzeyde kristal büyümesi, biyokimya ve hücre biyolojisinde model yüzeyleridir. Bu çalışmalar, öncelikle hem yüzey düzleminde hem de düzlemin dışında, spesifik bileşimlerle arayüzey filmlerinin sentezlenmesi özelliğine dayanır, ancak bazılarında, örneğin elektron-transfer yöntemlerinde, nanometre ölçekli SAM kalınlığına son derece hassastır. Diğer uygulamaları ise (aşındırıcılara karşı direnç ve protein adsorpsiyonu, elektrokimya için modifiye elektrotlar) SAM'lerin substrat temelindeki yüzeye diğer moleküllerin difüzyonunu önleme özelliğine dayanır.

#### **2.2.3.2. SAM'lerin Nanoyapılardaki Uygulamaları**

Nanoyapılardaki ilginin çoğu sensörler, seçici filtreler veya biyoloji için problemler gibi potansiyel uygulamalarına odaklanır. Bu nanoyapılar hücrelerden küçüktür ve bu büyüklük onları hücrealtı düzeydeki özelliklerin araştırılması için yararlı hale getirir. Örneğin, manyetik nanoyapılar, yüksek lokalize alan gradyanlarının oluşmasında veya hücrealtı düzeyde tork uygulanmasında kullanılır. Düzgün fonksiyonelleşmiş yüzeylerle metalik nanoyapılar, hücreleri hedeflendirmede ve spesifik reseptörlere bağlanmada kullanılabilir. Fonksiyonelleşmeden, doğal metal yüzeyleri spesifik olmayan protein adsorpsiyonu ve bozulmasına (oksidasyon, ayrışma) meyillidir. SAM'lerin oluşturulduğu altın ve diğer metallerden yapılan yapılar için, alkan tiyoller yeni özellikler ve fonksiyonlar vermek için kullanılır.

### 2.3. Biyosensörler

Biyosensörler oldukça büyük ve değişken bir alandır. Biyosensör teknolojisi Clark enzim elektrotlarının ilk olarak bildirilmesinden beri (Clark ve Lyons, 1962) gelişmekte, son 20 yılda, giderek büyüyerek çok disiplinli bir alana dönüşmekte ve bu alandaki araştırmalar oldukça popüler hale gelmektedir. İlk günlerde(1960'lar ve 1970'ler), bir sensör, belkide pH, iyon seçici veya oksijen elektrotlarına olan ayrılmaz bağlılık vizyonundan dolayı, daima bir tür araştırma olarak göründü. Eğer eski literatür takip edilirse, biyosensörlerin, biyoelektrotlar, enzim elektrotlar veya biyokatalitik membran elektrotlar olarak adlandırıldığı bulunacaktır (Arnold and Meyerhoff, 1984). Daha yakınlarda ise, yüksek otomatik cihazlar içerisinde gizlenen sensörleri kapsayarak tanımların genişlediği görünür (Aldridge, 2004). Kütle spektrometresini, kromatografiyi ve elektroforezi geçerli bir sensör bileşeni olarak görenler de vardır (Huynh et al., 2004). Bu eğilim, bu üç teknolojinin birden olduğu yerde, büyüklük ve performansın ticaretini evrak çantası boyutlarına ve daha da aşağısına indirebilerek, minyatürleştirmedeki gelişmeleri açık bir şekilde yansıtır. 1950'lerin oda büyüklüğündeki kütle spektrometreleri, birkaç  $cm^3$ e indirilebilir (Ouyang et al., 2004). Buradaki amaçlar için, bir biyosensör, bir biyolojik tanıma elementini inşa eden bir cihaz ve birincil seçici element olarak düşünülür. Bu nedenle, sıcaklık, basınç, elektrokardiyogramlar, pH,  $Ca^{2+}$ , katekolaminler ve benzerlerini kapsayan biyolojik amaçlar için kullanılan pek çok sensör, biyosensör değildir. Aksine, yüzey plazmon rezonans cihazlarını biyosensörlerin kullanıcıları olarak düşünmek daha yerinde olur (Aldridge, 2004; Hitt, 2004).

Biyosensörler, temel olarak bir seçici analiz için, biyokimyasal moleküler tanıma özellikleri kullanan küçük cihazlardır. Hepsi bir enzim, bir antibiyotik, bir polinükleik asit ve hatta tüm hücreler veya doku parçaları gibi bir biyolojik bileşen kullanımını içerir. Herhangi bir biyosensör sisteminde olan başlıca işlemler, analit tanıma, sinyal transdüksiyonu ve sinyal okumadır. Bir biyosensörün en olağan formatı, bir güç çeviricinin yüzeyinden biyolojik bileşiklerin immobilizasyonudur. İkinci fonksiyon, örnekle temas halindeyken analitik bilgi toplamak ve bunu bir elektriksel sinyale

dönüştürmektir. Optik güç çeviriciler, absorpsiyon, yansıma, emisyon veya bir interferometrik örnekteki değişim gibi optik özelliğinde bir değişim geçirerek, bir analite cevap verir. Sinyal değişimleri bir fotodedektörle kaydedilir, ve böylece, bir elektriksel sinyale dönüştürülür.

### **2.3.1. Çeşitleri**

Biyosensörler, çok çeşitli olmasına rağmen genel olarak katalitik tipli ve afinite tipli olmak üzere iki temel gruba bölünebilir.

#### **2.3.1.1. Katalitik Biyosensörler**

Bu biyosensörler, biyokimyasal türleri tanıyabilme ve bir kimyasal reaksiyon üzerinden onları bir ürüne dönüştürebilme kapasitesi olan biyobileşenleri kullanır. Bu tip biyosensörler genelde, spesifik enzimleri veya onların kombinasyonlarını kullanan enzimatik biyosensörlerle gösterilir. Pek çok tüm hücre biyosensörleri de aynı zamanda biyokatalitik reaksiyonları kullanır. Son zamanlarda, katalitik aktif polinükleotitlerde (DNAzymes) kullanıldı. Bu çeşit biyosensörler aynı zamanda, bir ağır metal iyonu veya bir pestisit gibi bir inhibitörle katalitik reaksiyonun engelleme hızının ölçülmesi temeline dayanan biyosensörleri içerir. Katalitik tüm hücre sensörleri genellikle, toksisite, antibiyotik aktivitesi veya hücre canlılığı gibi esas parametrelerin algılanmasında uygulanır.

#### **2.3.1.2. Afinite Biyosensörleri**

Bu biyosensörler, bir biyotanıma elementine bağlanan bir analitin spesifik kapasitesini kullanır. Bu grup, immünosensörler (bir antibadi ve bir antijen arasındaki spesifik etkileşime dayanan), nükleik asit biyosensörler (tamamlayıcı oligonükleotitler arasındaki afiniteyi kullanan) ve bir analit (ligand) ve bir biyolojik reseptör arasındaki etkileşimin temeline dayanan biyosensörler olmak üzere daha fazla bölünebilir. Bazı

tüm hücre biyosensörleri, spesifik bir geni ifade ederek maddelere cevap veren tanıma elementi olarak etki eder.

### 2.3.2. Özellikleri

Biyosensörler, özgüllüğü, hızı, taşınabilirliği ve düşük fiyatına bağlı olarak pek çok sayıda uygulama için mükemmel fırsatlar sunar. Herhangi bir sensör için, cevap hızı ve tersinirlik genellikle olağanüstüdür. Herhangi bir katı hal sensöründe, analit molekülleri difüzlentmek zorundadır ve etkili sensör bileşeniyle ve herhangi bir ürünle tepkimeye girerek dışarı difüzlentmelidir. Bu nedenle, daha ince bir algılama tabakası takip edilir, daha az zaman alır ve sensör cevabının hızının ve tersinirliğinin olduğu yerde geliştirilebilir. Aynı zamanda ultra ince filmlerin moleküler boyutları, ekonomik olarak oldukça pahalı moleküllerin kullanımına olanak sağlar, örneğin tipik bir SAM tabakasının kütlesi yaklaşık olarak  $2 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>2</sup> dir.

### 2.3.3. Uygulamaları

Biyosensörlerin farklı çeşitlerde pek çok potansiyel uygulaması vardır. Araştırma ve ticari uygulamaları açısından bir biyosensör yaklaşımı için anlamlı olabilecek asıl gereksinimler, bir hedef molekölün tanımlanması, bir uygun biyolojik tanıma elementinin hazır bulunması ve bazı durumlarda tek kullanımlık taşınabilir tayin sistemleri için hassas laboratuvar temelli teknikleri tercih edebilecek potansiyeldir. Bazı örnekler:

- Diyabet hastalarında glikoz izleme
- Hedeflerle ilgili diğer medikal sağlık
- Çevresel uygulamalar (pestisit tayini ve nehir suyu kirleticileri gibi)
- Havadaki bakterinin uzaktan algılanması (karşı biyoterör aktivitelerde gibi)
- Patojenlerin tayini
- Biyoremediasyonun öncesinde ve sonrasında toksik maddelerin seviyelerinin belirlenmesi
- Organofosfatların tayini ve belirlenmesi

- Mikrobiyolojik tahlillere bir alternatif olarak, folik asit, biotin, B12 vitamini ve pantotenik asitin rutin analitik ölçümlerinin
- Özellikle et ve bal gibi yiyeceklerdeki antibiyotikler ve büyüme faktörleri gibi ilaç artıklarının belirlenmesi
- İlaç keşfi ve yeni bileşiklerin biyolojik aktivitesinin değerlendirilmesi
- Biyosensörlerde protein mühendisliği
- Mantar zehirleri gibi toksik metabolitlerin tayini
- Hastalıklar esnasında, tuzaktan kurtularak insan nefesine yerleşen ve korunan moleküllerin tayini

#### **2.3.4. Elektrokimyasal Davranışları**

Elektrokimyasal cihazlar, biyosensör gelişmesindeki ilginin büyük payını geleneksel olarak almaktadır (Turner et al., 1986, Wang, 2000a). Bu cihazlar, hastalık tanısı için basit, pahalı olmayan ve henüz doğrusal ve hassas bir platform üretir. Elektrokimyasal biyosensör ismi, bir biyolojik tanıma elementini bir elektrot güç çeviricisine yakından bağlayan bir moleküler algılama cihazına uygulanır. Güç çeviricisinin amacı, biyolojik tanıma olayını yararlı bir elektriksel sinyale dönüştürmektir. Potansiyometrik cihazlarda, analitik bilgi, biyotanıma sürecini iyon seçici elektrotların (ISE) kullanımına bağlı bir potansiyel sinyale dönüştürerek elde edilir. Amperometrik biyosensörler, sabit bir potansiyel uygulayarak ve tanıma yönteminde bulunan elektroaktif türlerin yükseltgenmesi veya indirgenmesi ile birleşen akımın izlenmesi ile çalışır. Amperometrik bir biyosensör yüksek hassaslığına ve geniş doğrusal aralığına bağlı olarak daha cazip olabilir. Pek çok sayıda teknolojik buluşla birleşen yeni algılama konseptindeki çok iyi araştırmalar, amperometrik cihazların klinik uygulamalarına çok geniş bir kapı açmaktadır (Wang, 1999). Yüksek hassaslık, özgüllük ve modern elektriksel biyodenemelerin doğal minyatürleştirilmesi, onların pek çok gelişmiş optik protokollerle rekabet etmesine olanak sağlamaktadır. Böyle bir minyatürleştirme, bir biyoçip cihazının küçük bir ayak izine pek çok sayıda mikroskobik elektrot güç çeviricilerinin paketlenmesine ve bundan dolayı yüksek yoğunluklu dizilerin dizaynına imkan verir.

## 2.4. Altın Nanopartikül

Asal metallerin nanoyapılı partikülleri, özellikle altın nanopartiküller (AuNP'ler), katalitik özelliklerinin yanı sıra, etkili elektronik, optik ve termal özelliklerine ve fizik, kimya, biyoloji, tıp ve malzeme bilimi alanları ile bunların farklı disiplinler arası alanlardaki potansiyel uygulamalarına bağlı olarak büyük ilgi görmektedir, ve bu yüzden, AuNP'lerin sentezi ve karakterizasyonu, temel ve pratik bir bakış açısından, hayli dikkat çekmektedir. Schmid ve Brust et al. tarafından yapılan buluşlar sonrasında, çok çeşitli metotlar AuNP'lerin hazırlanması için geliştirildi ve pek çok araştırma artık mevcut hale geldi.

### 2.4.1. Sentezi

Bilindiği gibi, AuNP'lerin hazırlanması genel olarak altın tuzunun suda, organik fazda veya ikili fazda kimyasal indirgenmesinden oluşur. Ancak, AuNP'lerin yüksek yüzey enerjisi onları son derece reaktif hale getirir ve pek çok sistem, yüzeyi korunmadan veya dinginleşmeden bir araya gelir. Bu yüzden, AuNP'lerin yığılmasından veya çökmesinden kaçınmak için özel önlemler alınmak zorundadır. Tipik olarak, AuNP'ler, yüksek kararlılık ve zengin bağlayıcı kimya özelliği vermesi için yüzeye bağlanan ve istenen yük ve çözülebilirlik özelliği sağlayan bir stabilizatörün varlığında, ilgili metal tuzunun kimyasal indirgenmesiyle hazırlanır. Yüzey pasivasyonu için genel olarak kullanılan metodların bazıları, en popülerleri sitrat ve tiyol-fonksiyonelleşmiş organikler, ters mikroemülsiyonların su havuzunda kapsüllenmesi ve polimerik matrislerde dağılma olan SAM'lerle korunmayı içerir. AuNP'lerin sentezi büyük bir ilerleme olmasına rağmen, büyüklüğünün nasıl kontrol edileceği, AuNP'lerin tekil dağılımı, morfolojisi ve yüzey kimyası hala büyük bir sorundur. Son zamanlarda, AuNP'ler için, peptit, bazı lipidler ve sentetik lipidler gibi biyomoleküller, kitosan ve sükroz gibi yeşil ajanlar, poli(etilenimin) gibi polimerler ve poliamidoamin dendrimerleri gibi yeni koruyucuların dizayn edilmesi, AuNP'lerin yüzey kimyası nanosensörler, biyosensörler, katalizörler, nanocihazlar ve nanoelektrokimya gibi

gelecek uygulama alanlarında anahtar rolü oynayacağı için yoğun araştırmaların odağı haline gelmiştir.

#### **2.4.2. Avantajları**

Elektroanaliz bakımından, bir nanopartikül modifiye elektrot kullanımı, kataliz, kütle taşıma, yüksek etkili yüzey alanı ve elektrot mikroçevresi üzerinden kontrol olmak üzere pek çok avantaja sahiptir. Biyomoleküllerin yükseltgenmesi için AuNP'lerin katalitik mekanizması geniş olarak çalışılmaktadır. Genel olarak, saf altın elektrotla karşılaştırıldığında, elektrodun yüzeyindeki nano-Au tabakası, hızlı elektron transfer kinetikleri sağlayacak, voltametrimin tersinir görünmesini sağlamada gerekli aşırı gerilimde bir düşüşe neden olacak ve redoks reaksiyonu kinetik olarak geçerli olacaktır. Örneğin, Raj et al. altın nanopartikül modifiye elektrotların askorbik asit ve dopaminin yükseltgenmesine doğru gösterilen mükemmel elektrokatalitik aktivite sergilediğini, altın nanopartikül tabakasının daha hızlı elektron transfer kinetiklerine olanak tanıyabileceğini ve bir saf altın elektrotta tersinmez olan dopaminin yükseltgenme reaksiyonunun tersinirliğini artırdığını buldu. Nano-Au yüzeyi, SAM ile -CN, -NH<sub>2</sub>, veya -SH gibi polimerin fonksiyonel gruplarına ve bir altın nanopartikül tek tabakasına kovalent bağlar üzerinden kuvvetli olarak bağlanabilir. Bu yüzden, bir elektroaktif monomerin elektropolimerleştirilmesiyle hazırlanan iletken polimer filmlerin yüzeyleri Au-nano ile kuvvetli olarak etkileşektir ve kimyasal bağ üzerinden nanoseviyesinde iyi bağlantılar oluşturacaktır.

#### **2.4.3. Elektrokimyasal Uygulamaları**

Elektroanalitik kimyacılar için, iyi biyolojik uygunluğu, mükemmel iletkenlik kapasitesi ve yüksek yüzeyin hacme oranından dolayı AuNP'lere daha fazla dikkat harcanmalıdır. Elektrokimyasal arayüzelere AuNP'lerin girişi, elektrokimyaya yeni bir ilham vermiştir. Elektroanalitik kimyanın tarihine dönüp bakıldığında, analitik seçicilik ve hassaslığı artırmak için yeni elektrokimyasal tekniklerin ve farklı elektrot modifiye stratejilerinin geliştirilme süreçlerini görürüz. Nano malzemelerin gelişmesi

elektroanalitik kimyanın gelişmesine yeni olanaklar sağlayacaktır. Son zamanlarda, fonksiyonlu elektrokimyasal algılama arayüzeylerini üreten AuNP'lerin modifiye elektrot yüzeyleri, oldukça yoğun olarak çalışılmaktadır.

Nanoyapılı malzemelerin benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri, elektronik sinyal transdüksiyonu ile biyolojik tanıma olaylarının arayüzeyleri için ve yeni fonksiyonlarla yeni bir biyoelektronik cihazın üretiminin dizaynı için mükemmel imkanlar sağlar. Özellikle, AuNP'ler oldukça yüksek biyoygunluk gösterir ve biyosensörler, kemisensörler ve elektrokatalizörler için onları oldukça cazip hale getiren benzersiz yapısal, optik, elektronik, manyetik ve katalitik özellikler sergilerler. Son yıllarda, biyodenemeler, biyosensör, kimyasal sensör ve elektrokataliz gibi elektrokimyasal uygulamalar için AuNP'lerin kullanıldığı pek çok araştırma makalesi yayınlanmaktadır. Amperometrik ve voltametrik elektrokimyasal nanobiyosensörler için ise AuNP'lerin kullanımı ile kısmen ilgili olan pek çok araştırma vardır. AuNP'lerin, redoks proteininden direkt elektron transferi (DET), genosensörler, immünosensörler, elektrokataliz ve elektrokimyasal sensörler gibi elektrokimyasal yönden pek çok uygulaması gösterilebilir.

Elektrokimyasal polimerizasyon, elektrot yüzeyindeki redox aktif grupların immobilizasyonu ve iletken polimer ince filmlerinin hazırlanması için çok iyi bir stratejidir. Buna bağlı olarak bu çalışmada, elektroaktif polimer-metal nanoparçacık filmler ile elektrodun modifikasyon yüzeyi, altın nanopartikül modifiye elektrot ile tiyofenin elektrokimyasal polimerleşmesinden oluşmaktadır.

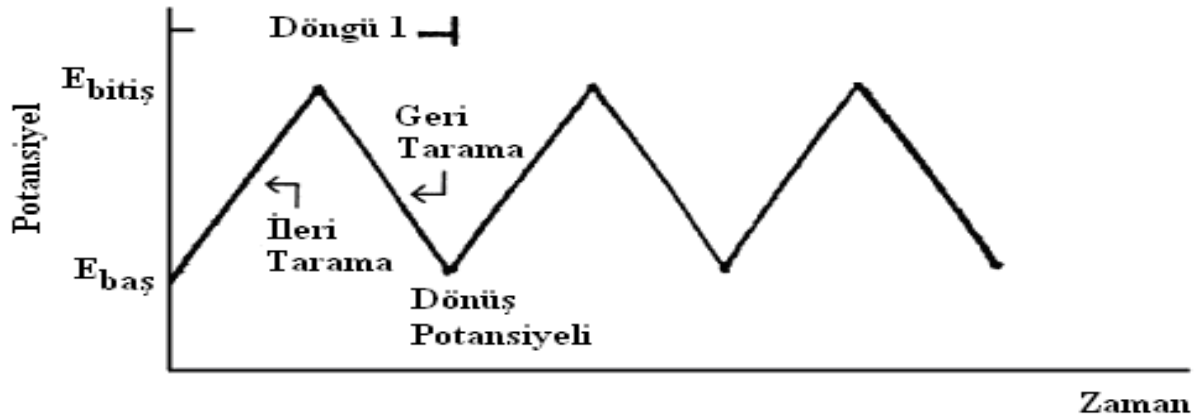
### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1. Deneysel Yöntemler

##### 3.1.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili kalitatif bilgi sağlamak için kullanılan çok geniş kapsamlı bir tekniktir. Dönüşümlü voltametrimin gücü, redoks süreçlerinin termodinamiklerde, heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiklerinde ve çiftleşmiş kimyasal reaksiyonlarda veya adsorpsiyon süreçlerinde önemli bilgiyi hızlı sağlayabilme kabiliyetinden gelir. Dönüşümlü voltametri çoğu kez bir elektroanalitik çalışmada gerçekleştirilen ilk deneydir. Özellikle, elektroaktif türlerin redoks potansiyelinin hızlı yerleşmesine olanak sağlar.

