



**POLİ(3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN)/ELEKTROKİMYASAL
İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (PEDOT/ERGO),
PRUSSİAN BLUE/ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMİŞ
GRAFEN OKSİT (PB/ERGO) VE PEDOT/PB/ERGO
ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Mesut ERYİĞİT

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Bilim Dalı
Prof. Dr. Ümit DEMİR
2017
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİ(3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN)/ELEKTROKİMYASAL
İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (PEDOT/ERGO), PRUSSİAN
BLUE/ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT
(PB/ERGO) VE PEDOT/PB/ERGO ELEKTROTLARIN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Mesut ERYİĞİT

**KİMYA ANABİLİM DALI
Analitik Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her Hakkı Saklıdır



TEZ ONAY FORMU

POLİ(3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN)/ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (PEDOT/ERGO), PRUSSIAN BLUE/ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (PB/ERGO) VE PEDOT/PB/ERGO ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Prof. Dr. Ümit DEMİR danışmanlığında, Mesut ERYİĞİT tarafından hazırlanan bu çalışma, 04/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. M.Fatih POLAT

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun ~~06.07/2017~~ tarih ve ~~27~~...../..... ~~39~~..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projesi kapsamında desteklenmiştir.

Proje No:2015-356

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİ(3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN)/ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (PEDOT/ERGO), PRUSSIAN BLUE/ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (PB/ERGO) VE PEDOT/PB/ERGO ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mesut ERYİĞİT

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ümit DEMİR

İletken polimerler arasında yasak enerji aralığının uygun olması ve sulu ortamda çalışma kolaylığı sunması sayesinde PEDOT oldukça fazla ilgi çekmiştir. PEDOT filmi Au elektrot yüzeyinde elektrokimyasal depozisyon tekniği kullanılarak biriktirildi. GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu elde edilen ERGO filmi ile PEDOT tabakalı kompozit oluşturuldu. Aynı şekilde katalitik uygulamalar açısından oldukça tercih edilen Prusya mavisi ERGO filmlerinin yüzeyinde depozit edildi ve böylelikle ERGO/PM tabakalı kompoziti sentezlendi. İkili kompozit yapılarının depozisyon şartları belirlendikten sonra PEDOT/ERGO/PM üçlü kompozitinin elektrokimyasal sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen kompozit filminin karakterizasyonu için XPS, EDS ve SEM teknikleri kullanıldı. Yapılan karakterizasyon işlemlerinde kompozit malzemede her bir materyalin kendine ait karakteristik piklerini gösterdiği belirlendi. Bu sonuçlar PEDOT/ERGO/PM tabakalı kompozitinin elektrokimyasal depozisyon ile başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterdi.

2017, 95 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit, PEDOT, Prusya mavisi, elektrokimyasal sentez, nanokompozit.

ABSTRACT

Master Thesis

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY (3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE)/ ELECTROCHEMICALLY REDUCED GRAPHENE OXIDE (PEDOT/ERGO), PRUSSIAN BLUE/ ELECTROCHEMICALLY REDUCED GRAPHENE OXIDE (PB/ERGO) AND PEDOT/PB/ERGO ELECTRODES

Mesut ERYİĞİT

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Analytical Science

Supervisor: Prof. Dr. Ümit DEMİR

PEDOT has attracted a great deal of attention due to its suitable of band-gap energy range among the conducting polymers and the ease of operation in an aqueous solution. PEDOT film was deposited on the Au electrode surface using the electrochemical deposition technique. The PEDOT-ERGO layered composite was synthesis by sequential elektrodopozition of ERGO and PEDOT. In addition, ERGO/PB layered composite were syhtensized by elektrodopozition of Prussian blue on the surface of ERGO. After it were determined that deposition conditions of the binary composite structures, the electrochemical synthesis of the PEDOT/ERGO/PM triple composite was performed. XPS, EDS and SEM techniques were used for the characterization of the composite film. It was determined that each material showed its own characteristic peaks in the composite material during the characterization process. These results indicate that the PEDOT/ERGO/PM layered composite is successfully synthesized by electrochemical deposition.