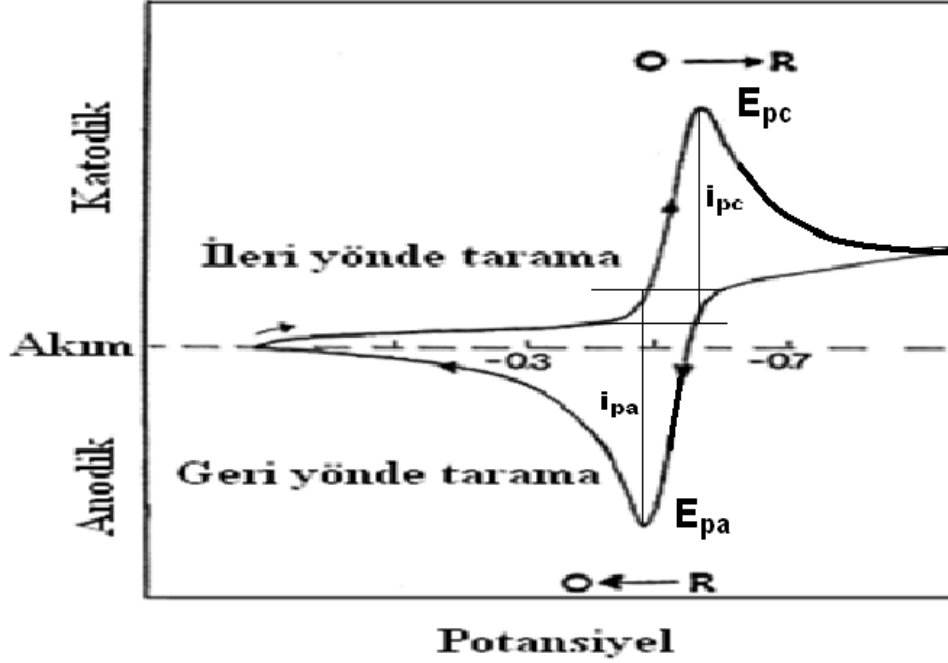
Dönüşümlü voltametri, bir üçgen şeklinde potansiyel dalga formunu (Şekil 3.1) kullanan sabit bir çalışma elektrodu potansiyelinin doğrusal olarak taranmasından oluşur. Aranılan bilgiye bağlı olarak tek veya çoklu dönüşüm kullanılabilir. Potansiyel tarama sırasında, potansiyostat uygulanan potansiyelden gelen akımı ölçer. Oluşan potansiyele karşı akım grafiği, dönüşümlü voltamogram olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltamogram, karmaşıktır ve pek çok sayıda fiziksel ve kimyasal parametrelerin zamana bağlı fonksiyonlarıdır.



Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametri potansiyel dalga formunu göstermektedir.

Şekil 3.2, tek bir potansiyel dönüşüm sırasında bir tersinir redoks çiftinin beklenen cevabını gösterir. İlk olarak, yalnız yükseltgenmiş O formunun var olduğu farzedilir. Böylece, hiçbir indirgenme meydana gelmediği bir değerden başlayarak negatife giden bir potansiyel taraması ilk yarım döngü olarak seçilir. Uygulanan potansiyel, redoks süreci için  $E^0$  karakteristiğine yaklaştıkça, katodik akım bir pike ulaşana kadar artmaya başlar. İndirgenme sürecinin gerçekleştiği (en azından  $90/n$  mV pikin ötesinde) potansiyel alanının çaprazlanmasından sonra, potansiyel taramasının yönü tersine döner. Geri tarama sırasında, R molekülleri (ileri yarı döngüde oluşan ve yüzey yakınında biriken) O ya geri yükseltgenir ve anodik bir pik oluşur.

Dönüşümlü voltamogram pek çok önemli parametreyle karakterizedir. Bunların gözlenebilen dört tanesi, Nicholson ve Shain tarafından teşhis için geliştirilen, dönüşümlü voltametrik cevap analizi için temel sağlayan iki pik akımı ve iki pik potansiyelidir. Katodik pik potansiyeli  $E_{pc}$ , anodik pik potansiyeli  $E_{pa}$ , katodik pik akımı  $i_{pc}$  ve anodik pik akımı  $i_{pa}$ 'dır. Bu parametrelerin nasıl bulunacağı Şekil 3.2'deki voltamogramda gösterilmektedir. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık eşittir fakat zıt işaretlidir ve pik potansiyellerinin farkı  $0.0592/n$ 'dir. n, yarı reaksiyonda yer alan elektron sayısıdır.



**Şekil 3.2.** Tipik bir dönüşümlü voltamogram

### 3.1.1.1. Uygulamaları

Dönüşümlü voltametrimin en önemli uygulamalarından birisi, redoks sürecinde önce veya sonra gelen kimyasal reaksiyonların kalitatif teşhisi içindir. Elektroaktif türlerin geçerli yüzey konsantrasyonunu direkt olarak etkileyen bu kimyasal reaksiyonların oluşu, pek çok önemli organik ve inorganik bileşiklerin redoks süreçlerinde yaygındır. Elektrokimyasal reaktan veya ürün için yapılan kimyasal yarışmadan kaynaklanan dönüşümlü voltamogramın şeklindeki değişim, bu reaksiyon yollarını açıklamak için ve reaktif ara ürünleriyle ilgili güvenilir bir kimyasal bilgi sağlamak için son derece yararlı olabilir.

Dönüşümlü voltamogramın diğer bir uygulaması, elektroaktif bileşiklerin arayüzey davranışlarının değerlendirilmesi için kullanılabilir. Hem reaktan hemde ürün, bir adsorpsiyon-desorpsiyon sürecine dahil olabilir. Bu arayüzey davranışı, metal komplekslerin (eğer ligand özel olarak adsorplanmışsa) yanısıra, pekçok sayıda organik bileşiğin çalışmasında da meydana gelebilir.

Dönüşümlü voltametri aynı zamanda, pik akımlarının ölçülmesine dayanarak kantitatif amaçlar içinde yararlı olabilir. Bu kantitatif uygulamalar, doğru bir temelin kuruluşunu gerektirir. Bitişik pikler için (bir karışımın), ikinci pikin temeli birinci pikden ( $t^{-1/2}$  ye göre) gelen akımın ekstrapolasyonu ile elde edilir. Arka plan reaksiyonları, öncelikle çift-tabaka yüklemesi ve redoks-yüzey yöntemleri ile ilişkili olanları, tayin sınırını yaklaşık olarak  $1 \times 10^{-5}$  M seviyesinde sınırlandırır. Arka plan-çıkarılmış dönüşümlü voltametri, düşük derişimlerin ölçülmesinde uygulanabilir.

### 3.1.2. Sabit Potansiyelde Elektroliz (Potansiyostatik Kulometri)

Kontrollü potansiyel (potansiyostatik) teknikleri, elektrot-çözelti arayüzeyindeki yük-transfer süreçlerinin çalışması ile ilgilidir ve dinamik (sıfır akımının olmadığı) durumların temeline dayanır. Burada, elektrot potansiyeli bir elektron-transfer reaksiyonunun çıkarılması için kullanılır ve çıkan akım ölçülür. Potansiyelin rolü optik ölçümlerdeki dalga boyuna benzer. Böyle kontrol edilebilir bir parametre, kimyasal türlerin bir elektron kazanmasını veya kaybetmesini (indirgenme veya yükseltgenme) kuvvetlendiren “elektron basıncı” olarak görünür. Bu nedenle, çıkan akım elektronların elektrot-çözelti arayüzeyinden hareket ettiği hızı yansıtır.

Bu yöntemde çalışma elektrodunun potansiyeli, referans elektroda karşı istenilen bir potansiyelde sabit tutularak reaksiyon yapılır. Elektroaktif türün yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonunda, yüzeye gelen oksidant miktarı zamanla azalacak, zamana bağlı olarak akım da düşecek ve reaksiyon sona erecektir. Bu teknik sayesinde akım da kontrol edilerek, elektroaktif türler yüzeyde istenilen kalınlıkta elektrokimyasal olarak biriktirilebilir. Potansiyel kontrollü elektroliz ancak üç elektrotlu sistemlerde uygulanabilmektedir.

Kulorimetrik yöntemlerde olduğu gibi bu yöntemde de temel gereklilik, tayin edilen türlerin % 100 akım verimliliği ile etkileşmesidir. Bu gereklilik, bir faradaylık elektriğin analitte bir mol elektron değişimi yapması demektir. Eşitlik 3.1’de / amperlik sabit bir akımla,  $t$  saniyede taşınan kulomb sayısı  $Q$  görülmektedir.

$$Q = It \quad (3.1)$$

Potansiyel kontrollü kulometri, aynı zamanda bir reaksiyonda transfer edilen elektron sayısının doğrudan bulunabildiği önemli bir elektroanalitik metottür. Potansiyel kontrollü kulometride çözelti tamamen elektroliz edilerek elektroliz için gerekli olan toplam yük hesaplanır. Eşitlik 3.2'de bu yük kullanılarak Faraday eşitliğiyle elektroliz edilen madde miktarı veya elektrokimyasal olaya eşlik eden elektron sayısı tespit edilir.

$$N = Q / nF \quad (3.2)$$

N = Elektroliz olan maddenin mol sayısı

Q = Elektrolizde devreden geçen toplam yük

n = Transfer edilen elektron sayısı

F = Faraday sabiti,  $96485 \text{ Ceq}^{-1}$

Elektroliz sırasında akım sabit kalmış ve artık değişmiyor ise elektroliz bitmiş demektir. Devreden geçen toplam yük akımın integrasyonu ile bulunur. Elektrot reaksiyonu için devreden geçen faradayik yükün bulunması için artık akımdan kaynaklanan yük hesaplanıp toplam yükten çıkarılır. Artık akımdan kaynaklanan yükün hesaplanması için sadece taşıyıcı elektrolit içeren çözeltiye aynı potansiyel uygulanır ve kaydedilen akım, elektroaktif türün varlığında kaydedilen akımdan çıkarılır.

Potansiyel kontrollü tekniklerin avantajları, yüksek hassaslık, elektroaktif türlere olan seçicilik, geniş bir doğrusal aralık, taşınabilirlik ve düşük fiyatlı cihaz, türleşme kapasitesi ve olağandışı çevrelerin denemelerine izin veren geniş bir aralıktaki elektrotları içerir. Oldukça düşük (nanomolar) tayin sınırlarına, çok küçük örnek

hacimleri (5-20 $\mu$ l) ile ulaşılabilir, böylece rutin bir temelde  $10^{-13}$ 'den  $10^{-15}$  mole kadar uzanan miktarlardaki analitlerin belirlenmesine olanak sağlar. Geliştirilmiş seğiciliğe, kromatografik veya optik prosedürlerle potansiyel kontrollü planların birleştirilmesiyle ulaşılabilir.

Sabit potansiyelde elektroliz yöntemi, organik bileşiklerin elektrolitik tayininde ve sentezinde kolaylık sağlamaktadır. Ayrıca bu yöntem, nükleer enerji alanında uranyum ve plütonyumun bozucu maddelerden etkilenmeden tayininde geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

### **3.1.3. A.C. Empedans Spektroskopisi**

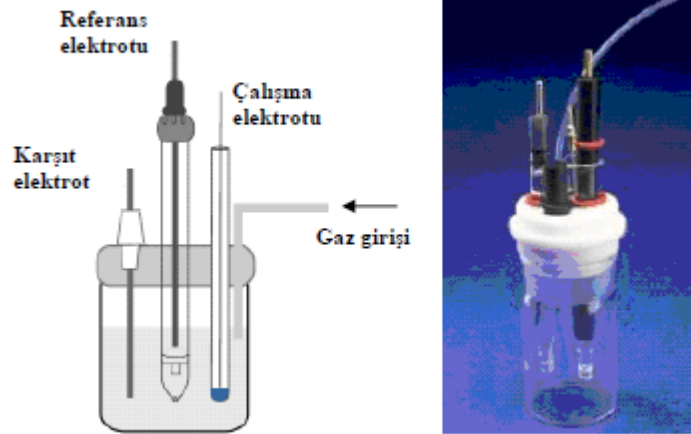
Empedans spektroskopisi (ES), dielektrik spektroskopisi olarak da adlandırılır. Malzemenin yük iletim mekanizması hakkında daha ayrıntılı bilgi edinmek için kullanılan yöntemlerdendir. Empedans spektroskopisi olarak bilinen AC ölçümler malzemenin elektriksel karakterizasyonunda en etkili tekniklerdendir. Empedans spektroskopisi, geniş bir frekans aralığında empedansı ölçüldükten sonra, iletkenlik, kapasite, admitans, modulus, empedansın gerçel ve sanal kısımları v.b. gibi parametrelerin ölçülmesi esasına dayanır. Bunların hepsine birden immitans spektroskopisi de denir. Bu yöntemle, yük iletim mekanizması, kimyasal reaksiyon mekanizması, dipol davranışları ve dielektrik sabiti hakkında bilgi edinmek mümkündür. Malzemelerin elektriksel cevabının frekansın fonksiyonu olarak ölçülmesi esasına dayanan AC metodu, elektrokimyasal hücrenin mümkün olduğu kadar küçük genlikli bir AC sinyali ile uyarılmasını ve sonuçta akım, empedans veya faz açısının modülü gibi diğer ilişkili parametrelerin yanısıra, rezistif ve reaktif bileşenlerin de ölçülmesini içerir. Ölçümün, çok geniş bir AC sinyal frekans aralığını kapsaması gibi, elektrokimyasal hücrenin farklı karakteristik parametreleri ve ilişkili reaksiyonların kinetikleri de ölçülebilir.

## 3.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar

### 3.2.1. Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal hücrede, bir metal veya yarıiletken ile çözelti arasında gerçekleşen elektrot reaksiyonu, arayüzeydeki elektron aktarımıyla meydana gelen heterojen kimyasal bir değişimdir.

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan, reaksiyonların gerçekleştiği hücreler iki veya üç elektrotlu sistemlerdir. İki elektrot bulunduran hücreler, bir elektrolit çözeltisine daldırılan, anot ve katot adı verilen elektrotlardan oluşmaktadır. Anot, yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği, katot ise indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği elektrottur. Katot materyali olarak cıva, karbon, gümüş, platin, altın ve pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali olarak platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılır. Katot olarak kullanılan bazı metaller, elektrolitik oksidasyon esnasında kolayca oksitleneceğinden anot olarak kullanılmazlar. İki elektrotlu hücrede, elektrot potansiyeli ve indirgenme-yükseltgenme potansiyeli tam olarak belirlenemediğinden genellikle üç elektrotlu hücreler kullanılır. Üç elektrotlu hücrelerde, çalışma elektrodunun potansiyeli, referans elektroda göre belirlendiği için reaksiyonun her safhasında elektrot potansiyeli bilinen bir değere sahiptir. Üç elektrotlu hücrelerde karşıt (KE), çalışma (ÇE) ve referans elektrot (RE) olarak adlandırılan elektrotlar, içinde elektroaktif bir bileşik ile elektrolitin çözündüğü çözücüye daldırılmıştır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda açık veya kapalı tip hücreler kullanılabilir. Çalışmalarında referans, çalışma ve karşıt elektrodun birer bölmeye yerleştirildiği beş girişli bir hücre kullandım. Oksijenin bozucu etkisinden korunmak amacıyla azot gazı atmosferi altında çalıştım. Şekil 3.3'de elektrokimyasal hücre gösterilmektedir.



**Şekil 3.3.** Elektrokimyasal hücre

### 3.2.2. Elektrotlar

Üç elektrotlu bir hücrede; referans, çalışma ve karşıt olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır.

#### 3.2.2.1. Çalışma Elektrodu

Çalışma elektrodu, elektrokimyasal türlerin reaksiyonlarının gerçekleştiği ve bu reaksiyonların incelendiği elektroliz sisteminin en önemli parçasıdır. Çalışma elektrotu referans elektrodun tersine kolayca polarize edilebilmeli yani potansiyeli değiştirilebilmelidir. Üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodu; redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun cereyan ettiği katot materyali, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun meydana geldiği anot materyali olarak görev yapmaktadır. Anodik ve katodik çalışmalarda elektrot materyalinin seçimi oldukça önemlidir. Bundan dolayı elektrot materyali seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınmalıdır. Katot materyali olarak cıva, karbon, gümüş, platin ve altın gibi metaller kullanılabilir. Anot materyali olarak platin, karbon, altın veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılmaktadır. Katot olarak kullanılan çoğu metaller, oksidasyon esnasında kolayca

oksitlenebileceğinden anot olarak kullanılmazlar. En çok kullanılan çalışma elektrotları altın metali (Au), ultramikroelektrot (UME), döner disk elektrot (RDE) ve damlayan cıva elektrodudur (DME). Çalışmalarımnda, Şekil 3.4.'de gösterilen çalışma elektrodu olarak Au elektrodu kullandım.



**Şekil 3.4.** Altın çalışma elektrodu

### 3.2.2.2. Referans Elektrot

Referans elektrotlar, yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma elektrodunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı, geriliminin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalıdır. En çok kullanılan referans elektrotlar; standart hidrojen elektrodu (SHE), doymuş kalomel elektrot (DKE) ve gümüş-gümüş klorür elektrotlarıdır (Ag/AgCl). Çalışmalarımnda kullandığım referans elektrot, Şekil 3.5. (a)'daki doymuş kalomel elektrot ve demir çözeltilerinde (b)'deki Ag/AgCl elektrottur.



**Şekil 3.5. (a)** Doygun Kalomel referans elektrodu ve **(b)** Ag/AgCl referans elektrodu

### 3.2.2.3. Karşit Elektrot

Karşit elektrodun görevi devreyi tamamlamaktır. Karşit elektrotta elektroliti teşkil eden iyonlardan kaynaklanan küçük bir akım (faradayik olmayan akım veya kapasitif akım) gözlenir. Ancak bu akım çalışma elektrodundaki prosesi etkilemez. Dolayısıyla karşit elektrottaki prosesi ilgilendirilmez. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşit elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Çalışmalarımnda karşit elektrot olarak Şekil 3.6.'da gösterilen Platin tel elektrotları kullandım.



**Şekil 3.6.** Platin karşit elektrotlar

### 3.3. Kullanılan Malzemeler

#### 3.3.1. Elektronik Cihazlar

Dönüşümlü voltametri, sabit gerilimde elektroliz ve AC empedans çalışmaları CH Instruments CHI660C model potansiyostat ile yapılmıştır. Tartımlar Axis AGN200C model terazi ile alınmıştır. Manyetik karıştırıcı olarak Termal marka karıştırıcı kullanılmıştır. Çözeltileri oksijenden arındırmak için BOS (%99.99) saf azot (N<sub>2</sub>) kullanılmıştır. ATR analizleri Nicolet IS 10 model cihaz kullanılarak alınmıştır. SEM görüntüleri Zeiss Evo 60 EP-SEM Taramalı Elektron Mikroskobu ile elde edilmiştir.

#### 3.3.2. Kimyasal Malzemeler

Tiyofen, perklorik asit (HClO<sub>4</sub>), sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve etanol Merck'ten, 11-merkaptoundekanoik asit ve alil merkaptan Sigma-Aldrich'ten, 4-merkapt-1-bütanol ve 6-merkapt-1-hekzanol Fluka'dan, potasyum klorür (KCl) ve potasyum ferrisiyanür (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) Fischer Scientific Company'den ve potasyum ferrosiyanür (K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) JT Baker'dan alınmıştır. Deneylerde kullanılan su destile sudur.

#### 3.3.3. Elektrotlar

Çalışma elektrodu olarak alanı 0.0314 cm<sup>2</sup> olan altın (Au) elektrot, referans elektrot olarak doymuş kalomel (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) elektrot ve karşıt elektrot olarak ise platin (Pt) tel kullanılmıştır. Analize başlamadan önce çalışma elektrodu ilk olarak 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde elektrokimyasal olarak ve daha sonra, 0.05 mikron gamma alümina tozu ve 1.0 mikron alfa alümina tozu ile zımparada kimyasal olarak temizlenmiştir. Karşıt elektrot yakılarak temizlenmiş, referans elektrot ise saf suyla temizlenmiş ve kullanılmadığı zaman KCl çözeltisinde bekletilmiştir. Karakterizasyon çalışmasında çalışma elektrodu olarak alanı 0.5 cm<sup>2</sup> olan altın (Au) levha elektrot, referans elektrot olarak doymuş kalomel (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) elektrot ve karşıt elektrot olarak ise platin (Pt) tel kullanılmıştır.