2017, 95 pages

Keywords: Electrochemically reduced graphene oxide, PEDOT, Prussian blue, electrochemical synthesis, nanocomposite

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamın başından sonuna kadar geçen sürede engin bilgi, birikim ve tecrübeleri ile her anlamda bana yardımcı olan, öğrencilerine ve çevresine sergilediği ufuk ile büyük bir örnek teşkil eden yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam, danışmanım Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımızın gerçekleşmesi için laboratuvar imkânlarından faydalandığım Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı'na, Kimya Bölüm Başkanlığı'na, çalışmalarım esnasında büyük desteğini gördüğüm, hocalığının yanısıra bir arkadaş gibi içtenlikle davranarak moral ve motivasyon desteğini eksik etmeyen Sayın Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarımı yürütmemde ve tez çalışmalarım sırasında yanımda olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN'a, Analitik Kimya laboratuvarı arkadaşlarım Elif TEMUR'a ve Bingül KURT URHAN'a, Lisans döneminde danışmanlığımı yapmış olan Ömer Faruk ÜNAL'a ve Analitik Kimya Anabilim dalındaki hocalarıma teşekkür ederim.

Lisans ve Yüksek lisans hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen ve arkadaştan çok kardeş gibi olduğum değerli dostlarım Mesut KÜÇÜK, İbrahim ÖZYÜREK ve Abdalbaki AKPINAR'a teşekkür ederim.

Son olarak bu günlere gelmem de sonsuz emeğe sahip olan hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam İlyas ERYİĞİT'e, annem Havva ERYİĞİT'e ve diğer sevgili aile bireylerime teşekkür ederim.

Mesut ERYİĞİT

Haziran, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. İletken Polimerler	1
1.2. İletken Polimerlerde İletkenlik teorisi	3
1.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	5
1.3.1. Kimyasal polimerizasyon	6
1.3.2. Fotokimyasal polimerizasyon.....	7
1.3.3. Plazma polimerizasyon.....	7
1.3.4. Proliz	8
1.3.5. Elektrokimyasal polimerizasyon	8
1.4. PEDOT (Poli(3,4-etilendioksitiyofen))	11
1.5. Grafen.....	14
1.6. Kompozit Malzemeler	17
1.4. Prusya Mavisi (Prussian Blue)	20
2. KAYNAK ÖZETİ.....	23
2.1. Grafen Oksitin Elektrokimyasal İndirgenme Yöntemleri	23
2.2. PEDOT'un Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	31
2.3. Prusya Mavisi'nin Elektrokimyasal Sentezi.....	35
2.4. Grafen-PEDOT ve Grafen-Prusya Mavisi Nanokompozitler	38
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	47
3.1. Materyal.....	47
3.1.1. Grafit oksitin sentezi	47
3.1.2. Elektrokimyasal hücreler.....	48
3.1.2.a. Çalışma elektrodu	49
3.1.2.b. Karşıt elektrotlar	51

3.1.2.c. Referans elektrot.....	51
3.1.2.d. Kimyasallar	53
3.1.2.e. Potansiyostat	53
3.2. Yöntemler	55
3.2.1. Elektrokimyasal yöntem (Dönüşümlü voltametri)	55
3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri	57
3.2.2.a. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	57
3.2.2.b. Raman spektroskopisi.....	59
3.2.2.c. Enerji dağılımlı spektroskopi (EDS)	61
3.2.2.d. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	62
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	65
4.1. Au yüzeyinde ERGO filminin elektrokimyasal sentezi	65
4.1.1. ERGO'ın yapısal ve morfolojik karakterizasyonu	67
4.1.1.a. ERGO'ın XPS analizi	67
4.1.1.b. ERGO'ın SEM görüntüsü	69
4.2.1. PEDOT'un yapısal ve morfolojik karakterizasyonu	71
4.2.1.a. PEDOT'un XPS analizi	71
4.2.1.b. PEDOT'un EDS analizi.....	72
4.2.1.c. PEDOT'un SEM analizi	73
4.3. PM'nin elektrokimyasal depozisyonu	74
4.3.1. PM'nin morfolojik ve yapısal karakterizasyon	76
4.3.1.a. PM'nin XPS analizi	76
4.3.1.b. PM'nin EDS analizi.....	79
4.3.1.c. PM'in SEM analizi	80
4.4. PEDOT-ERGO ikili kompozitinin elektrokimyasal olarak sentezi	80
4.4.1. PEDOT-ERGO kompozitinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu	81
4.4.1.a. PEDOT-ERGO kompozitinin XPS analizi	81
4.4.1.b. PEDOT-ERGO kompozitinin EDS analizi	82
4.4.1.c. PEDOT-ERGO kompozitinin SEM analizi	83
4.5. ERGO-PM kompozitinin elektrokimyasal olarak sentezi	84
4.5.1. ERGO-PM kompozitinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu	84
4.5.1.a. ERGO-PM kompozitinin XPS analizi	85