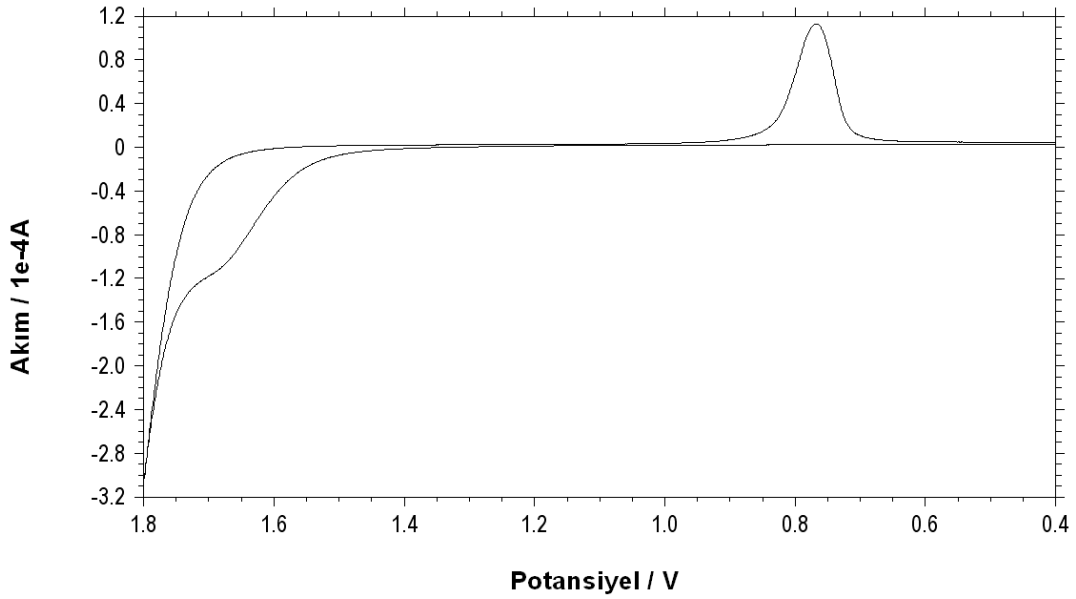
### 3.4. Çözeltilerin Hazırlanması

Altın nanopartiküller hazır olarak alınmasına rağmen, sentezi için Turkevich ve Frens tarafından tanımlanan sitrat indirgenme metodu kullanılmıştır. İlk olarak  $H[AuCl_4]$  suda çözüldükten sonra çözelti hızla karıştırılırken sodyum sitrat indirgeni eklenir. Bunun etkisiyle  $Au^{3+}$  iyonları yüksüz altın atomlarına indirgenir. Bu altın atomlarından gittikçe artan sayıda oluştuğu çözelti aşırı doymun hale gelir ve altın, nanometre-altı boyutlu tanecikler olarak çökelmeye başlar. Oluşan altın atomları mevcut taneciklere yapışır ve çözelti yeterince hızlı karıştırılırsa oluşan tanecikler oldukça uniform büyüklükte olur. Sodyum sitrat burada indirgeyici ajan olmasının yanısıra aynı zamanda, taneciklerin öbikleşmesini engellemek için, nanotaneciklere yapışması sağlanan stabilizör ajandır. Sentezlenen partiküllerin karakterizasyonu ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Altın nanopartiküllerin plazmon dalgaboyu tek bir pik ile 521.5 nm'de belirlenerek küresel ve koloidal formda olduğu ve solüsyon rengi turuncu (2nm), kırmızı (30 nm) ve mor (150 nm) renkleri arasında değişkenlik gösteren kolorimetrik yanıtlarıyla, sentezlenmek istenen partikül boyutuyla tutarlı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. 11-merkaptoundekanoik asit, 4-merkaptto-1-bütanol, 6-merkaptto-1-hekzanol ve alil merkaptan çözeltileri etanol ile hazırlanmıştır. Tiyofen çözeltisi,  $HClO_4$  çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Demir çözeltisi ise  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $K_3Fe(CN)_6$  ve  $KCl$  çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Analize başlamadan önce oksijenlerinden arındırmak amacıyla, hazırlanan bütün çözeltilerden yeterli sürede saf  $N_2$  gazı geçirilmiştir.

## 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Au Elektrodun 0.1 M HClO<sub>4</sub> Çözeltisindeki Voltametrik Davranışı

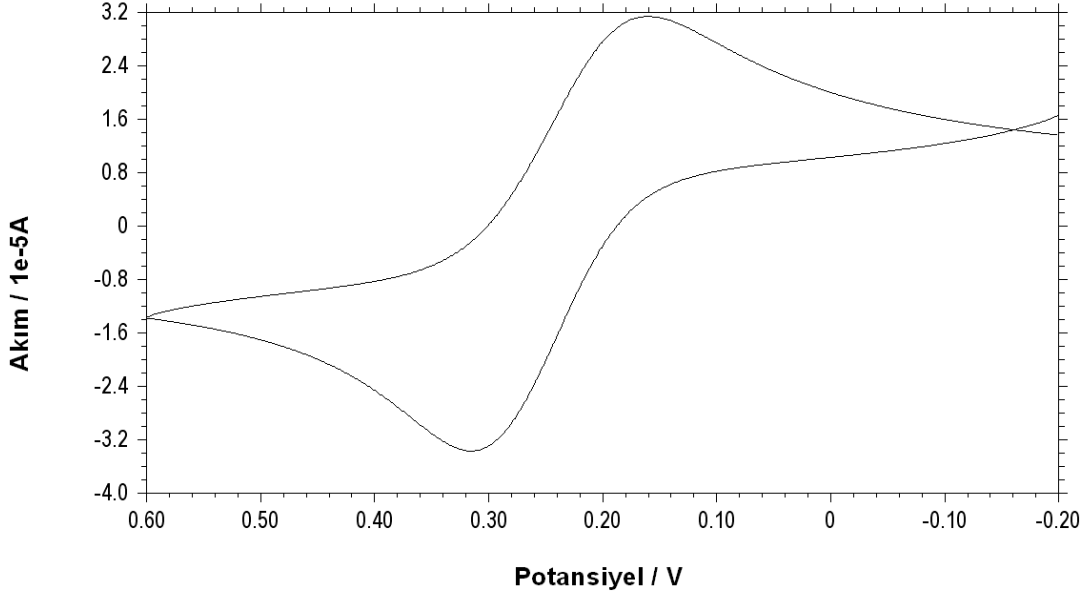
Şekil 4.1'de Au elektrodun 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisindeki (boş çözelti) dönüşümlü voltamogramı gösterilmektedir. 1.65 V'da görülen omuz Au-O oluşumunu, 0.75 V'da görülen keskin pik ise oluşan Au-O tabakasının sıyrılmasını göstermektedir.



**Şekil 4.1.** Au elektrodun 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde 0.4 ile 1.8 V arasında DKE'a karşı alınan voltametrik davranışı (v:100 mV/s)

### 4.2. Au Elektrodun 0.1 M Fe<sup>2+</sup> Çözeltisindeki Voltametrik Davranışı

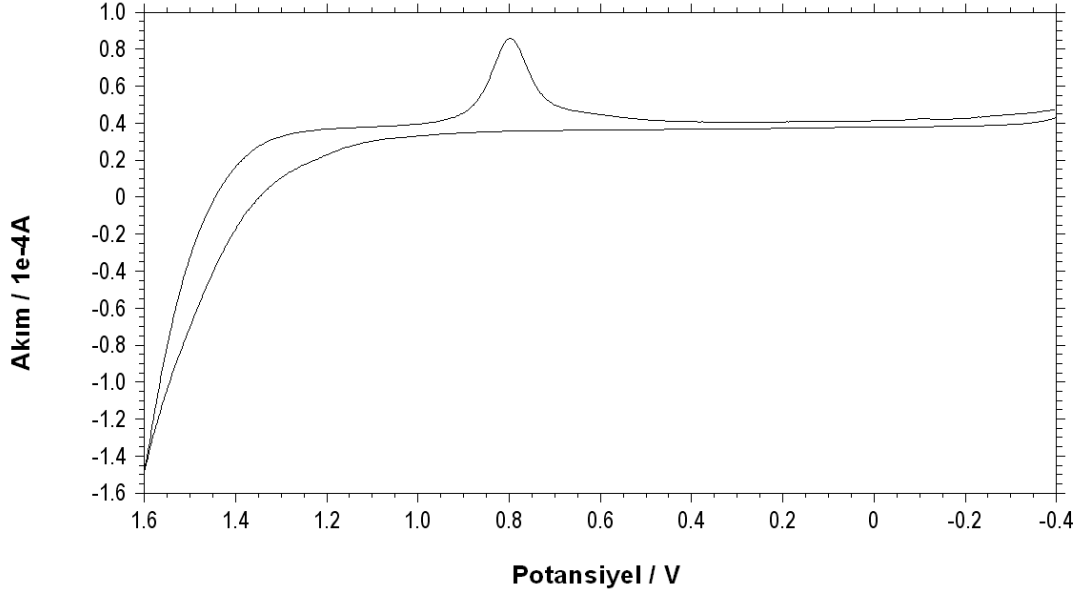
Şekil 4.2'de Au elektrodun 0.1 M Fe<sup>2+</sup> çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı gösterilmektedir. 0.32 V'da Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>'e yükseltgenip 0.16 V'da ise yükseltgenen Fe<sup>3+</sup> tekrar Fe<sup>2+</sup>'ye indirgenmektedir.



**Şekil 4.2.** Au elektrodun 0.1 M Fe<sup>2+</sup> çözeltisinde -0.2 ile 0.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan voltametrik davranışı (v:50 mV/s)

#### 4.3. Tiyofenin Au Elektrot Üzerindeki Elektrokimyasal Davranışı

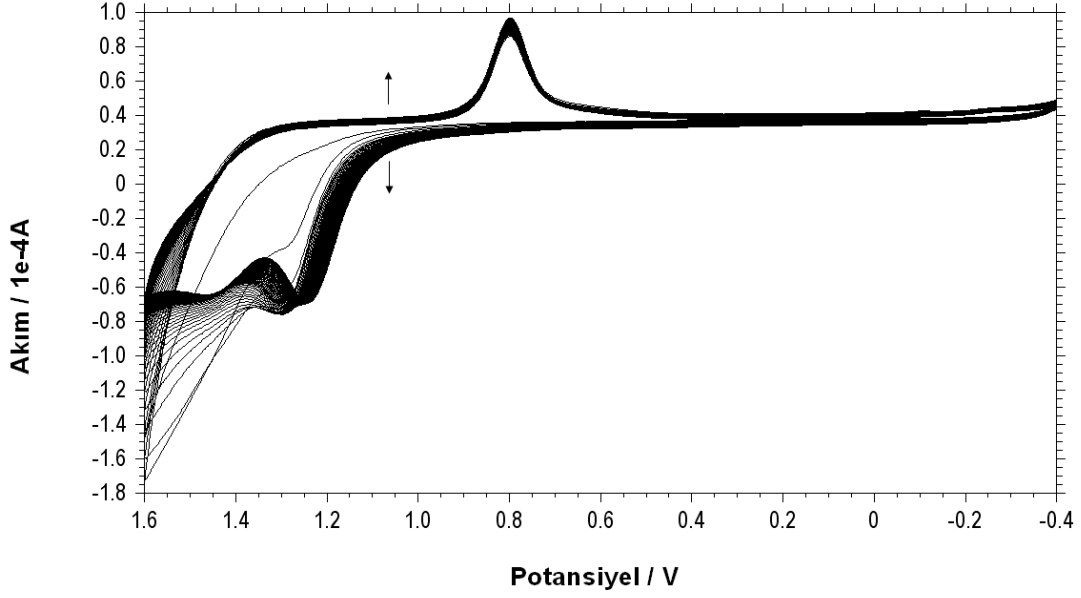
Au elektrot, 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisine daldırıldığında elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi tiyofenin boş Au elektrot üzerine yükseltgenme piki yoktur ve 0.8 V'ta çıkan indirgenme piki ise altın elektrodun kendi indirgenmesidir. Bu bilgiden yola çıkarak tiyofenin elektropolimerizasyonunun boş altın elektrot üzerinde gerçekleşip gerçekleşmediğine dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile bakılmıştır.



**Şekil 4.3.** Au elektrodun 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan dönüşümlü voltamogramı (v:100 mV/s)

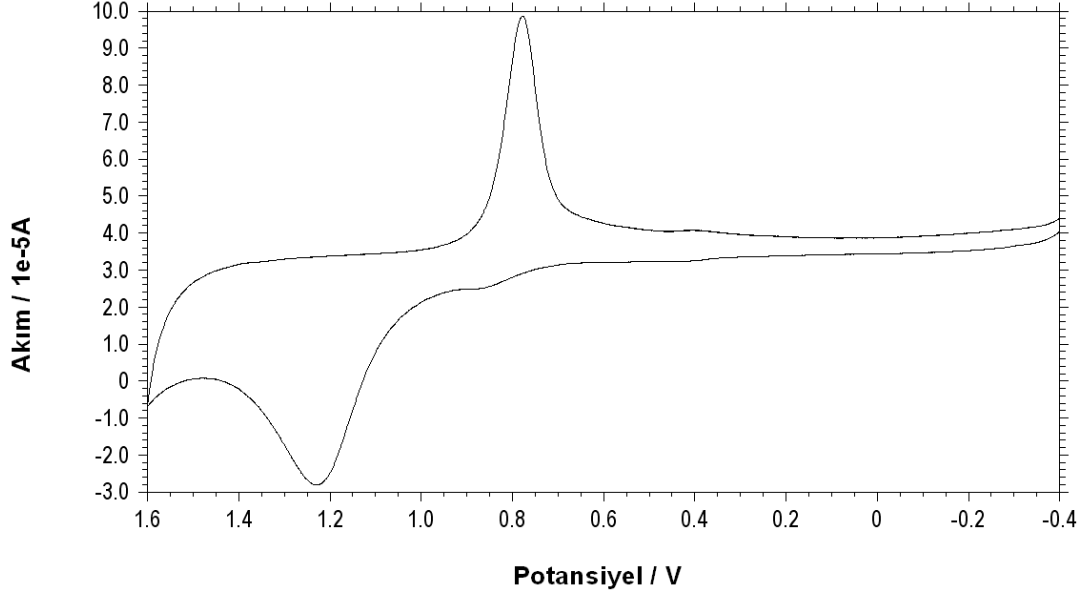
#### 4.3.1. Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Boş Tiyofen Davranışı

Şekil 4.4'de 59mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisine daldırılan Au elektrodun ilk 90 döngüsü gösterilmektedir. Görüldüğü gibi ilk döngüden sonra dışa doğru kaplama meydana gelmekte ancak, ilk döngüde oluşması beklenen elektropolimerizasyona ait dıştan içe doğru büyüyen kaplama meydana gelmemekte ve altın elektrodun indirgenmesi dışında tiyofene ait ikinci bir indirgenme piki oluşmamaktadır. Buradaki kaplama tiyofenin elektropolimerleşmesi değil, boş altın elektrot davranışını göstermektedir.



**Şekil 4.4.** 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisine daldırılan Au elektrodun -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan 90 döngüsü ( $\nu$ :100 mV/s)

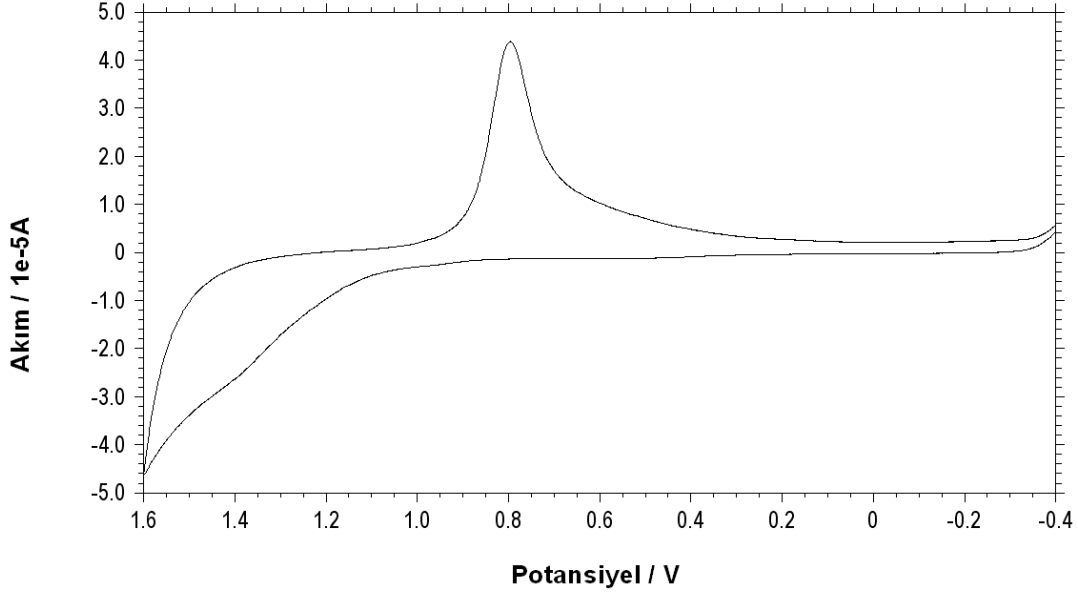
Şekil 4.5'de yukarıda anlatılan şekilde elde edilen elektrot yüzeyinin 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisindeki ve yine aynı aralıkta alınan voltametrik davranışı gösterilmektedir. Görüldüğü gibi gözlenen yükseltgenme ve indirgenme pikleri boş Au elektroda aittir, tiyofene ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Buradan da boş Au elektrot üzerine polimer oluşmadığı sonucuna ulaşılır.



**Şekil 4.5.** Boş tiyofen çözeltisinde 90 döngü alınan elektrot yüzeyinin 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan voltametik davranışı (v:100 mV/s)

#### 4.3.2. Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Boş Tiyofen Davranışı

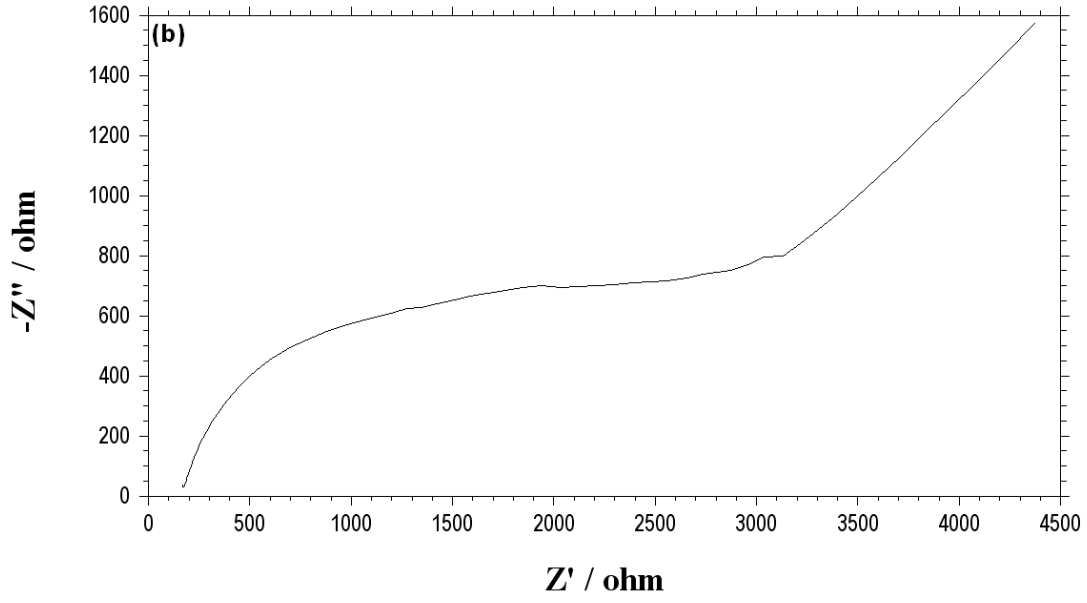
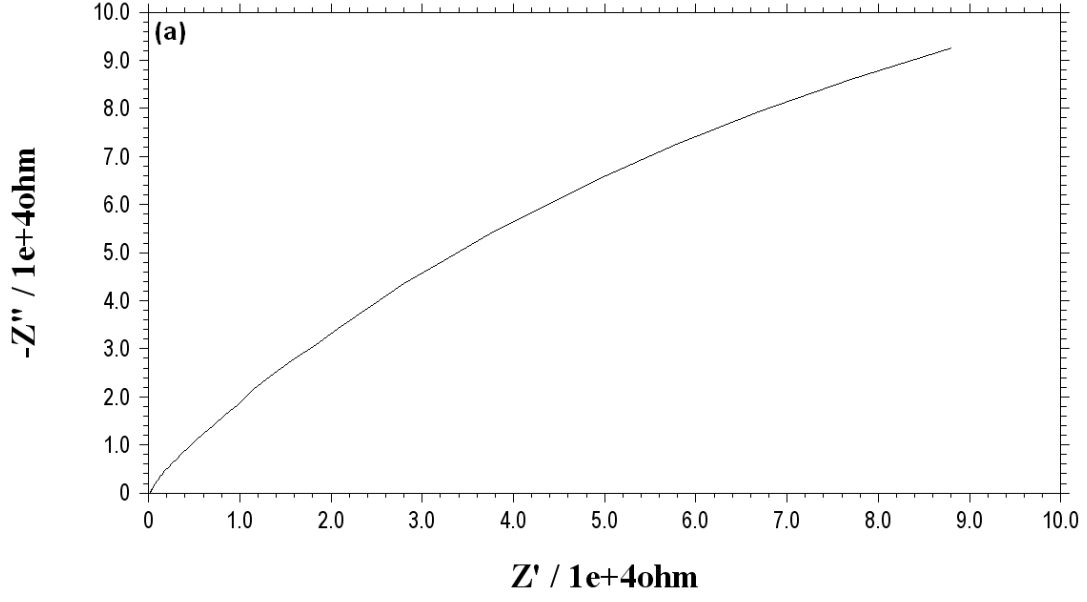
Tiyofenin elektropolimerizasyonunun oluşup oluşmadığının kontrolü için Au elektrot, 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisine daldırılıp sabit potansiyelde elektroliz yöntemi ile farklı sürelerde elektroliz yapılmıştır. Şekil 4.6'da 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde +1.3 V'da DKE'a karşı 20 dakika sabit potansiyelde elektroliz yapılan Au elektrodun 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisindeki voltametik davranışı gösterilmektedir. Dönüşümlü voltametri yöntemindekine benzer şekilde polimerin oluşmadığı görülmüştür.