4.5.1.b. ERGO-PM kompozitinin EDS analizi	86
4.5.1.c. ERGO-PM kompozitinin SEM analizi	86
4.6. PEDOT-ERGO-PM kompozitinin elektrokimyasal olarak sentezi.....	87
4.6.1. PEDOT-ERGO-PM kompozitinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu....	87
4.6.1.a. PEDOT-ERGO-PM kompozitinin XPS analizi.....	88
4.6.1.b. PEDOT-ERGO-PM kompozitinin EDS analizi	89
4.6.1.c. PEDOT-ERGO-PM kompozitinin SEM analizi.....	89
5. SONUÇ	91
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	96

SİMGELER DİZİNİ

A	Amper
A	Alan
C	Konsantrasyon
Cm	Santimetre
Cp	Sabit potansiyel
CV	Dönüslü Voltametri (Cyclic voltammetry)
d	Ortalama partikül boyutu
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DPV	Diferansiyel puls voltametri
e	Elektron
E	Enerji
Eb	Bağlanma enerjisi
Eg	Yasak enerji
Ek	Kinetik enerji
Epa	Anodik pik potansiyeli
Epc	Katodik pik potansiyeli
ERGO	Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit
eV	Elektron volt
FeCl ₃	Demir klorür
g	Gram
h	Planck sabiti
I _p	Pik akımı
I _a	Anodik pik akımı
I _k	Katodik pik akımı
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Potasyum hekzasiyanoferrat
LSV	Doğrusal tarama voltametrisi
m	Kütle
M	Molar

mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mM	Milimolar
ms	Milisaniye
mV	Milivolt
n	Elektron sayısı
nA	Nanoamper
nm	Nanometre
°	Derece
PANI	Polianilin
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksittiyofen)
PET	Polietilen teraftalat
PM	Prusya Mavisi
PPy	Polipirol
PSS	Polistiren sülfonat
PT	Politiyofen
Py	Pirol
s	Saniye
SCE	Doygun kalomel elektrot
t	Zaman
T	Sıcaklık
V	Volt
λ	Dalga boyu
μ	Mikro
μ A	Mikroamper
μ l	Mikrolitre

μm	Mikrometre
μM	Mikromolar
ν	Tarama



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Poliasetilenin [(C ₂ H ₂) _n] konjuge yapısı	2
Şekil 1.2. Literatürde yaygın olarak kullanılan polimer yapıları	3
Şekil 1.3. Yalıtkan, yarı iletken ve iletkenin enerji aralığı gösterimi.	4
Şekil 1.4. Bazı iletken polimerlerin band aralıkları	5
Şekil 1.5. EDOT'un kimyasal polimerleşmesi mekanizması	6
Şekil 1.6. EDOT'un elektrokimyasal polimerleşme mekanizması	10
Şekil 1.7. EDOT ve PEDOT bileşiklerinin açık yapısı.....	12
Şekil 1.8. Grafen örgüsü	14
Şekil 1.9. Grafen sentez yöntemlerinin şematik gösterimi	16
Şekil 1.10. Polimer/grafen oksit nanokompozit sentezinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 1.11. Grafen kompozit malzemelerinin farklı yapılarının şematik gösterimi.....	19
Şekil 1.12. Prusya mavisinin açık yapısı	20
Şekil 1.13. Prusya mavisinin üç boyutlu yapısı	22
Şekil 2.1. ERGO sentezinde elektrokimyasal indirgeme yaklaşımının şematik gösterimi	25
Şekil 2.2. Au elektrot üzerinde GO süspansiyonunda GO'in doğrudan indirgenmesine ait 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında alınan voltamogram	26
Şekil 2.3. (a) grafit yüzeyi (b) grafit üzerinde buharlaştırılmış GO ve (c) grafit üzerinde ERGO in FESEM görüntüleri.....	27
Şekil 2.4. (a ve b) GCE üzerinde ERGO'in SEM görüntüsü (c) ERGO'in TEM görüntüsü (d) ERGO'in HRTEM görüntüsü ve ERGO'in katlanmış kenarındaki ardışık tabakalar arasındaki mesafeleri göstermektedir.....	28
Şekil 2.5. (A) ERGO'nun SEM görüntüsü. (B) UV ışın spektrumu 20 µg ⁻¹ (a) GO and (b) ERGO. Sağ üstteki fotoğraflar GO ve ERGO çözeltisinin görüntüsünü gösterirken, sol alttaki fotoğraf ise ERGO'in çözeltisini göstermektedir. (C) Farklı pH'lar altında GO'in ve ERGO'in Zeta Potansiyeli.	29
Şekil 2.6. 10 mV.s ⁻¹ 'de 0,5M Et ₄ NBF ₄ içeren organik solventlerde FTO ve GO (0,1 mg)/FTO elektrotlarının doğrusal taramalı voltamogramları: (a)	