**Şekil 4.6.** 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde sabit potansiyelde elektroliz yapılan Au elektrodun 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan voltametrik davranışı (ν:100 mV/s)

#### 4.3.3. Boş Tiyofen Davranışı Alınan Au Elektrodun 0.1 M Fe<sup>2+</sup> Çözeltisindeki A.C. Empedans Sonuçları

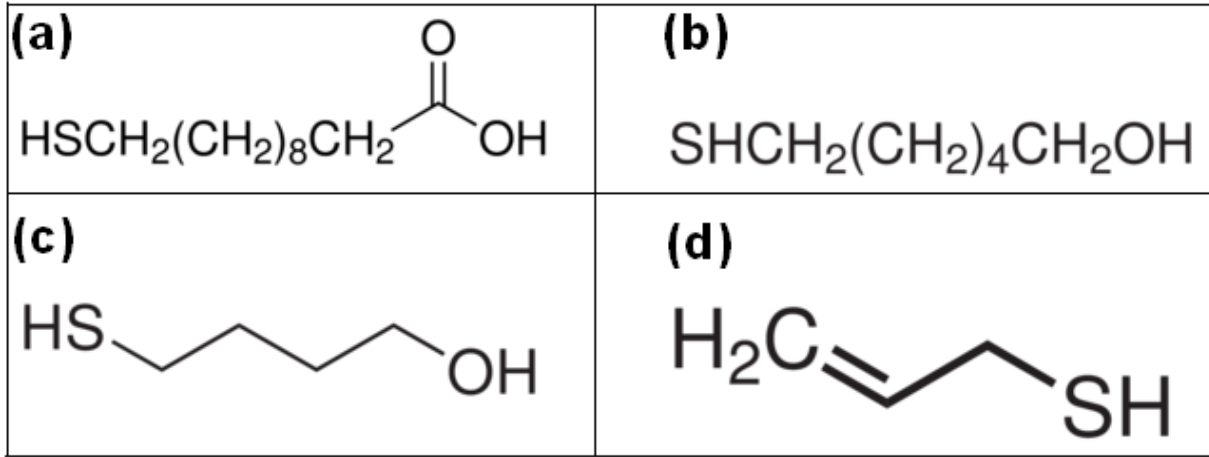
Dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile boş tiyofen davranışına bakılan Au elektrotlar, elektrokimyasal davranışının oluşup oluşmadığının kontrolü için Fe<sup>2+</sup> çözeltisine daldırılmış ve AC empedans davranışları alınmıştır. Şekil 4.7 (a)'daki dönüşümlü voltametri davranışının empedans örneğinde belirgin bir pik gözlenmemiş ve yine (b)'deki sabit potansiyelde elektroliz davranışının empedans örneğinde elde edilen eğri ile direnç artışı görülmüş ancak yüksek frekanslarda düz bir doğru ile devam ederek tiyofene ait bir pik gözlenememiştir. Bunun nedeni de yine polimerleşmenin oluşmamasıdır.



**Şekil 4.7.** 0.1 M Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde **(a)** dönüşümlü voltametri ve **(b)** sabit potansiyelde elektroliz davranışına bakılan Au elektrodun Fe<sup>2+</sup> çözeltisindeki AC empedans davranışları

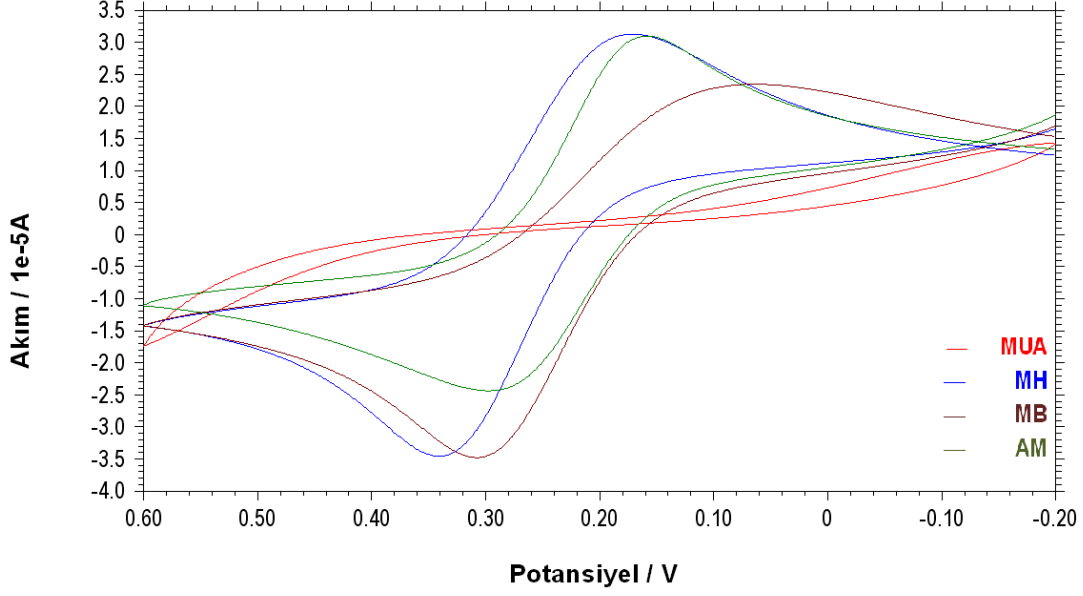
#### 4.4. Au Elektrot Üzerine SAM Oluşturulması (11-Merkaptoundekanoik Asit)

SAM'ler fonksiyonel -SH uçlarıyla Au üzerine kovalent olarak bağlanırlar. Au elektrotlar farklı sürelerde tiyol çözeltileri içinde tutulduğunda farklı kalınlıklarda SAM'ler oluşturulur. Bu oluşan SAM'ler yüzeyde yalıtkan bir film meydana getirmekle beraber yüzey üzerinde SAM kaplanmayan gözenekler (pore) elektroaktiviteyi sağlar. Au elektrot üzerinde SAM oluşturmak için kullanılan farklı zincir uzunluğundaki ve farklı fonksiyonel gruplara sahip 11-merkaptoundekanoik asit (MUA), 6-merkaptto-1-hekzanol (MH), 4-merkaptto-1-bütanol (MB) ve alil merkaptan (AM)'ın kimyasal yapıları Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



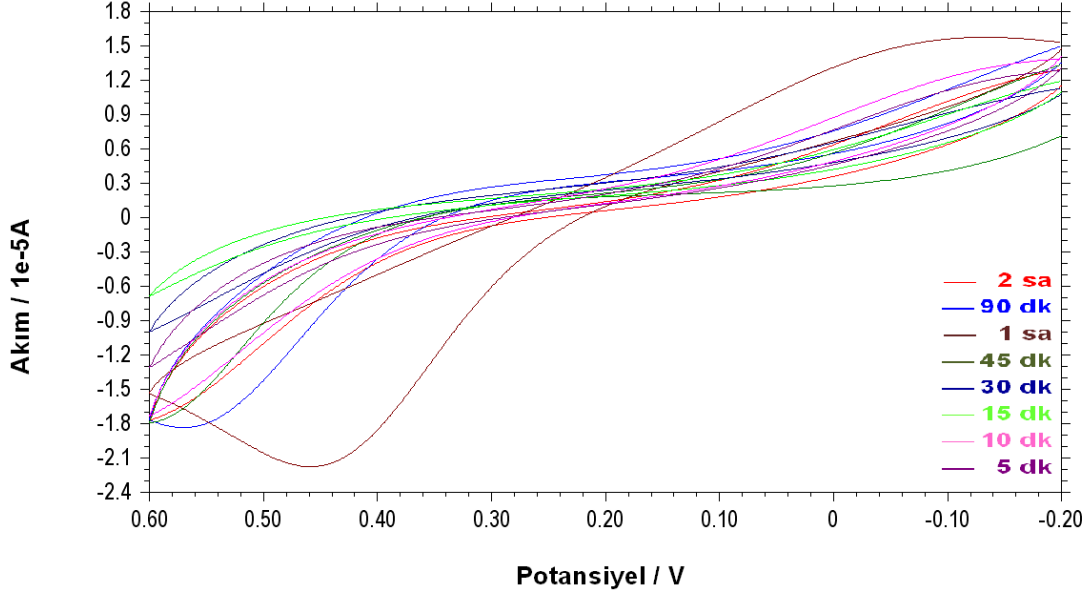
**Şekil 4.8.** (a) 11-merkaptoundekanoik asit (MUA), (b) 6-merkaptto-1-hekzanol (MH), (c) 4-merkaptto-1-bütanol (MB) ve (d) alil merkaptan (AM)

Bu çalışmada SAM seçimi için ilk olarak Şekil 4.9'da Au elektrodun üzerine kaplanan 11-merkaptoundekanoik asit (MUA), 6-merkaptto-1-hekzanol (MH), 4-merkaptto-1-bütanol (MB) ve alil merkaptan (AM)'ın 0.1 M Fe<sup>2+</sup> çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmektedir. Dört voltamogram karşılaştırıldığında, boş Au elektrodun 0.1 M Fe<sup>2+</sup> çözeltisindeki davranışından en çok uzaklaşan MUA'nın yüzeyi yalıtkanlaştırarak daha iyi bir SAM kaplamasına olanak sağladığı gözlenmiştir.



**Şekil 4.9.** Farklı SAM'ler ile kaplı Au elektrodun 0.1 M  $Fe^{2+}$  çözeltisinde -0.2 ile 1.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan voltametrik davranışları ( $\nu$ :50 mV/s)

Şekil 4.10'da ise Au elektrot 11-merkaptoundekanoik asit çözeltisi içinde 5 dakika ile 2 saat arasındaki farklı sürelerde bekletilmiş, daha sonra 0.1 M  $Fe^{2+}$  çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılmıştır. Boş Au elektrodun 0.1 M  $Fe^{2+}$  çözeltisindeki davranışından en çok uzaklaşarak sigmoidal (S-şeklindeki) mikroelektrot davranışı sağlayan 15 dakika MUA kaplamasının en ideal SAM olduğu belirlenmiştir.

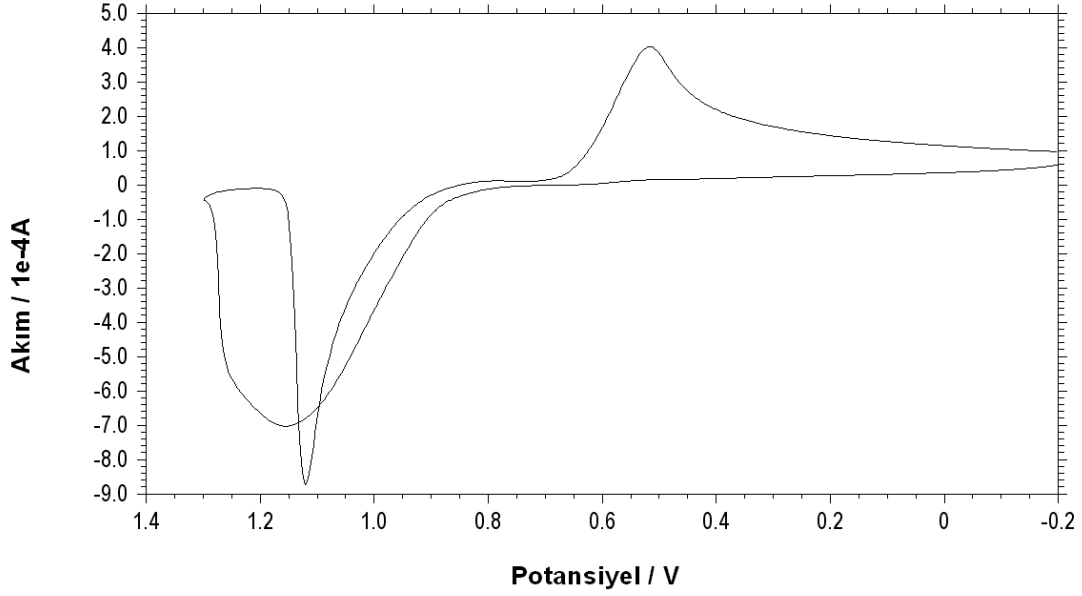


**Şekil 4.10.** Farklı MUA süreleri ile kaplı Au elektrodun 0.1 M Fe<sup>2+</sup> çözeltisinde -0.2 ile 0.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan voltametrik davranışları (υ:50 mV/s)

SAM yapılarının Fe<sup>2+</sup> çözeltisindeki elektrokimyasal davranışlarına da bakıldığında, Au elektrot ile en iyi uyum sağlayan SAM'in karboksilik asit fonksiyonel grubuna ve diğerlerine göre daha uzun bir zincire (n=10) sahip olan MUA olarak göze çarpar. Buradan da, zincir uzunluğunun ve fonksiyonel grubun polimerleşmede etkili olduğu sonucuna ulaşılır.

#### 4.5. Au Elektrot Üzerine MUA ve Altın Nanopartikül (AuNP) Oluşturulması

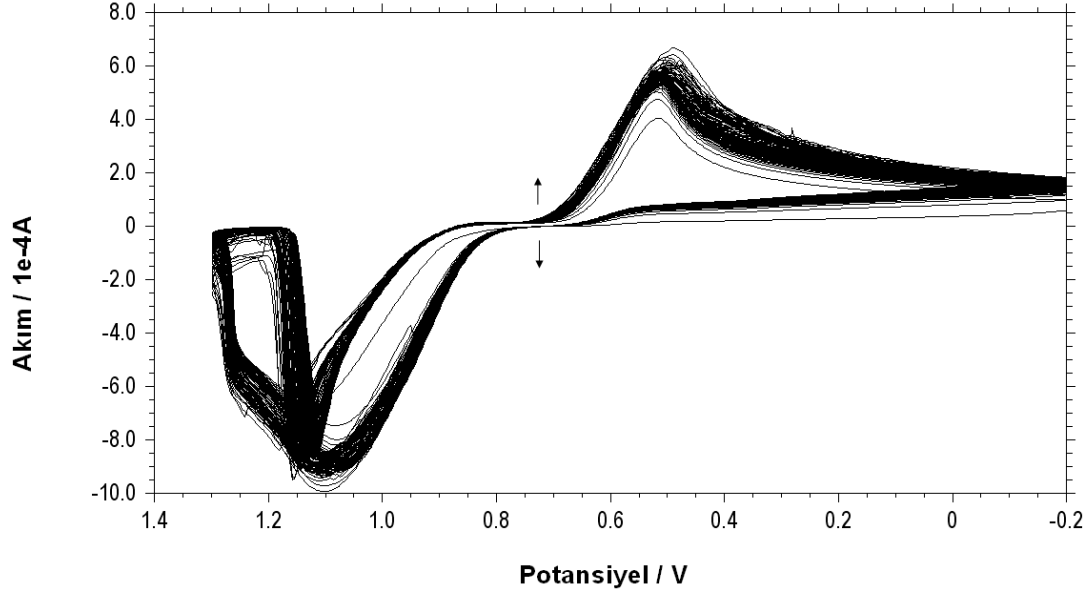
15 dakika MUA kaplı Au elektrot, altın nanopartikül çözeltisine daldırıldığında elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi 1.15 V'ta çıkan yükseltgenme piki altın nanopartikülün yükselttiğini ve 0.5 V'daki indirgenme piki ise altının indirgenmediğini belirtmektedir. Bu bilgiden yola çıkarak altın nanopartikülün elektrokimyasal kaplaması dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.11.** MUA kaplı Au elektrodun AuNP çözeltisinde -0.2 ile 1.4 V arasında DKE'a karşı alınan dönüşümlü voltamogramı ( $\nu$ :50 mV/s)

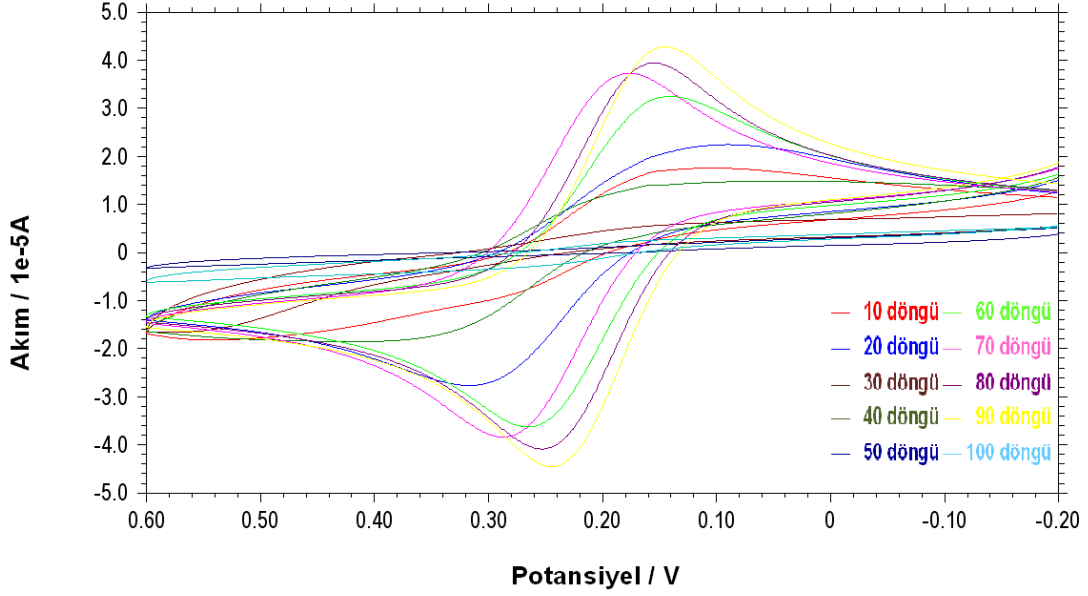
#### 4.5.1. Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Altın Nanopartikülün Elektrokimyasal Kaplaması

Şekil 4.12'de altın nanopartikül çözeltisine daldırılan 15 dakika MUA kaplı Au elektrodun ilk 90 döngüsü gösterilmektedir. Görüldüğü gibi ilk döngüden sonra kaplama meydana gelmekte ve 90 döngü sonunda yüzeyde altın nanopartikül birikmektedir.



**Şekil 4.12.** Altın nanopartikül çözeltisine daldırılan MUA kaplı Au elektrodun -0.2 ile 1.4 V arasında DKE'a karşı alınan 90 döngüsü ( $v$ :50 mV/s)

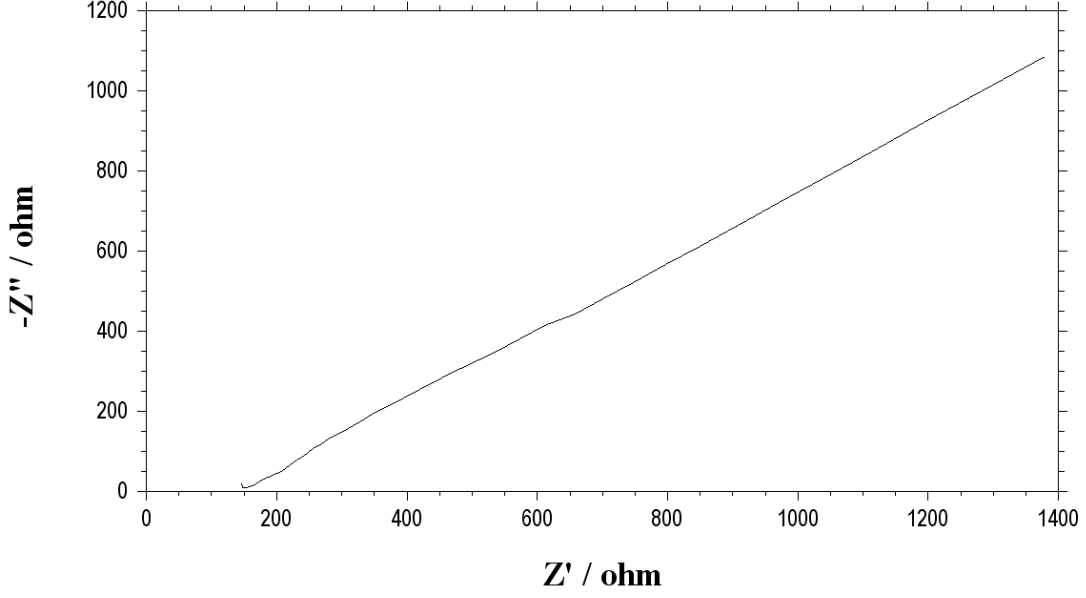
Şekil 4.13'de Au elektrot 15 min MUA kaplandıktan sonra altın nanopartikül içinde 10 ile 100 döngü arasındaki farklı sürelerde elektrokimyasal olarak kaplanmış, daha sonra 0.1 M  $Fe^{2+}$  çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılmıştır. Boş Au elektrodun 0.1 M  $Fe^{2+}$  çözeltisindeki davranışına en çok yaklaşılarak yüzeyin iletkenliğinin artmasını sağlayan ve tekrar makroelektrot davranışına ulaşan 90 döngü AuNP ile elektrokimyasal kaplamanın en uygun olduğu gözlenmiştir.



**Şekil 4.13.** Farklı AuNP döngüleri ile kaplı Au elektrodun 0.1 M  $Fe^{2+}$  çözeltisinde -0.2 ile 0.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan voltametrik davranışları ( $v$ :50 mV/s)

#### 4.5.2. AuNP Kaplanmış MUA Modifiye Au Elektrodun 0.1 M $Fe^{2+}$ Çözeltisindeki A.C. Empedans Davranışı

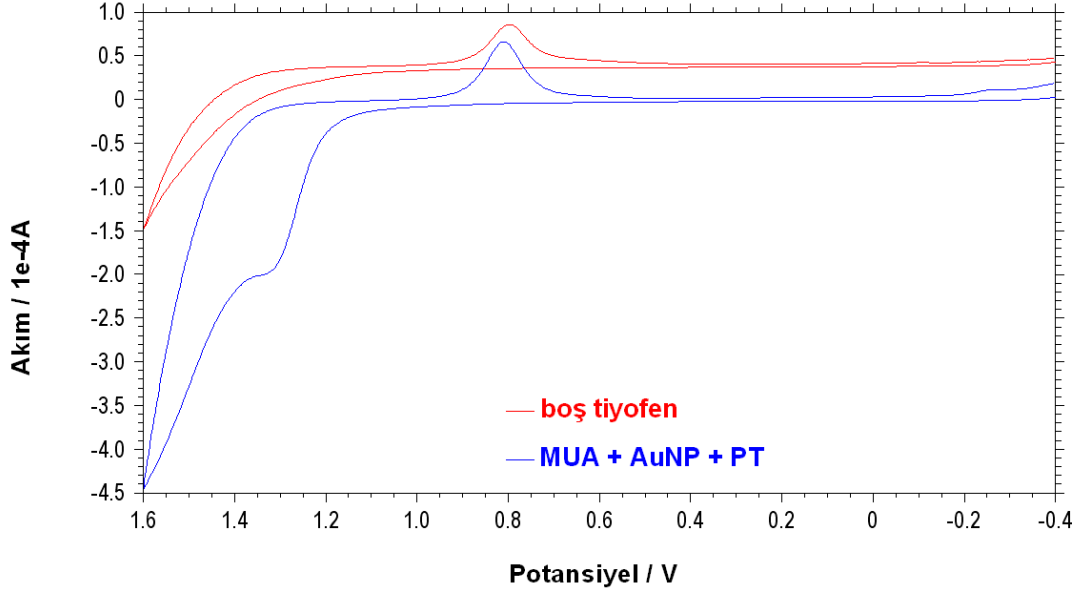
Dönüşümlü voltametri ile AuNP kaplanan MUA modifiye Au elektrodun, AuNP'nin AC empedans davranışını gözleyebilmek için 0.1 M  $Fe^{2+}$  çözeltisindeki voltamogramı alınmıştır. Şekil 4.14'deki dönüşümlü voltametri ile AuNP kaplanan MUA modifiye Au elektrodun AC empedans örneğinde düşük frekans değerlerinde yarım daire elde edilerek belirgin AuNP'e ait pik farklanmaları gözlenmiştir. Bunun nedeni oluşan kaplamada, MUA ile azalan iletkenliğin AuNP modifikasyonu ile tekrar artmasıdır.