asetonitril (AN), (b) dimetilformamit (DMF), (c) dimetilsülfoksit (DMSO) ve (d) propilen karbonat (PC).....	30
Şekil 2.7. PEDOT/S-EDOT kaplı elektrodun FTIR spektrumu	32
Şekil 2.8. PEDOT/S-EDOT filmlerinin zamana bağlı SEM görüntüsü.....	33
Şekil 2.9. (a) 50 mV/s tarama hızı kullanılarak 0,1 M EDOT içeren BMIMBF ₄ elektrolitinde Pt-disk elektrodu üzerine +0,95 V ve +1,3V potansiyel aralığında PEDOT'un 15 çevrim elektrokimyasal polimerizasyonu, (b) ‘‘a’’ ile aynı koşullar altında BMIMPF ₆ iyonik sıvısı içindeki elektrokimyasal polimerizasyonu.	34
Şekil 2.10. İTO elektrotta Prusya mavisinin elektrokimyasal depozisyonu	36
Şekil 2.11. PM'nin FT-IR spektrumu	37
Şekil 2.12. Kimyasal (a) ve elektrokimyasal (b) yöntemle sentezlenen PM'nin SEM görüntüleri	38
Şekil 2.13. PEDOT/Grafen kağıdın SEM görüntüsü	39
Şekil 2.14. PEDOT/ERGO kompoziti sentezinin şematik gösterimi	40
Şekil 2.15. 100 mV.s ⁻¹ 'lik bir tarama hızında 0,01 M LiClO ₄ sulu solüsyonlarında (A) 1,0 mg mL ⁻¹ GO, (B) 0,01 M EDOT ve (C) 1,0 mg mL ⁻¹ GO + 0,01 M EDOT'un elektrolizi için dönüşümlü voltamogramları	41
Şekil 2.16. GO yüzeyindeki PM nanoküplerinin FESEM görüntüsü	42
Şekil 2.17. a) Grafen b) Grafen-PM ve c) Chitosan-PM-grafen kompozitinin FT-IR spektrumları.....	43
Şekil 2.18. a) 2 mM FeCl ₃ , 2 mM K ₃ [Fe(CN) ₆], 0,1 M KCl ve 0,01 M HCl'den oluşan bir	44
Şekil 2.19. GCE elektrot yüzeyinde sentezlenen (a) Grafen ve (b) PM/grafen kompozitinin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 3.1. GO sentezinin şematik özeti	48
Şekil 3.2. Camsı karbon çalışma elektrodu.....	49
Şekil 3.3. Au(111) elektrot yüzeyinin hazırlanışı	50
Şekil 3.4. Au(111) elektrodun 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı	50
Şekil 3.5. Pt tel karşıt elektrotlar.....	51
Şekil 3.6. Ag/AgCl referans elektrodu.....	52

Şekil 3.7. Bir potansiyostat düzeneği.....	54
Şekil 3.8. Dönüşümlü voltametri tekniğinde çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel (a) ve bunun sonucunda oluşan akım-potansiyel eğrisi (voltamogram) (b).....	56
Şekil 3.9. XPS spektrumu oluşumunun şematik gösterimi.....	58
Şekil 3.10. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması	60
Şekil 3.11. GO ve elektrokimyasal indirgenmiş GO'in Raman spektrumları.	61
Şekil 3.12. PM nin SEM görüntüsü ve EDS spekturumları.....	62
Şekil 3.13. SEM cihazının çalışma prensibi	63
Şekil 4.1. GO çözeltisindeki Au elektrodun davranışını gösteren 100 mV.s^{-1} tarama hızında alınan voltamogramı	66
Şekil 4.2. GO ve ERGO'in C1s XPS spektrumları ve bağlanma enerjilerinin yüzde dağılımları.....	68
Şekil 4.3. ERGO'in SEM görüntü	69
Şekil 4.4. EDOT çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında ve $-0,6 \text{ V}$ ile $+1,6 \text{ V}$ potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı.....	70
Şekil 4.5. PEDOT kaplı Au elektrodun fotoğrafı	71
Şekil 4.6 PEDOT'in XPS spektrumu.....	72
Şekil 4.7. PEDOT'un EDS spekturumu.....	73
Şekil 4.8 PEDOT'un SEM görüntüsü.....	74
Şekil 4.9. PB çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında ve -0.2 V ile 0.6 V potansiyel aralığında alınan dönüşümü voltamogramı	75
Şekil 4.10. PM kaplı Au elektrodun fotoğrafı	75
Şekil 4.11. PM nin XDS spekturumu	77
Şekil 4.12. PM'nin $\text{Fe}^{+2} 2p_{3/2}$, $\text{Fe} 2p_{1/2}$ bölgesine ve Fe^{+3} ait XPS spektrumu.....	78
Şekil 4.13. PM'nin N 1s bölgesine ait XPS spektrumu	78
Şekil 4.14. PM'in EDS spekturumu.....	79
Şekil 4.15. PEDOT'un SEM görüntüsü.....	80
Şekil 4.16. PEDOT-ERGO kompozitin XPS spektrumu.....	82
Şekil 4.17. PEDOT-ERGO kompozitinin EDS spekturumu	83
Şekil 4.18. PEDOT-ERGO kompozitine ait SEM görüntüsü	84