**Şekil 4.14.** Altın nanopartikül çözeltisinde dönüşümlü voltametri ile kaplanan MUA modifiye Au elektrodun  $Fe^{2+}$  çözeltisindeki AC empedans davranışı

#### 4.6. MUA ve AuNP Modifiye Au Elektrodun Tiyofen ile Elektropolimerizasyonu

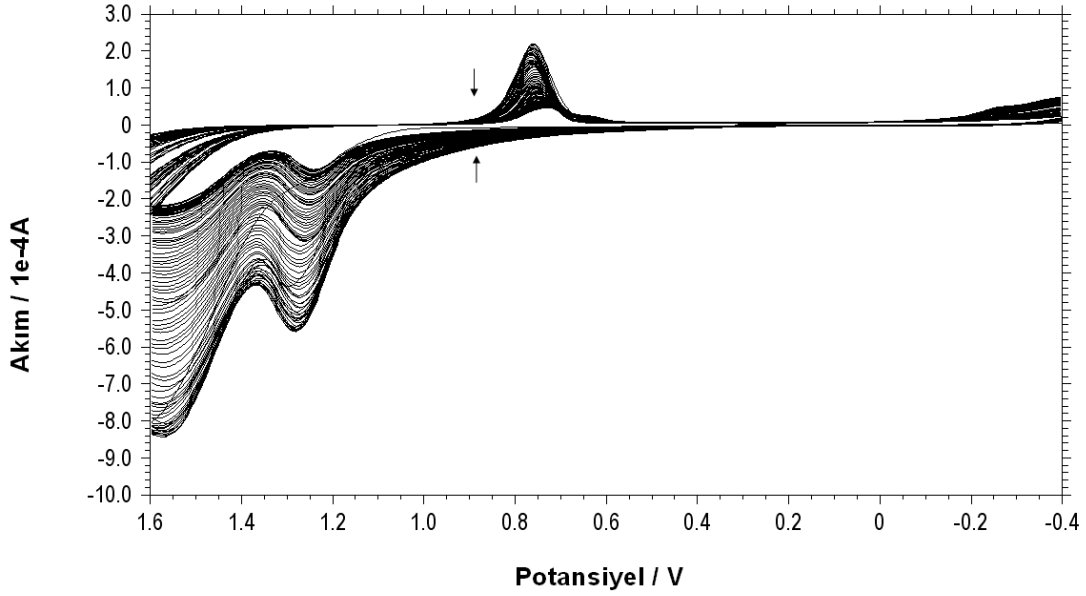
Şekil 4.15'de boş Au elektrodun 59 mM Tiyofen + 0.1 M  $HClO_4$  çözeltisinde ve 15 dakika MUA ve 90 döngü AuNP ile kaplanmış Au elektrodun 59 mM Tiyofen + 0.1 M  $HClO_4$  çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılmıştır. Bu voltamogramlardan MUA ve AuNP modifiye elektrot ile oluşturulan tiyofenin yükseltgenmesine ait pik 1.3 V'da gözlenmiş ve buradan da MUA ve AuNP modifikasyonu ile tiyofenin elektropolimerizasyonunun sulu ortamda gerçekleşebileceği sonucuna ulaşılmıştır.



**Şekil 4.15.** Au elektrodun 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde ve 15 dakika MUA ve 90 döngü AuNP kaplandıktan sonra 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan dönüşümlü voltamogramlar (v:100 mV/s)

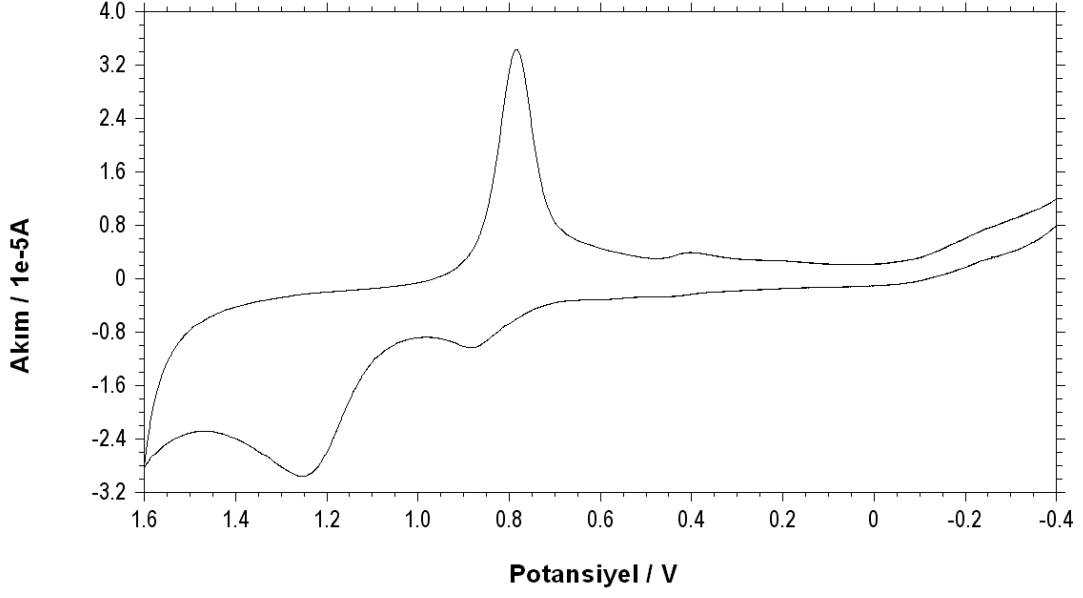
#### 4.6.1. MUA ve AuNP Modifiye Au Elektrot Üzerinde Dönüşümlü Voltametri ile Tiyofen Elektropolimerizasyonu

Şekil 4.16'da 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisine daldırılan MUA ve AuNP kaplı Au elektrodun ilk 90 döngüsü gösterilmektedir. Görüldüğü gibi ilk döngüden sonra dıştan içeriye doğru tiyofen elektropolimerizasyonu meydana gelmekte ve 90 döngü sonunda yüzeyde ince bir politiyofen filmi oluşmaktadır.



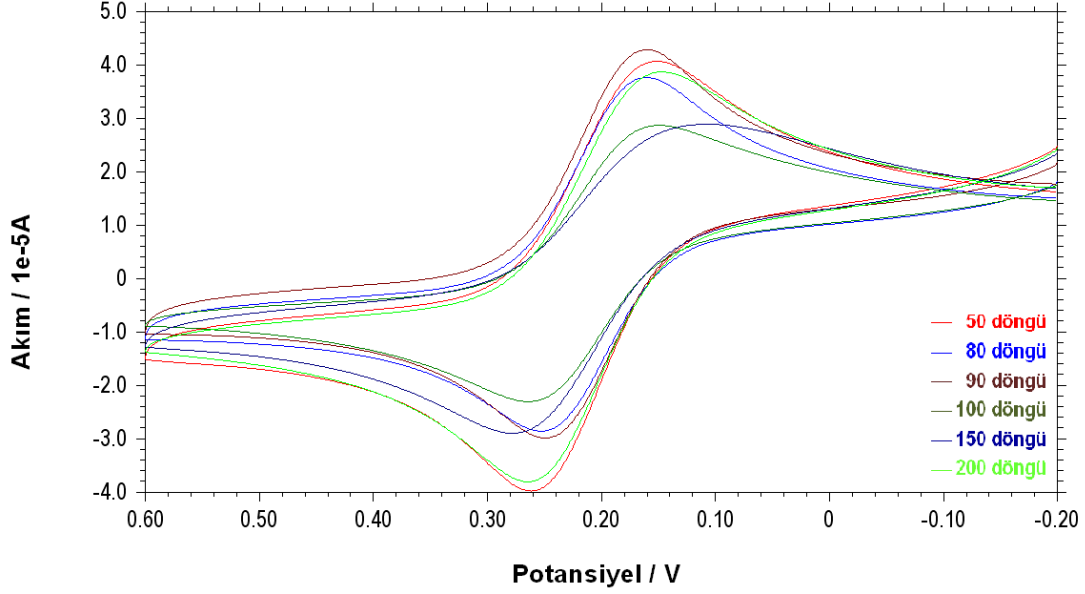
**Şekil 4.16.** 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisine daldırılan MUA ve AuNP kaplı Au elektrodun -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan 90 döngüsü ( $v$ :100 mV/s)

Şekil 4.17'de 90 döngü sonrasında PT kaplanan MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde alınan voltametik davranışı gösterilmektedir. Görüldüğü gibi elde edilen voltamogramdaki iki yeni 0.4 V'daki indirgenme ve 0.85 V'daki yükseltgenme piki politiyofen oluşumunu göstererek, boş tiyofenin Au elektrottaki davranışıyla olan farklanmayı sağlamaktadır. Bu da SAM'in ve AuNP'nin sulu ortamlarda gerçekleştirilen polimerizasyondaki önemine dikkat çekmektedir.



**Şekil 4.17.** 90 döngü sonrasında PT kaplanan MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan voltametrik davranışı (v:100 mV/s)

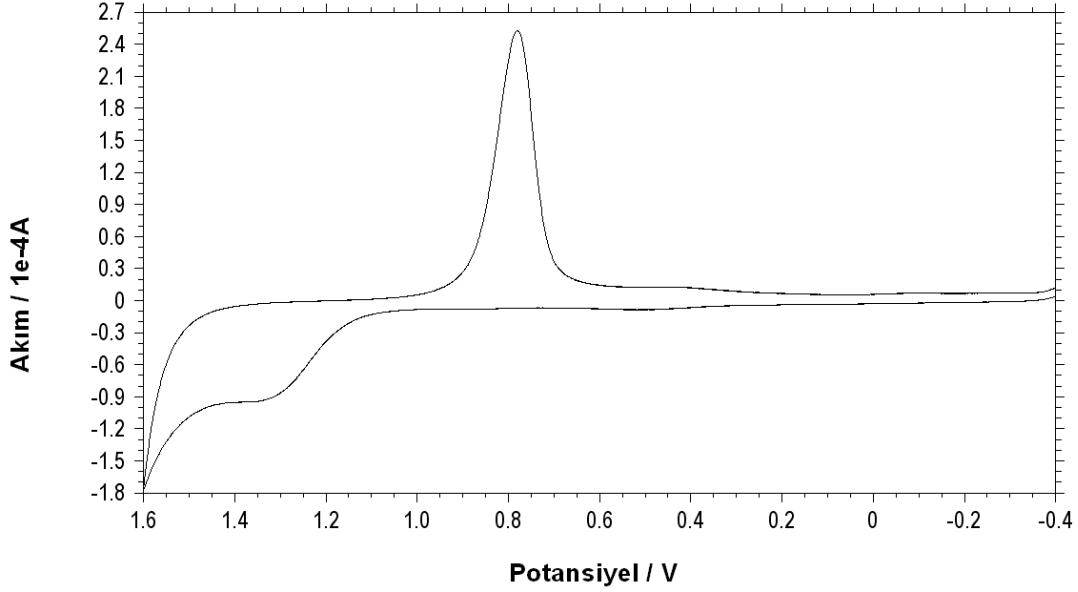
Şekil 4.18'de Au elektrot 15 min MUA ve 90 döngü AuNP kaplandıktan sonra 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> içinde 50 ile 200 döngü arasındaki farklı döngülerde elektropolimerleştirilmiş, daha sonra 0.1 M Fe<sup>2+</sup> çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılmış ve 90 döngü tiyofen ile elektropolimerizasyonun en yüksek akım seviyesine ulaşarak en iyi polimerleşmeyi sağladığı gözlenmiştir.



**Şekil 4.18.** Farklı tiyofen döngüleri ile kaplı MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun 0.1 M  $Fe^{2+}$  çözeltisinde -0.2 ile 0.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan voltametrik davranışları ( $v$ :50 mV/s)

#### 4.6.2. MUA ve AuNP Modifiye Au Elektrot Üzerinde Sabit Potansiyelde Elektroliz Yöntemi ile Tiyofen Elektropolimerizasyonu

Şekil 4.19'da sabit potansiyelde elektroliz ile 59 mM Tiyofen + 0.1 M  $HClO_4$  çözeltisinde +1.3 V'da DKE'a karşı 20 dakika elektroliz yapılan 15 dakika MUA ve 90 döngü AuNP modifiye Au elektrodun 0.1 M  $HClO_4$  çözeltisindeki voltamogramı alınmıştır. Bu voltamogramdan 0.4 V'da görülen tiyofenin yükseltgenmesine ait omuz dışında pik gözlenememesi, sabit potansiyelde elektroliz ile tiyofenin elektropolimerizasyonun az miktarda oluştuğunu gösterir.

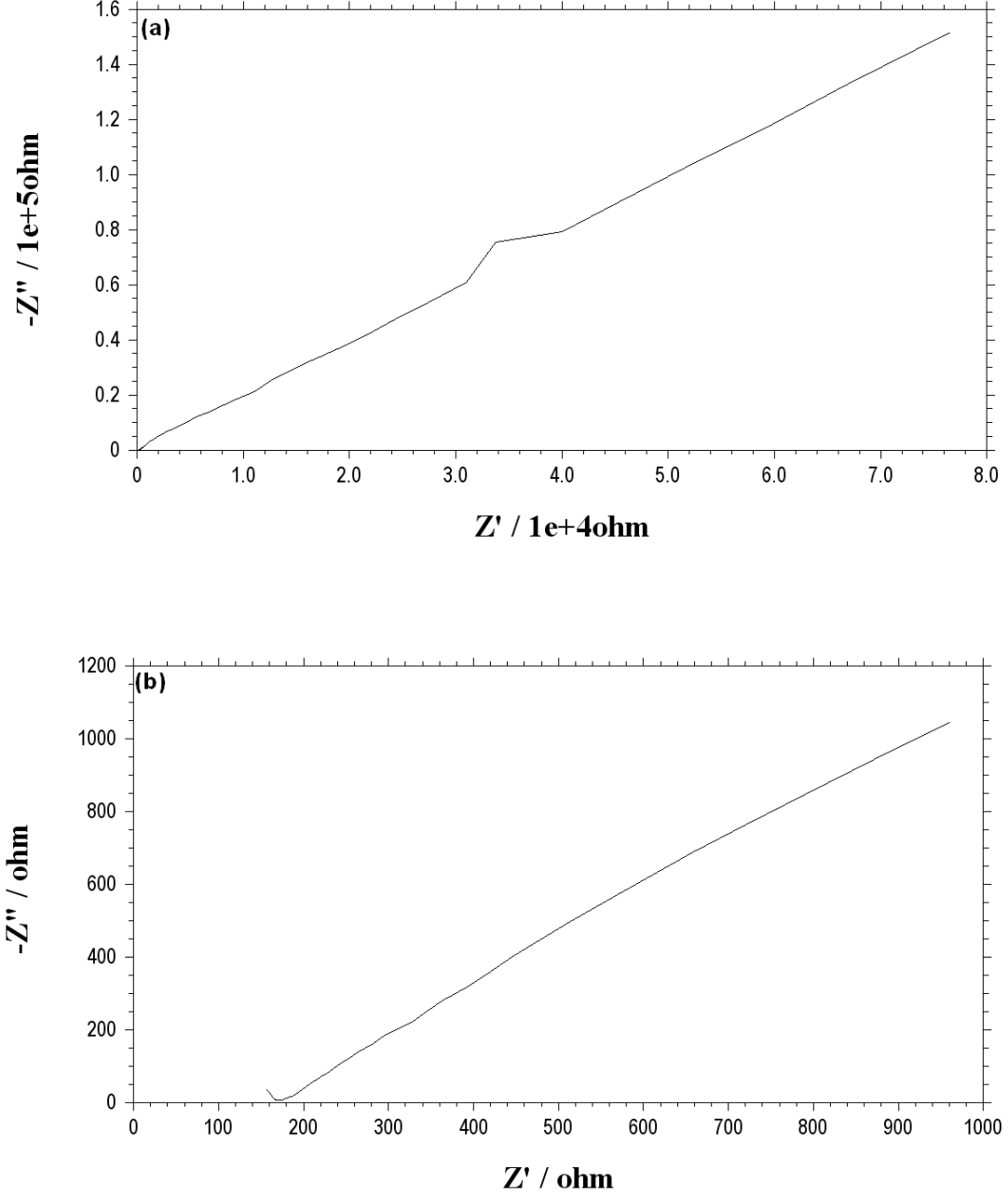


**Şekil 4.19.** Sabit potansiyelde elektroliz ile +1.3 V'da DKE'a karşı 20 dakika 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde polimerleştirilen 15 dakika MUA ve 90 döngü AuNP modifiye Au elektrodun 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde -0.4 ile 1.6 V arasında DKE'a karşı alınan voltamogramı (v:100 mV/s)

#### 4.6.3. MUA + AuNP + PT Kaplanmış Au Elektrodun 0.1 M Fe<sup>2+</sup> Çözeltisindeki A.C. Empedans Davranışları

SAM ve AuNP kaplandıktan sonra dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile PT kaplanan Au elektrotlar PT'nin AC empedans davranışlarını gözleyebilmek için 0.1 M Fe<sup>2+</sup> çözeltisine daldırılmıştır. Şekil 4.20. (a)'da dönüşümlü voltametri ve (b)'de ise sabit potansiyelde elektroliz ile PT kaplanan MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun AC empedans davranışlarının boş Au elektrodun tiyofen davranışından farklı bir empedans davranışı gösterdiği görülmüştür. Dönüşümlü voltametri ile elde edilen empedans davranışının sabit potansiyelde elde edilenden daha belirgin gözlenmesi, yine dönüşümlü voltametrimin tiyofenin elektropolimerizasyonundaki önemini göstermektedir. Üçgen şeklindeki kıvrımlı piklerin elektron transferi kısıtlı bölgeyi ve düz çizgili bölgenin ise difüzyon kontrollü bölgeyi göstermesi, yük transferine karşı artan dirençten ortaya çıkmaktadır ve bu

farklanmayla da tiyofenin elektropolimerizasyonun dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirildiği sonucuna ulaşılmaktadır.



**Şekil 4.20.** 15 dakika MUA ve 90 döngü AuNP kaplandıktan sonra 59 mM Tiyofen + 0.1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde **(a)** dönüşümlü voltametri ve **(b)** sabit potansiyelde elektroliz ile PT kaplanan MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun Fe<sup>2+</sup> çözeltisindeki AC empedans davranışları

#### 4.7. Tarama Hızı Çalışması

Au elektrot MUA çözeltisi içinde farklı sürelerde ve AuNP çözeltisi ile farklı döngü sayılarında tutulduktan sonra dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz ile PT kaplanmıştır. Yapılan denemeler sonunda her iki yöntemde de en iyi sonuç veren koşullar belirlenmiştir. Buna göre 15 dakika MUA ve 90 döngü AuNP kaplanmış Au elektrotta dönüşümlü voltametri ile 90 döngü PT kaplanmış ve 15 dakika MUA ve 90 döngü AuNP kaplanmış Au elektrot yine sabit potansiyelde elektrolizle PT kaplanmıştır. Belirlenen bu koşullardaki oluşturulan yüzeylerin Fe<sup>2+</sup> çözeltisi içindeki davranışlarının tarama hızıyla değişimini görmek için tarama hızı çalışması yapılmıştır. Şekil 4.21'de dönüşümlü voltametri ile PT kaplanan Au elektrodun 30-500 mV/s arasında alınan tarama hızlarındaki voltametrik davranışları gösterilmektedir. Temelde 50 mV/s olarak alınan Fe<sup>2+</sup> çözeltisindeki tarama hızının hem üzerinde hem de altında alınan tarama hızlarındaki değişimlere bakılmış ve bu voltamogramlardan pozitif indirgenme akımları alınmıştır. Görüldüğü gibi tarama hızları arttıkça pik akımları da artmıştır.

Tersinir sistemlerde gözlenen pik akımı Randles-Sevcik denkleminden:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

where  $i_p$  = peak akımı, A

$n$  = elektron stokiyometrisi

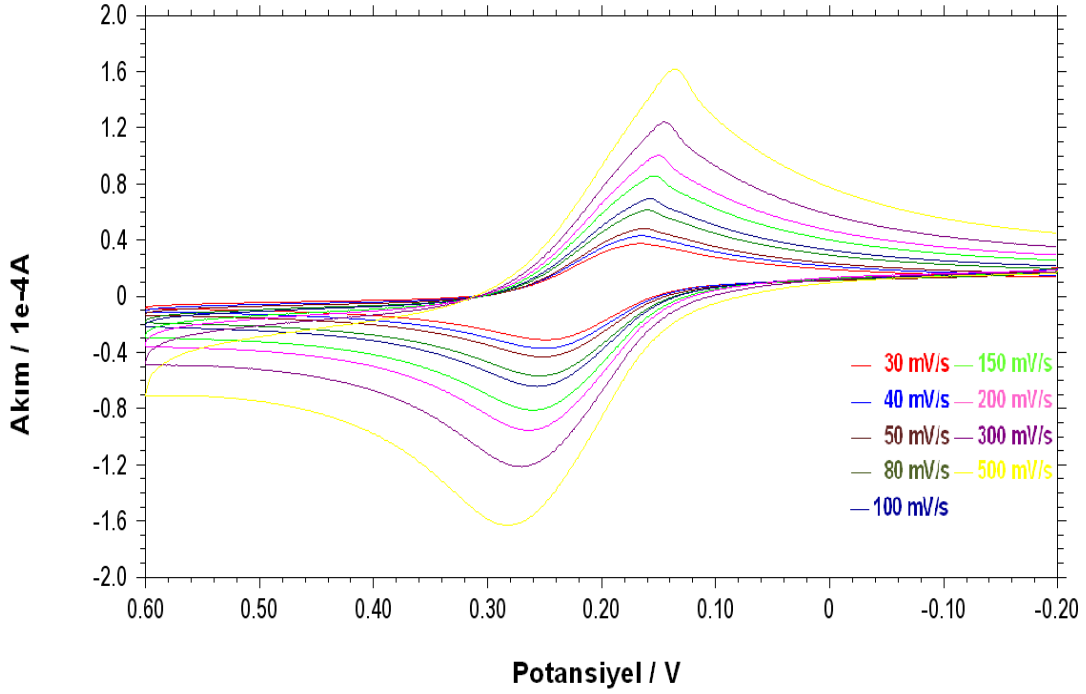
$A$  = elektrot alanı, cm<sup>2</sup>

$D$  = difüzyon katsayısı, cm<sup>2</sup>/s

$C$  = derişim, mol/cm<sup>3</sup>

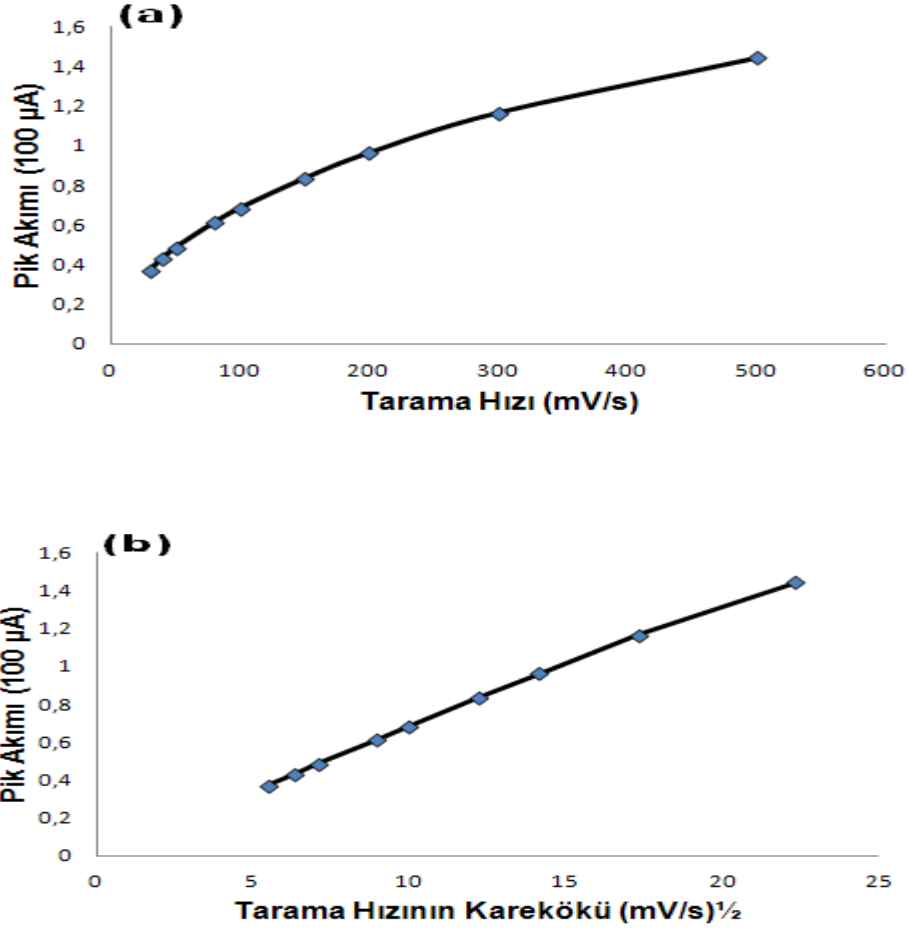
$v$  = tarama hızı, V/s

Bu denklemden yola çıkarak, tarama hızına karşı pik akımı ve tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafikleri çizilmiştir.



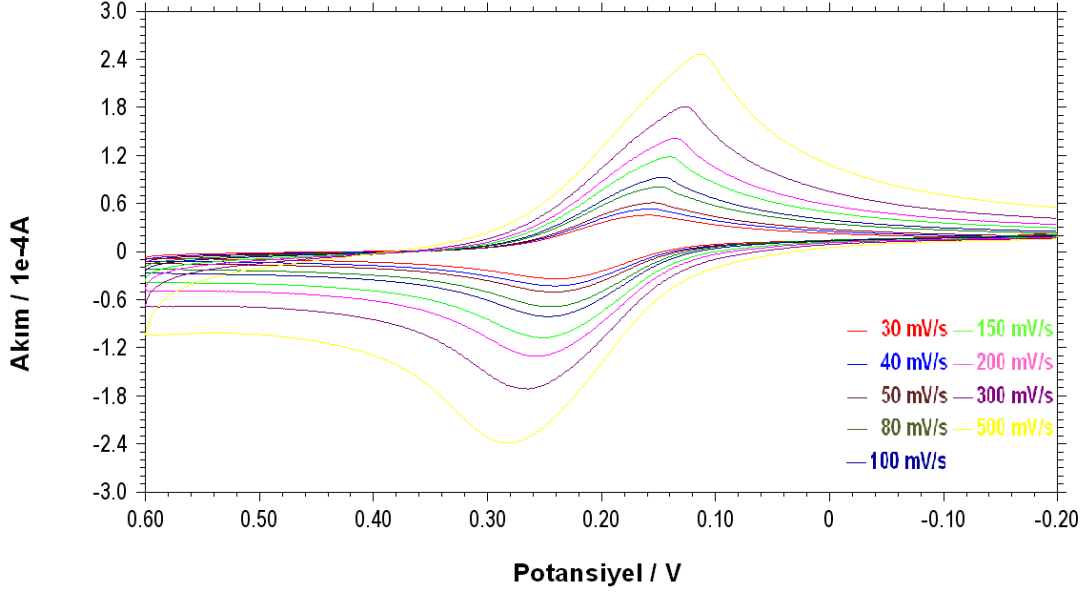
**Şekil 4.21.** Dönüşümlü voltametri ile PT kaplanan MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun  $\text{Fe}^{2+}$  çözeltisinde -0.2 ile 0.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan (a) 30, (b) 40, (c) 50, (d) 80, (e) 100, (f) 150, (g) 200, (h) 300 ve (i) 500 mV/s tarama hızlarındaki voltametrik davranışları

Şekil 4.22. (a) ve (b)'de görüldüğü gibi dönüşümlü voltametri ile yapılan çalışmada pik akımının tarama hızıyla yaklaşık olarak düzgün bir artışla eğri elde edildiği ve tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Bu grafiklerden gözlemlendiği gibi, tiyofen çözeltisinin reaksiyonu yani elektropolimerleşmesi difüzyon kontrollü olduğundan, pik akımı tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Buradan da elektropolimerizasyonun çözelti kontrollü elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.



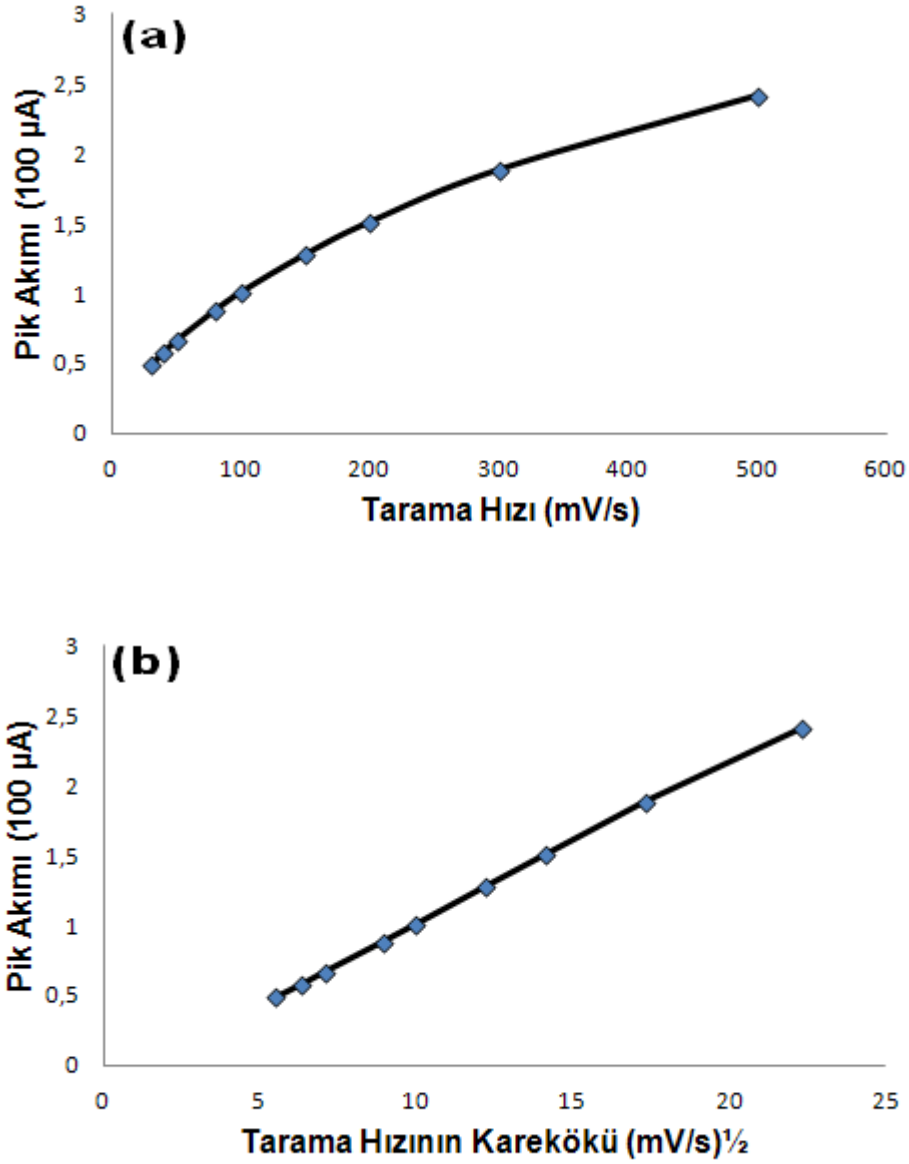
**Şekil 4.22. (a)** Tarama hızına karşı pik akımı ve **(b)** tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafikleri

Şekil 4.23'de de yine sabit potansiyelde elektroliz ile +1.3 V'da Ag/AgCl'e karşı 20 dakika elektroliz ile PT kaplanan Au elektrodun, temelde 50 mV/s olarak alınan  $\text{Fe}^{2+}$  çözeltisindeki tarama hızının hem üzerinde hem de altında alınan 30-500 mV/s tarama hızlarındaki voltametrik davranışlarına bakılmış ve bu voltamogramlardan pozitif indirgenme akımları alınmıştır. Görüldüğü gibi tarama hızları arttıkça pik akımları da artmıştır. Yine Randles-Sevcik denkleminde yola çıkarak, tarama hızına karşı pik akımı ve tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafikleri çizilmiştir.



**Şekil 4.23.** Sabit potansiyelde elektroliz ile +1.3 V'da DKE'a karşı ile 20 dakika PT kaplanan MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun  $Fe^{2+}$  çözeltisinde -0.2 ile 0.6 V arasında Ag/AgCl'e karşı alınan **(a)** 30, **(b)** 40, **(c)** 50, **(d)** 80, **(e)** 100, **(f)** 150, **(g)** 200, **(h)** 300 ve **(i)** 500 mV/s tarama hızlarındaki voltametrik davranışları

Şekil 4.24. (a) ve (b)'de görüldüğü gibi sabit potansiyelde elektroliz ile yapılan çalışmada da yine pik akımının tarama hızıyla düzgün olarak eğri şeklinde arttığı ve pik akımının tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Bu sonuç dönüşümlü voltametriye benzer şekilde çözelti kontrollü elektropolimerizasyon sonucunu göstermiştir.

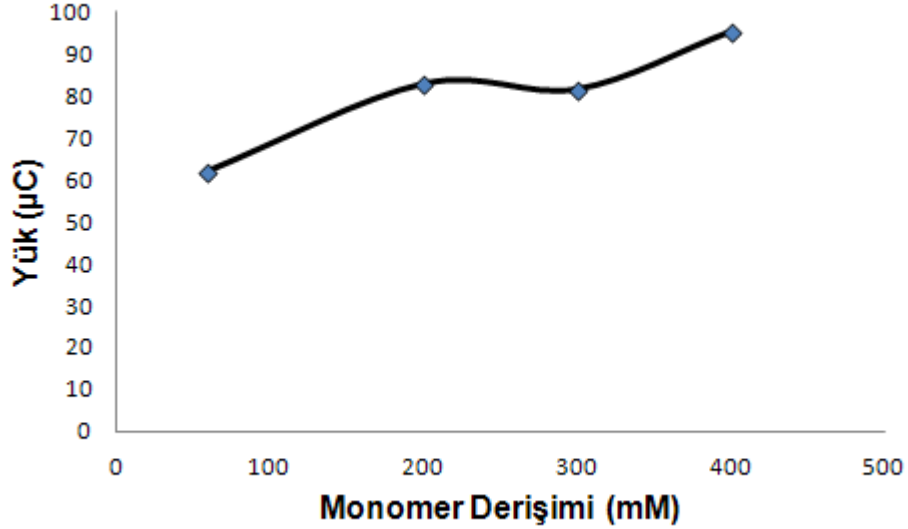


**Şekil 4.24.** (a) Tarama hızına karşı pik akımı ve (b) tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafikleri

#### 4.8. Derişim Çalışması

Belirlenen koşullarda dönüşümlü voltametri ile hazırlanan MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun farklı asit ( $\text{HClO}_4$ ) ve monomer (Tiyofen) derişimlerinde elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma için, ilk olarak asit derişimi

sabit tutulup (0.1 M) monomer derişimi değiştirilerek, monomer derişimine karşı okunan yük değerlerinden grafik elde edilmiş, daha sonra ise, monomer derişimi sabit tutulup (59 mM) asit derişimi değiştirilerek elde edilen sonuçlara bakılmıştır. Şekil 4.25’de 59, 200, 300 ve 400 mM tiyofen derişimleri ile 0.1 M HClO<sub>4</sub> karışımında DKE’a karşı elektropolimerizasyonu gerçekleştirilen MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun 0.4 ile 1.2 V aralığındaki yükseltgenme bölgesi arasında toplanan yük miktarları okunmuş ve monomer derişimine karşı yük grafiği çizilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi, monomer derişiminin artmasıyla elektropolimerleşme artacağından dolayı yük ilk olarak artmaya başlamış, belli bir aralıkta yaklaşık olarak sabitlenmiş ve tekrar artışa geçmiştir. 400 mM’lık tiyofen derişiminde ise artık tiyofen için uygulanabilecek maksimum doygunluğa ulaşılmış ve daha yüksek monomer derişimi kullanılmamıştır.



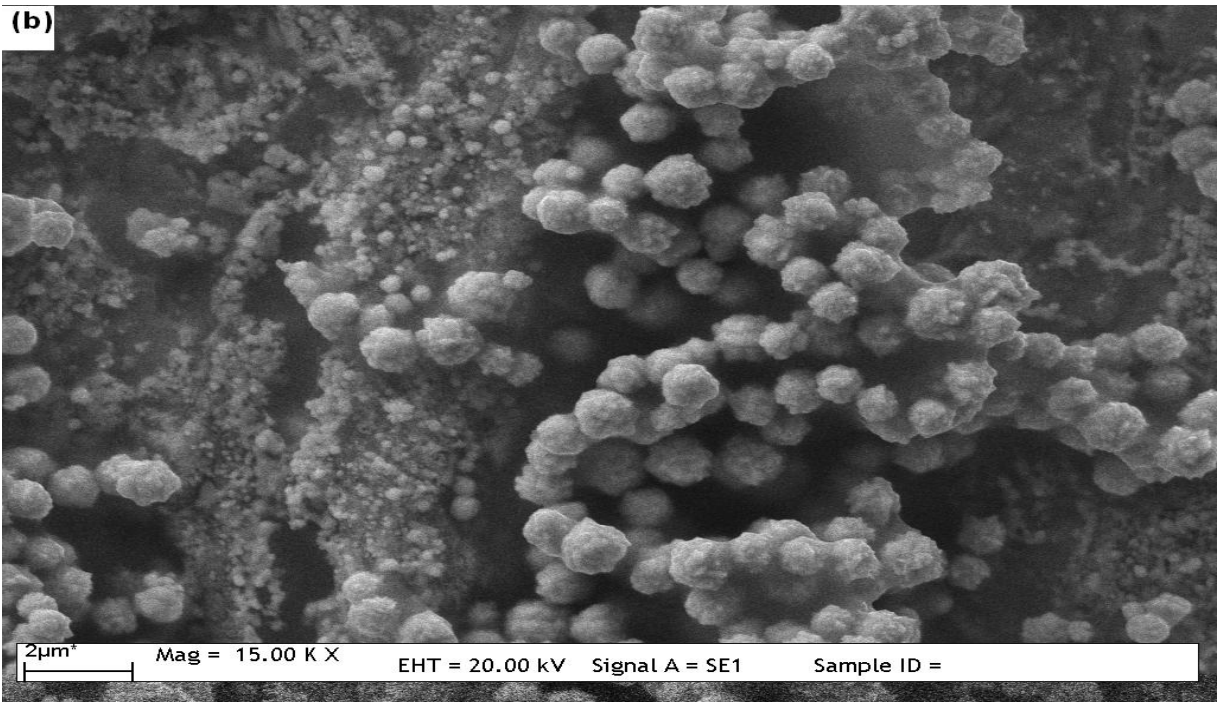
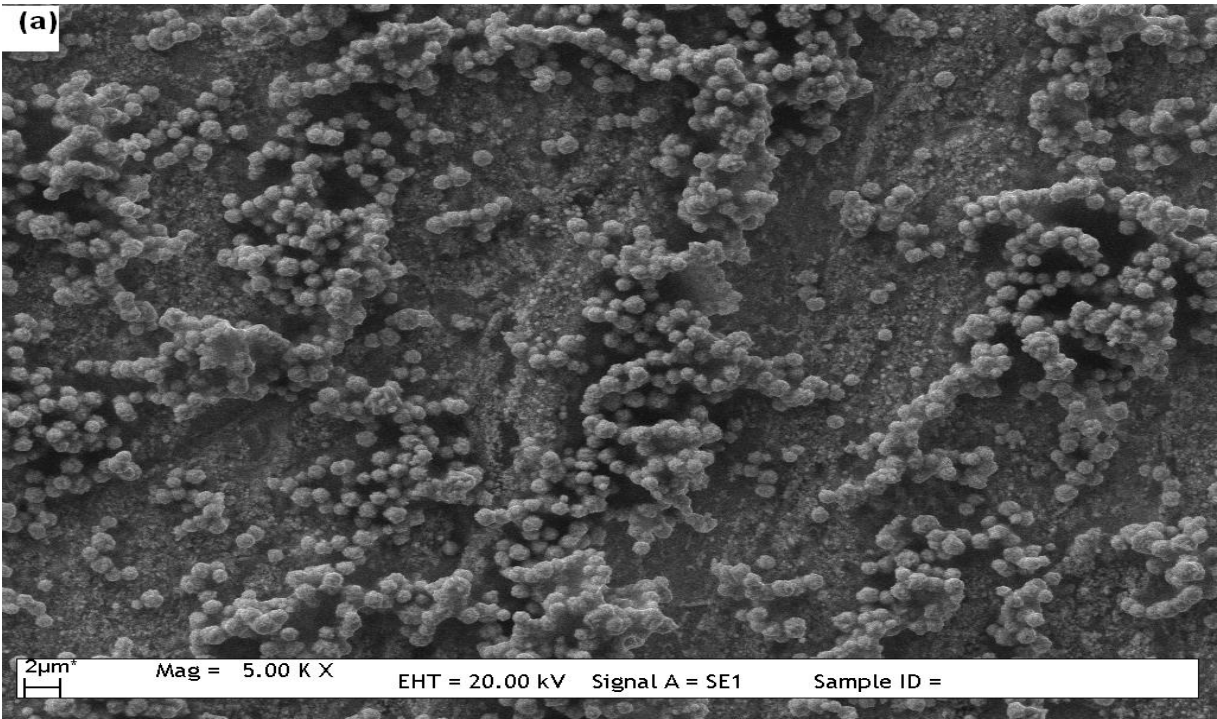
**Şekil 4.25.** Monomer derişimine karşı yük grafiği

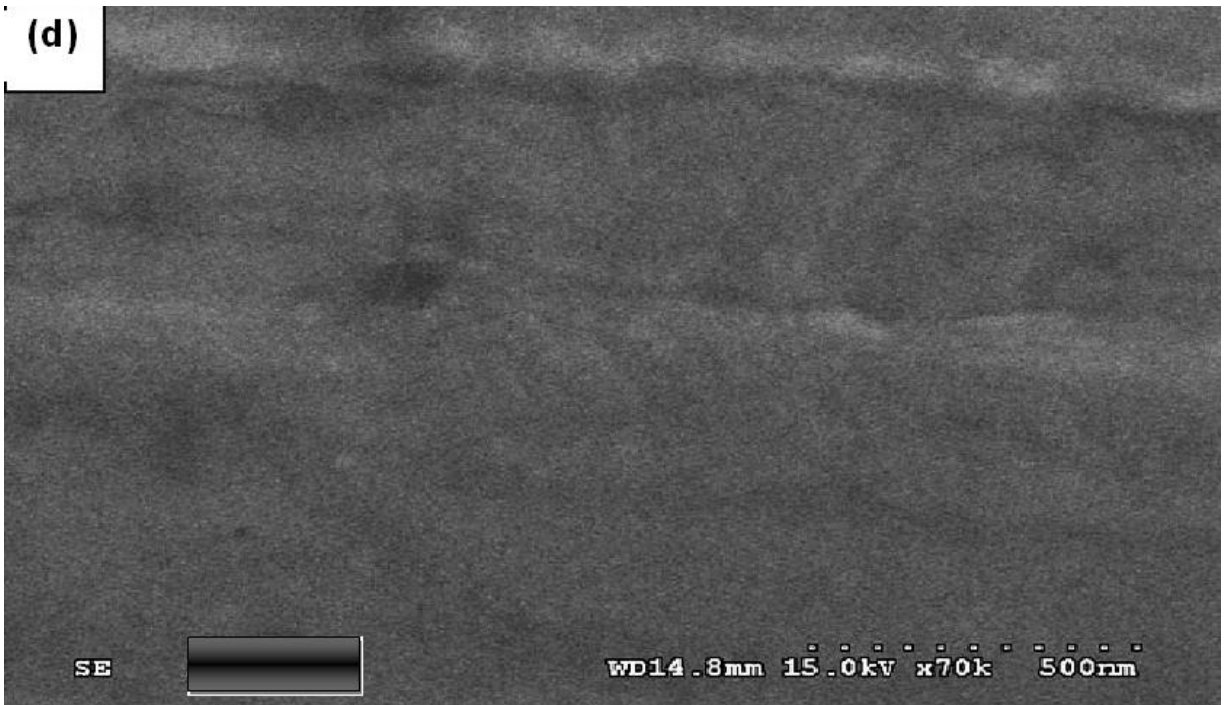
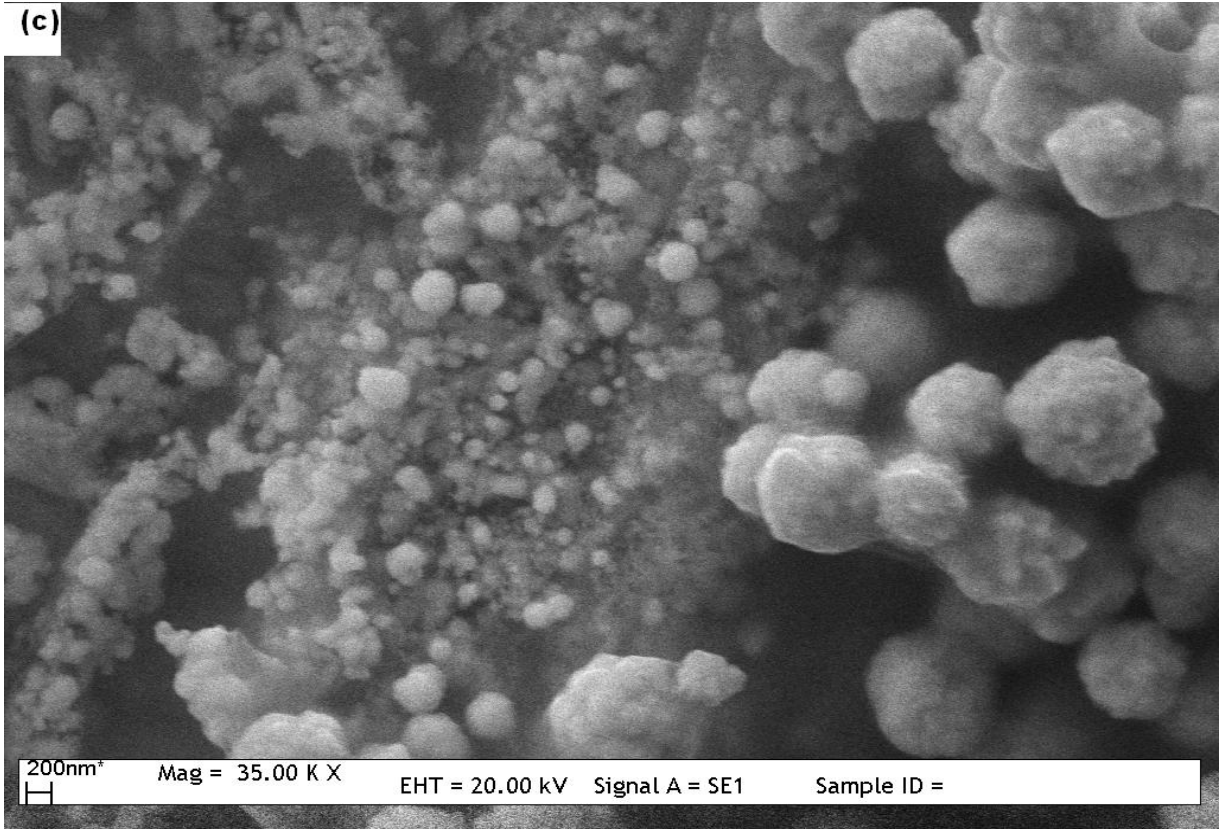
Aynı zamanda, 0.1, 0.5 ve 1 M HClO<sub>4</sub> derişimleri ile 59 mM tiyofen karışımında DKE’a karşı elektropolimerizasyonu gerçekleştirilen MUA ve AuNP modifiye Au elektrodun davranışlarına bakılmıştır. 0.1 M’lık HClO<sub>4</sub> derişiminden sonra monomerin çözünürlüğünün artmasıyla elektropolimerleşme de artmıştır. Daha düşük asit

derişimlerinde ise monomerin çözümememesine bağlı olarak elektropolimerizasyon gerçekteşmemiştir.

#### **4.9. MUA ve AuNP Modifiye Au Levha Elektrot Üzerine PT Elektropolimerizasyonunun Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile Karakterizasyonu**

Au elektrot üzerine elektropolimerizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra karakterizasyon için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) kullanılmıştır. SEM çalışmasında çalışma elektrodu olarak Au levha elektrodu kullanılmış ve Au elektrot dönüşümlü voltametri ile MUA + AuNP + PT kaplanmıştır. Hazırlanan elektrot N<sub>2</sub> gazıyla kurutulmuştur. Şekil 4.26 (a), (b) ve (c)'de 15 dakika MUA ve 90 döngü AuNP kaplandıktan sonra dönüşümlü voltametri ile PT kaplanmış Au elektrodun ve (d)'de boş Au plakanın SEM görüntüleri gösterilmektedir. Boş Au elektrotla karşılaştırıldığında yüzeyde oluşan 200 nm'de gözlenen ve daha da küçük partikülleri ayırt edilebilen nanoyapılar ve daha büyük mikro seviyesinde gözlenen tiyofen polimerleri elde edilmiştir. Böylece MUA ve AuNP modifiye elektrodun sulu ortamdaki tiyofen elektropolimerizasyonu homojen olarak tüm Au yüzeyde gerçekteşirilmiştir.

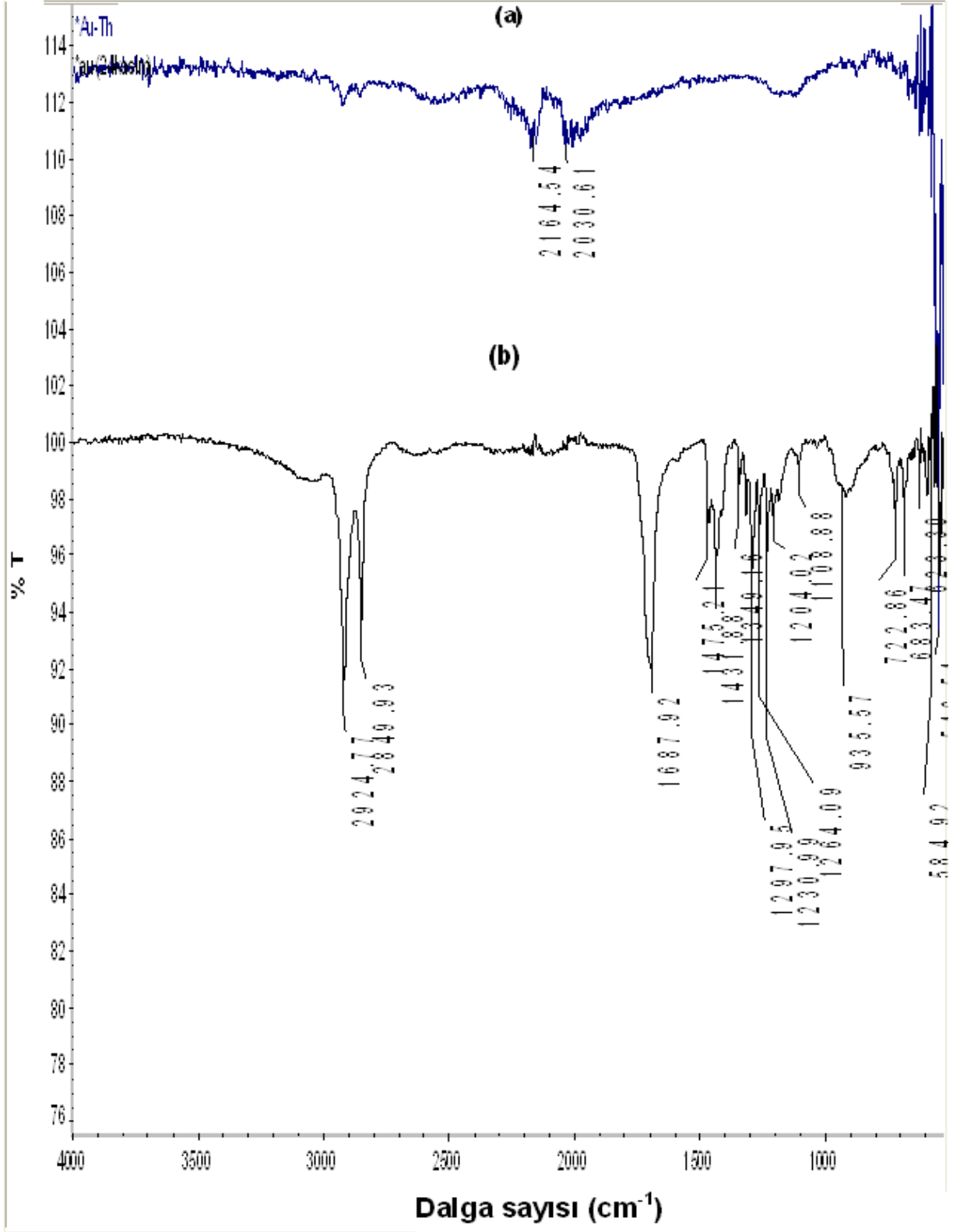




**Şekil 4.26.** MUA + AuNP + PT kaplanmış Au plakanın (a) 5 K, (b) 15 K, (c) 35 K'daki ve (d) boş Au plakanın SEM görüntüleri

#### 4.10. MUA ve AuNP Modifiye Au Levha Elektrot Üzerine PT Elektropolimerizasyonunun Zayıflatılmış Toplam Yansıma (ATR) ile Karakterizasyonu

Au elektrot üzerine elektropolimerizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra bir diğer karakterizasyon için Zayıflatılmış Toplam Yansıma (ATR) kullanılmıştır. ATR çalışmasında çalışma elektrodu olarak Au levha elektrodu kullanılmış ve Au elektrot dönüşümlü voltametri ile MUA + AuNP + PT ve karşılaştırma için ayrıca MUA + AuNP kaplanmıştır. Hazırlanan elektrotlar N<sub>2</sub> gazıyla kurutulmuştur. Şekil 4.27’de MUA ve AuNP kaplandıktan sonra dönüşümlü voltametri ile PT kaplanmış Au levha elektrodun ve tek başına MUA ve AuNP kaplanmış Au levha elektrodun ATR spektrumları gösterilmektedir. Siyah pik Au levha elektrot üzerine MUA + AuNP + PT kaplaması ve mavi pik ise MUA + AuNP kaplamasıdır. Bu spektrumda gözlenen bir karboksilik asit olan MUA’nın 1687 cm<sup>-1</sup>’deki absorpsiyon piki karbonil gruplarına, 1431 cm<sup>-1</sup>’deki O-H gruplarının eğilimine, 1230, 1264 ve 1297 cm<sup>-1</sup>’deki C-O gruplarının gerilimine aittir. C-H gerilimlerinin tipik absorpsiyon piki 2849 ve 2924 cm<sup>-1</sup>’de gözlenmiştir. Tiyofen kaplı spektrumda, sadece MUA ve AuNP kaplı spektrumdaki piklerin kaybolması ve tiyofene ait piklerin dışında pik gözlenememesi polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Tiyofen halkasına ait iki belirgin C=C ve C-C piki 2030 ve 2164 cm<sup>-1</sup>’de ortaya çıkmış, MUA ve AuNP’ye ait belirgin pikler ise tiyofenin altın nanopartikülle etkileşmesinden dolayı azalmıştır. PT filminin çok ince olarak elde edilmesinden dolayı, tiyofenin belirgin ATR piklerine rastlanamamıştır.



**şekil 4.27. (a) MUA + AuNP + PT ve (b) MUA + AuNP kaplanmış Au elektrodun ATR görüntüleri**

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada SAM ve AuNP kullanarak modifiye elektrotlar hazırlanmış ve hazırlanan bu elektrotlarla tiyofenin elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Au elektrotlar 11-merkaptoundekanoik asit (MUA) çözeltisinde bekletilerek SAM oluşumu sağlanmış, önce yüzey üzerinde altın nanopartikül (AuNP) kaplanmış ve daha sonra elde edilen modifiye elektrotla PT filmi oluşturulmaya çalışılmıştır. Elde edilen yüzeylerin elektrokimyasal davranışı  $Fe^{2+}$  ve  $HClO_4$  çözeltilerinde incelenmiştir. Hazırlanan bu modifiye elektrot, tiyofenin elektropolimerizasyonu için kullanılmıştır. Daha sonra ise elektrodun karakterizasyonu SEM ve ATR yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

- MUA kaplanmış Au elektrodun 0.1 M  $Fe^{2+}$  çözeltisindeki elektrokimyasal davranışına bakıldığında, yüzeyin yalıtkanlaşarak S-şeklindeki kısmi mikroelektrot davranışı elde edildiği görülmüştür.
- MUA ve AuNP kaplanmış Au elektrodun 0.1 M  $Fe^{2+}$  çözeltisindeki elektrokimyasal davranışına bakıldığında, yüzeyin iletkenliği tekrar artarak tiyofenin yerleşebileceği boşluklar elde edilmiş ve yeniden makroelektrot davranışına ulaşılmıştır.
- Dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyelde elektroliz yöntemleri ile MUA ve AuNP kaplanmış Au elektrodun sulu ortamdaki tiyofen elektropolimerizasyonu karakterize edilebilecek şekilde gerçekleştirilmiş, dönüşümlü voltametri ile elektropolimerizasyonun sabit potansiyelde elektroliz ile elde edilene göre daha üstün olduğu sonucuna varılmıştır.
- Monomer ve asit derişiminin elektropolimerizasyondaki etkisi, MUA ve AuNP kaplanmış Au elektrodun farklı tiyofen ve  $HClO_4$  derişimlerindeki kaplamalarına bakılarak, tiyofenin uygulanabildiği maksimum monomer doygunluğuna ve tiyofenin çözünebildiği maksimum asit çözünürlüğüne ulaşan tiyofen monomerinin en iyi elektropolimerizasyona olanak sağlamasıyla görülmüştür .

- Tarama hızı çalışmasında elektropolimerizasyon için kullanılan her iki yöntemde de modifiye elektrot davranışında olduğu gibi pik akımlarının, tarama hızının kareköküyle doğrusal olarak değiştiği görülmüştür. Bu doğrusallık ile MUA ve AuNP modifiye elektrodun difüzyon kontrollü tersinir bir elektropolimerizasyon gerçeklemesine olanak sağlayarak PT filmi oluşturduğu sonucuna ulaşılmıştır.

## 6. KAYNAKLAR

- Abaci S., Yildiz A., 2004, Electropolymerization of thiophene and 3-methylthiophene on PbO<sub>2</sub> electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 569, 161-168
- Abdou M., 1993, Oxidation of  $\pi$ -conjugated polymers with gold trichloride: enhanced stability of the electronically conducting state and electroless deposition of Au<sub>0</sub>, *Synthetic Metals*, 60, 2, 93
- Abidian M. R., Kim D. H., Martin D. C., 2006, Conducting-polymer nanotubes for controlled drug release, *Adv Mater*, 18, 4, 405-9
- Adams D. M., Brus L., Chidsey C. E. D., Creager S., Creutz C., Kagan C. R., Kamat P. V., Lieberman M., Lindsay S., Marcus R. A., Metzger R. M., Michel-Beyerle M. E., Miller J. R., Newton M. D., Rolison D. R., Sankey O., Schanze K. S., Yardley J., Zhu X., 2003, Charge transfer on the nanoscale: Current status, *J. Phys. Chem. B*, 107, 6668-6697
- Agui L., Manso J., Yanez-Sedeno P., Pingarron J. M., 2006, Amperometric biosensor for hypoxanthine based on immobilized xanthine oxidase on nanocrystal gold-carbon paste electrodes, *Sens. Actuat. B*, 113, 272-280
- Ahn H. S., Cuong P. D., Park S., Kim Y. W., Lim J. C., 2003, Effect of molecular structure of self-assembled monolayers on their tribological behaviors in nano- and microscales, *Wear*, 255, 819-825
- Ain C. D., Troughton E. B., Tao Y. T., Evall J., Whitesides G. M., Nuzzo R. G., 1988, Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold, *Journal of the American Chemical Society*, 111, 1, 321-335

- Aizenberg J., 2000, Patterned Crystallisation on Self-Assembled Monolayers with Integrated Regions of Disorder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 21, 3963-3968
- Alanyalıoğlu M., 2006, S, Se ve Te'ün Potansiyel Altı Depozisyonu ve PbS, PbSe ve PbTe'ün Yeni Bir Elektrodepozisyon Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Aldridge S., 2004, Biosensors offer advantages for screening, *Genet. Eng. News*, 24, 25
- Angelopoulos M., Shaw J. M., Lecorre M. A, Tissier M., 1991, Conducting polyaniline: removable SEM discharge layer, *Microelectron. Eng.*, 13, 515-518
- Arnold M. A., Meyerhoff M. E., 1984, Ion-selective electrodes, *Anal. Chem.*, 56, 20R-48R
- Arslan Udum Y., Pekmez K., Yıldız A., 2005, Electrochemical Preparation of A Soluble Conducting Aniline-Thiophene Copolymer, *European Polymer Journal*, 41, 1136-1142
- Bain C. D., Evall J., Whitesides G. M., 1989, Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold: Variation in the head group, tail group, and solvent, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7155-7164
- Bain C. D., Whitesides G. M., 1988, Molecular-Level Control over Surface Order in Self-Assembled Monolayer Films of Thiols on Gold, *Science (Washington, D.C.)*, 240, 62-63
- Barsch U., Beck F., 1993, Electrodeposition of polythiophene from bithiophene onto iron, *Synthetic Metals*, 55, 2-3, 1638-1643

- Bartus J., 1991, Electrically conducting thiophene polymers, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A28, 9, 917–924
- Bèra-Abèrem M., Ho H. A., Leclerc M., 2004, Functional Polythiophenes As Optical Chemo- and Biosensors, *Tetrahedron*, 60, 11169-11173
- Biebuyck H. A., Bain C. D., Whitesides G. M., 1994, Comparison of Organic Monolayers on Polycrystalline Gold Spontaneously Assembled from Solutions Containing Dialkyl Disulfides or Alkanethiols, *Langmuir*, 10, 1825-1831
- Birenbaum N. S., Lai B. T., Chen C. S., Reich D. H., Meyer G. J., 2003, Selective noncovalent adsorption of protein to bifunctionalized metallic nanowire surfaces, *Langmuir*, 19, 9580-9582
- Bredas J. L., Street G. B., 1985, Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers, *Acc. Chem. Res.*, 18, 309-315
- Brust M., Fink J., Bethell D., Schiffrin D. J., Kiely C. J., 1995, Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1655
- Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D. J., Whyman R., 1994, Synthesis of Thiol Derivatized Gold Nanoparticles in a Two Phase Liquid/Liquid System, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 801
- Burleigh T. D., Gu Y., Donahey G., Vida M., Waldeck D. H., 2001, Tarnish Protection of Silver using a Hexadecanethiol Self-Assembled Monolayer and Descriptions of Accelerated Tarnish Tests, *Corrosion*, 57, 12, 1066-1074

- Carvalho A., Geissler M., Schmid H., Michel B., Delamarche E., 2002, Self-Assembled Monolayers of Eicosanethiol on Palladium and Their Use in Microcontact Printing, *Langmuir*, 18, 6, 2406-2412
- Castañeda M. T., Alegret S., Merkoçi A., 2007, Electrochemical Sensing of DNA Using Gold Nanoparticles, *Electroanalysis*, 19, 7-8, 743-753
- Chandrasekhar P., 1999, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach*, Springer, p. 35
- Chen J. W., Wang C., Too C. O., Wallace G. G., 2006, Lithium–Polymer battery based on polybithiophene as cathode material, *Journal of Power Sources*, 159, 708-711
- Cheng W., Dong S., Wang E., 2002, Colloid chemical approach to nanoelectrode ensembles with highly controllable active area fraction, *Anal. Chem.*, 74, 15, 3599-3604
- Cheng W., Dong S., Wang E., 2002, Gold Nanoparticles as Fine Tuners of Electrochemical Properties of the Electrode/Solution Interface, *Langmuir*, 18, 9947-9952
- Cheng W., Dong S., Wang E., 2003, Site-Selective Self-assembly of MPA-Bridged CuHCF Multilayers on APTMS-Supported Gold Colloid Electrodes, *Chem. Mater.*, 15, 13, 2495-2501
- Clark L. C., Lyons I. R., 1962, Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery, *Ann. NY Acad. Sci.*, 102, 29

- Colorado R. Jr., Lee T. R., 2003, Wettabilities of self-assembled monolayers on gold generated from progressively fluorinated alkanethiols, *Langmuir*, 19, 8, 3288-3296
- Dai L., Soundarrajan P., Kim T., 2002, Sensors and sensor arrays based on conjugated polymers and carbon nanotubes, *Pure Appl Chem*, 74, 9, 1753-72
- Daniel M. C., Astruc D., 2004, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chem. Rev.*, 104, 1, 293-346
- Deng Z., Smyl W. H., White H. S., 1989, Stabilization of Metal-Metal Oxide Surfaces Using Electroactive Polymer Films, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 8, 2152-2158
- Di Benedetto S. A., Facchetti A., Ratner M. A., Marks T. J., 2009, Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications, *Adv. Mater.*, 21, 1407–1433
- Diaz A. F., Crowley J., Bargon J., Gardini G. P., Torrance J. B., 1981, Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers, *J. Electroanal. Chem.*, 121, 355-361
- Dubois L. H., Nuzzo R. G., 1992, Synthesis, structure, and properties of model organic-surfaces, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 43, 437
- Erdik E., Sarıkaya Y., 2002, *Temel Üniversite Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 15.Baskı, s. 643
- Erdoğan İ. Y., 2009, İkili ve Üçlü Bileşik Yarıiletken Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ve (BixSb1x)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanofilmlerinin Upd Temeline Dayanan Elektrokimyasal Bir

Yöntemle Atomik Seviye Kontrollü ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, A.Ü.  
Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum

Estroff L. A., Kriebel J. K., Nuzzo R. G., 2005, Whitesides G. M., Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chem. Rev.*, 105, 4, 1103–1170

Feldheim D. L., Colby A. F. Jr. (Eds.), 2002, *Metal Nanoparticles-Synthesis, Characterization and Applications [M]*, Marcel Dekker, New York

Feldheim D. L., Keating C. D., 1998, Self-assembly of single electron transistors and related devices, *Chem. Soc. Rev.*, 27, 1-12

Fenter P., Eisenberger P., Li J., Camillone N. III, Bernasek S., Scoles G., Ramanarayanan T. A., Liang K. S., 1991, The Structure of CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>SH Self-Assembled on the Ag(111) Surface: An Incommensurate Monolayer, *Langmuir*, 7, 2013

Ferraris J. P., Eissa M. M., Brotherston I. D., Loveday D. C., Moxey A. A., 1998, Preparation and electrochemical evaluation of poly (3-phenylthiophene) derivatives: potential materials for electrochemical capacitors, *J. Electroanal Chem.*, 459, 1, 57-69

Frens G., 1973, Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions, *Nature Phys. Sci.*, 241, 20-22

Garnier F., 1998, Field-Effect Transistors Based on Conjugated Materials. In *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Eds: Müllen K., Wegner G.), Wiley-VCH, Weinheim

- Geetha S., Rao C. R. K., Vijayan M., Trivedi D. C., 2006, Biosensing and drug delivery by polypyrrole, *Anal Chim Acta*, 568, 1-2, 119-25
- Harrison M. G., Friend R. H., 1998, Optical Applications. In *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Eds: Müllen K., Wegner G.), Wiley-VCH, Weinheim
- Heeger A. J., 2001, Nobel lecture: semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, *Rev Mod Phys*, 73, 3, 681–700
- Heuer H. W., Wehrmann R., Kirchmeyer S., 2000, Electrochromic Window Based on Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrene sulfonate), *Advanced Functional Materials*, 12, 2, 89
- Hitt E., 2004, Label-free methods are not problem free, *Drug Discov. Devel.*, 7, 9, 34–42
- Ho P. K. H., Kim J. S., Burroughes J. H., Becker H., Sam F. Y. L., Brown T. M., 2000, Molecular-scale interface engineering for polymer light-emitting diodes, *Nature*, 404, 6777, 481–4
- Houston J. E., Kim H. I., 2002, Adhesion friction and mechanical properties of functionalized alkanethiol self-assembled monolayers, *Acc. Chem. Res.*, 35, 547-553
- Huynh B. H., Fogarty B. A., Lunte S. M., Martin R. S., in press, On-line coupling of microdialysis sampling with microchip-based capillary electrophoresis, *Anal. Chem*
- Jennings G. K., Yong T. H., Munro J. C., Laibinis P. E., 2003, Structural effects on the barrier properties of self-assembled monolayers formed from long-chain

- omega-alkoxy-n-alkanethiols on copper, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 10, 2950-2957
- Jinbo H., Hongjun Z., Fen W., Yun L., Xue G., 2003, SERS study of the high quality conducting polythiophene film, *Vibrational Spectroscopy*, 31, 2, 265-269
- Katz E., Willner I., 2004, Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems: Synthesis, properties and applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 6042-6108
- Khan M. A., Armes S. P., 2000, Conducting polymer-coated latex particles, *Adv Mater*, 12, 9, 671-4
- Kohli P., Harrell C. C., Cao Z., Gasparac R., Tan W., Martin C. R., 2004, DNA-functionalized nanotube membranes with single-base mismatch selectivity, *Science*, 305, 5686, 984-986
- Kovacic P., McFarland K. N., 1979, Polymerization of Aromatic Nuclei. XIX. Polymerization of Thiophene by Aluminum Chloride, *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.*, 17, 1963-1976
- Kovtyukhova N. I., Mallouk T. E., 2002, Nanowires as building blocks for self-assembling logic and memory circuits, *Chem. Eur. J.*, 8, 19, 4354-4363
- Kumar D., Sharma R. C., 1998, Advances in conductive polymers, *Eur. Polym. J.*, 34, 8, 1053-1060
- Laibinis P. E., Whitesides G. M., Allara D. L., Tao Y. T., Parikh A. N., Nuzzo R. G., 1991, Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 19, 7152-7167

- Laibinis P. E., Whitesides G. M., 1992, .omega.-Terminated alkanethiolate monolayers on surfaces of copper, silver, and gold have similar wettabilities, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 6, 1990-1995
- Leggett G. J., 2003, Friction Force Microscopy of Self-assembled Monolayers: Probing Molecular Organisation at the Nanometre Scale, *Anal. Chim. Acta*, 479, 17-38
- Li Z., Chang S. C., Williams R. S., 2003, Self-assembly of alkanethiol molecules onto platinum and platinum oxide surfaces, *Langmuir*, 19, 6744-6749
- Liu Y. C., Yu C. C., Yang K. H., 2006, Active catalysts of electrochemically prepared gold nanoparticles for the decomposition of aldehyde in alcohol solutions, *Electrochem. Commun.*, 8, 1163–1167
- Loponen, M., Taka T., Laakso J., Vakiparta K., Suuronen K., Valkeinen P., Osterholm J., 1991, Doping and dedoping processes in poly (3-alkylthiophenes), *Synthetic Metals*, 41, 479
- Love J. C., Wolfe D. B., Haasch R., Chabinyc M. L., Paul K. E., Whitesides G. M., Nuzzo R. G., 2003, Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Palladium, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 2597-2609
- Lu L. P., Wang S. Q., Lin X. Q., 2004, Fabrication of layer-by-layer deposited multilayer films containing DNA and gold nanoparticle for norepinephrine biosensor, *Anal. Chim. Acta*, 519, 161–166
- Martina V., Ionescu K., Pigani L., Terzi F., Ulrici A., Zanardi C., Seeber R., 2007, Development of an electronic tongue based on a PEDOT-modified voltammetric sensor, *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 2101-2110

- Mastragostino M., Soddu L., 1990, Electrochemical characterization of "n" doped polyheterocyclic conducting polymers—I. Polybithiophene, *Electrochimica Acta*, 35, 2, 463
- McCullough R. D., 1998, The Chemistry of Conducting Polythiophenes, *Advanced Materials*, 10, 2, 93
- McCullough R. D., Tristram-Nagle S., Williams S. P., Lowe R. D., Jayaraman M., 1993, Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers, *Journal of the American Chemical Society*, 115, 11, 4910
- McQuade. D. T., Pullen A. E., Swager T. M., 2000, Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors, *Chemical Reviews*, 100, 7, 2537
- Mrksich M., 2002, What can surface chemistry do for cell biology, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 6, 794-797
- Murray R. W., Bard A. J. (Ed.), 1984, *Electroanalytical Chemistry*, vol. 13, Marcel Dekker, New York, p. 191
- Muskal N., Turyan I., Mandler D., 1996, Self-assembled monolayers on mercury surfaces, *J. Electroanal. Chem.*, 409, 1-2, 131-136
- Nakano M., Ishida T., Numata T., Ando Y., Sasaki S., 2003, Alkyl Chain Length Effect on Tribological Behavior of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 42, 4734-4738
- Nalwa H. S., 2001, *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices*, Academic Press, 322-324

- Natta G., Mazzanti G., Corradini P., 1958, Polimerizzazione stereospesifica dell'acetilene, Atti. Acad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Tend., 25, 3-12
- Nguyen P. T., Rammelt U., Plieth W., Richter S., Plötner M., Fischer, W. J., Kiriya N., Kamloth K. P., Adler H. J., 2005, Experiments With Organic Field Effect Transistors Based On Polythiophene Oligomers, *Electrochimica Acta*, 50, 1757- 1763
- Nicholson R. S., Shain I., 1964, Theory of Stationary Electrode Polarography Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems, *Anal. Chem*, 36, 706-723
- Nuzzo R. G., Allara D. L., 1983, Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces, *Journal of the American Chemical Society*, 105, 13, 4481–4483
- Ocampo C., Armelin E., Liesa F., Alemán C., Ramis X., Iribarren J. I., 2005, Application of a polythiophene derivative as anticorrosive additive for paints, *Progress in Organic Coatings*, 53, 3, 217-224
- Ostuni E., Yan L., Whitesides G. M., 1999, The interaction of proteins and cells with self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold and silver, *Colloids Surf., B Biointerfaces*, 15, 3-30
- Otero T. F., Santamaria C., Angulo E., Rodriguez J., 1993, Electrogenation of thick polythiophene films on stainless steel, *Synth. Met.*, 55, 1574-1579
- Ouyang Z., Wu G., Song Y., Li H., Plass W. R., Cooks R. G., 2004, Rectilinear ion trap: concepts, calculations, and analytical performance of a new mass analyzer, *Anal. Chem.*, 76, 4595–4605

- Petit C., Lixon P., Pileni M. P., 1993, In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles, *J. Phys. Chem. B*, 97, 12974-12983
- Petrenko V. F., Peng S., 2003, Reduction of ice adhesion to metal by using self-assembling monolayers (SAMs), *Can. J. Phys.*, 81, 387-393
- Pohanka M., Jun D., Kuca K., 2007, Mycotoxin assay using biosensor technology: a review, *Drug Chem. Toxicol.*, 30, 3, 253-61
- Pohanka M., Skladal P., Kroca M., 2007, Biosensors for biological warfare agent detection, *Def. Sci. J.*, 57, 3, 185-93
- Poirier G. E., Pylant E. D., 1996, The self-assembly mechanism of alkanethiols on Au(111), *Science (Washington, D.C.)*, 272, 1145-1148
- Pokhodenko V. D., Guba N. F., Gajduk O. A., Shakhnin D. B., 1993, Synthesis and Properties of A New Conducting Polymer Based on 3-methyl-4-phenylthiophene, *Synthetic Metals*, 60, 77-79
- Porter M. D., Bright T. B., Allara D. L., Chidsey C. E. D., 1987, Spontaneously organized molecular assemblies. IV. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3559-3569
- Pumera M., S´anchez S., Ichinose I., Tang J., 2007, Electrochemical nanobiosensors, *Sens. Actuators B Chem.*, 123, 1195-1205
- Qian L., Tian F., Xiao X., 2003, Tribological properties of self-assembled monolayers and their substrates under various humid environments, *Tribol. Lett.*, 15, 169-176

- Raj C. R., Okajima T., Ohsaka T., 2003, Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine, *J. Electroanal. Chem.*, 543, 127–133
- Rashid M. H., Bhattacharjee R. R., Kotal A., Mandal T. K., 2006, Synthesis of spongy gold nanocrystals with pronounced catalytic activities, *Langmuir*, 22, 7141-7149
- Reddinger J. L., Reynolds J. R., 1999, Molecular Engineering of p-Conjugated Polymers, *Adv. Polym. Sci.*, 145, 57–122
- Ren S., Barkey D., 1992, Electrochemically Prepared Poly(3-methyl thiophene) Films for Passivation of 430 Stainless Steel, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1021
- Roman L. S., Andersson M. R., Yohannes T., Inganas O., 1997, Photodiode performance and nanostructure of polythiophene/C<sub>60</sub> blends, *Adv. Mater.*, 9, 15, 1164-1168
- Roncali J., 1992, Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications, *Chemical Reviews*, 92, 4, 711
- Roncali J., 1997, Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear  $\pi$ -Conjugated Systems, *Chemical Reviews*, 97, 1, 173
- Rudge A., Raistrick I., Gottesfeld S., Ferraris J. P., 1994, A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, 39, 2, 273
- Ryu K. S., Lee Y., Han K. S., Kim M. G., 2004, The Electrochemical Performance of Polythiophene Synthesized By Chemical Method As The Polymer Battery Electrode, *Materials Chemistry and Physics*, 84, 380-384

- Salomon A., Cahen D., Lindsay S., Tomfohr J., Engelkes V. B., Frisbie C. D., 2003, Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules, *Adv. Mater.*, 15, 1881-1890
- Sankaran B., Reynolds J. R., 1997, High-contrast electrochromic polymers from alkyl-derivatized poly(3,4-ethylenedioxythiophenes), *Macromolecules*, 30, 9, 2582–8
- Schmid G., 1992, Large clusters and colloids, *Chem. Rev.*, 92, 1709
- Schmid G., Bäumle M., Geerkens M., Heim I., Osemann C., Sawitowski T., 1999, Current and future applications of nanoclusters, *Chem. Soc. Rev.*, 28, 179-185
- Schmid G., Chi L. F., 1998, Metal clusters and colloids, *Adv. Mater.*, 10, 515
- Schmid G., Klabunde K. J. (Ed.), 2001, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley, New York
- Schopf G., Koßmehl G., 1997, Polythiophenes – Electrically Conductive Polymers, *Adv. Polym. Sci.*, 129, 1–166
- Schreiber F., 2000, Structure and growth of self-assembling monolayers, *Progress in Surface Science*, 65, 5–8, 151–257
- Seanor D. A., 1982, *Polymer Science*, Ch.17: Electrical Properties of Polymers, North-Holland Publishing Company, Amsterdam
- Shacklette L. W., Toth J. E., Murthy N. S., Baughman R. H., 1985, Polyacetylene and polyphenylene as anode materials for nonaqueous secondary batteries, *J Electrochem Soc*, 132, 7, 1529–35

- Shipway A. N., Katz E., Willner I., 2000, Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications, *Chem. Phys. Chem.*, 1, 18-52
- Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J., 1977, Synthesis Of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives Of Polyacetylene, (Ch)X, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578
- Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., Çeviri: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., 1998, *Elektroanalitik Kimya, Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 563-673
- Skotheim T. A., Elsenbaumer R., Reynolds (Eds.) J., 1998, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York
- Street G. B., Clarke T. C., 1981, Conductive polymers: a review of recent work, *IBM J. Res. Dev.*, 25, 51-57
- Sung I. H., Yang J. C., Kim D. E., Shin B. S., 2003, Micro/nano-tribological characteristics of self-assembled monolayer and its application in nano-structure fabrication, *Wear*, 255, 808-818
- Suslick K. S., Fang M., Hyeon T., 1996, Sonochemical synthesis of iron colloids, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11960-11961
- Szkurlat A., Palys B., Mieczkowski J., Skompska M., 2003, Electrosynthesis and spectro-electrochemical characterization of poly(3,4-dimethoxythiophene), poly(3,4-dipropyloxythiophene) and poly(3,4-dioctyloxythiophene) film, *Electrochim. Acta*, 48, 3665-3676

- Tallman D. E., Spinks G., Dominis A., Wallace G. G., 2002, Electroactive conducting polymers for corrosion control part 1. General introduction and a review of nonferrous metals, *J Solid State Electrochem*, 6, 2, 73-84
- Tiani D. J., Pemberton J. E., 2003, Emersion of 11-Mercapto-1-Undecanol-Modified Ag Substrates from Aqueous and Non-Aqueous Solvents: The Effect of Emersion Velocity on the Emerged Solvent Layer Thickness, *Langmuir*, 19, 6422-6429
- Turner A. P., Karube I., Wilson G., 1986, *Biosensors: fundamentals and applications*, Oxford Science Publications, Oxford
- Ulman A., 1991, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, New York
- Ullman A., 1996, Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chem. Rev.*, 96, 1533-1554
- Urbach A. R., Love J. C., Prentiss M. G., Whitesides G. M., 2003, Sub-100 nm confinement of magnetic nanoparticles using localized magnetic field gradients, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 42, 12704-12705
- Vos J. G., Forster R. J., Keyes T. E., 2003, *Interfacial Supramolecular Assemblies*, Wiley., pp. 88–94
- Walczak M. M., Chung C., Stole S. M., Widrig C. A., Porter M. D., 1991, Structure and interfacial properties of spontaneously adsorbed *n*-alkanethiolate monolayers on evaporated silver surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2370-2378

- Wallace G. G., Spinks G. M., Kane-Maguire L. A. P., Teasdale P. R., 2003, Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems, 2nd edn, CRC, London, pp. 8-10
- Wallace G. G., Too C. O., Officer D. L., Dastoor P. C., 2005, Photoelectrochemical cells based on inherently conducting polymers, MRS Bull, 30, 1, 46–9
- Wang J., 1999, Amperometric biosensors for clinical and therapeutic drug monitoring: a review, J. Pharm. Biomed. Anal., 19, 53–74
- Wang J., 2000, Analytical Electrochemistry, 2nd ed., John Wiley and Sons: New York
- Wang J., 2003, Nanoparticle-based electrochemical DNA detection, Anal. Chim. Acta, 500, 1-2, 247-257
- Wang J., 2005, Nanomaterial-based electrochemical biosensors, Analyst, 130, 421-426
- Wang J., Neoh K. G., Kang E. T., 2004, Comparative Study of Chemically Synthesized and Plasma Polymerized Pyrrole and Thiophene Thin Films, Thin Solid Films, 446, 205-217
- Wang L., Wang E., 2004, A novel hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase immobilized on colloidal Au modified ITO electrode, Electrochem. Commun., 6, 225
- Wang N., Butler J. P., Ingber D. E., 1993, Mechanotransduction across the cell surface and through the cytoskeleton, Science (Washington, D.C.), 260, 1124-1127

- Wang W. L., Lai Y. H., 2002, Synthesis and Characterization of a Novel 1,4-Naphthalenebased Thiophene Copolymers, *Thin Solid Films (Switzerland)*, 417, 211-214
- Welch C. M., Compton R. G., 2006, The use of nanoparticles in electroanalysis: a review, *Anal. Bioanal. Chem.*, 384, 601–619
- Wenzl I., Yam C. M., Barriet D., Lee T. R., 2003, Structure and Wettability of Methoxy-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold, *Langmuir*, 19, 10217-10224
- Whitesides G. M., Laibinis P. E., 1990, Wet chemical approaches to the characterization of organic-surfaces - self-assembled monolayers, wetting, and the physical organic-chemistry of the solid liquid interface, *Langmuir*, 6, 87
- Xu H., Wang C., Wang C., Zoval J., Madou M., 2006, Polymer actuator valves toward controlled drug delivery application, *Biosens Bioelectron*, 21, 11, 2094-9
- Yang X., Perry S. S., 2003, Friction and Molecular Order of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) at Elevated Temperatures Measured by Atomic Force Microscopy, *Langmuir*, 19, 15, 6135-6139

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özge Sürücü  
Doğum Yeri : Düsseldorf (D)  
Doğum Tarihi : 15/01/1987  
Medeni Hali : Bekar

### Eğitim ve Akademik Durumu

Lise : 2001 – 2004 Ankara Ayrancı Lisesi  
Lisans : 2004 – 2009 Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi  
Kimya Bölümü  
Yüksek Lisans : 2009 – 2012 Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri  
Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Yabancı Dili : İngilizce

İş Tecrübesi : 2008 MTA Analitik Laboratuvarı ICP-OES  
Cihazıyla Yapılan Analizlerle Staj