Şekil 4.19. ERGO-PM kompozitin XPS spektrumu	85
Şekil 4.20. ERGO-PM kompozitinin EDS spekturumu	86
Şekil 4.21. PEDOT-ERGO kompozitine ait SEM görüntüsü	87
Şekil 4.22. PEDOT-ERGO-PM tabakalı üçlü kompozit yapısının XPS spektrumu	88
Şekil 4.23. PEDOT-ERGO-PM kompozitinin EDS spektrumu	89
Şekil 4.24. PEDOT-ERGO-PM tabakalı üçlü kompozitinin SEM görüntüsü	90



1. GİRİŞ

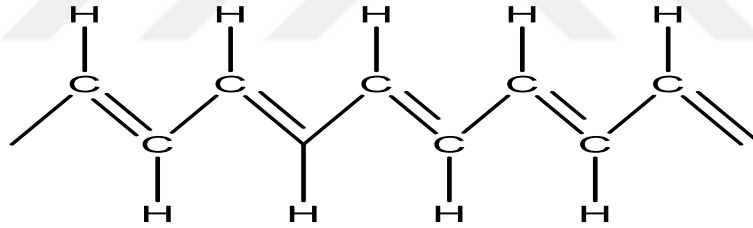
1.1. İletken Polimerler

Polimerler ilk kullanılmaya başladıklarından beri, plastikler olarak bilinirler. Geçmişten günümüze, halk arasında yaygın olarak polimerlerin bir yalıtkan malzeme olduğu bilinir. Fakat gelişen teknolojik araştırma imkânları, polimerinde uygun koşullar sağlandığında metal kadar iyi bir iletken olabileceğini göstermiştir. Polimerler metallerle kıyaslandığında, polimerlerin genellikle metallerden daha hafif ve ucuz olduğu, kolay şekil alabildiği iletkenliklerin düşük olduğu göze çarpmaktadır. Metallerin ise zor işlenebilen, ağır ve pahalı olmalarının aksine iletkenlikleri yüksek maddeler olduğu bilinmektedir. Polimerler ile metallerin üstün özellikleri bir araya getirilerek iletkenlik özelliği taşıyan polimerlerin elde edilmesi mümkün olmuştur. Sentezlenen bu tür polimerler iletken polimerler olarak adlandırılmışlardır (Coşkun, 2009).

İletken polimerlerle (10^{-10} S/cm ile 10^7 S/cm) ilgili çalışmalar 1950'lerin sonlarına doğru başlanmıştır. İletkenlikleri oda sıcaklığında 10^{-5} S/cm olan yarı iletken polimerler 1950-1960 yılları arasında sentezlenmiştir. İletken polimerlerin sentezi ise 1970'lerin sonlarında ortaya çıkmaya başlamıştır. 1977 yılında Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid'in birlikte iletken poliasetileni sentezledikten sonra bu tür polimerler endüstriyel uygulama alanlarında geniş bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Kobayashi *et al.* 1984). Bu üç bilim adamının gerçekleştirdikleri çalışmada, Shirakawa'nın daha önce kimyasal sentezleme yoluyla elde etmiş olduğu yeterince iletken olmayan poliasetilen filmlerinin, iyot, flor ve klor buharına tabii tutarak yükseltgen ile katkılarını sonucunda iletkenliğinin 10^8 kat arttığı sonucuna ulaşmışlardır. Bu çalışma sonucunda 2000 yılında 'iletken polimerin keşfi ve geliştirilmesi' alanında Shirakawa ve arkadaşları Nobel ödülünü almışlardır. İletken polimerler konusunda önemli bir çalışmada 1979'da Diaz'ın pirol bileşiğini elektrokimyasal yöntemle yükseltgeyerek polipirolü üretmesi olarak gösterilmiştir. Polipirol, anot üzerinde üretilip güçlü bir film olarak yüzeyden çıkarıldığında

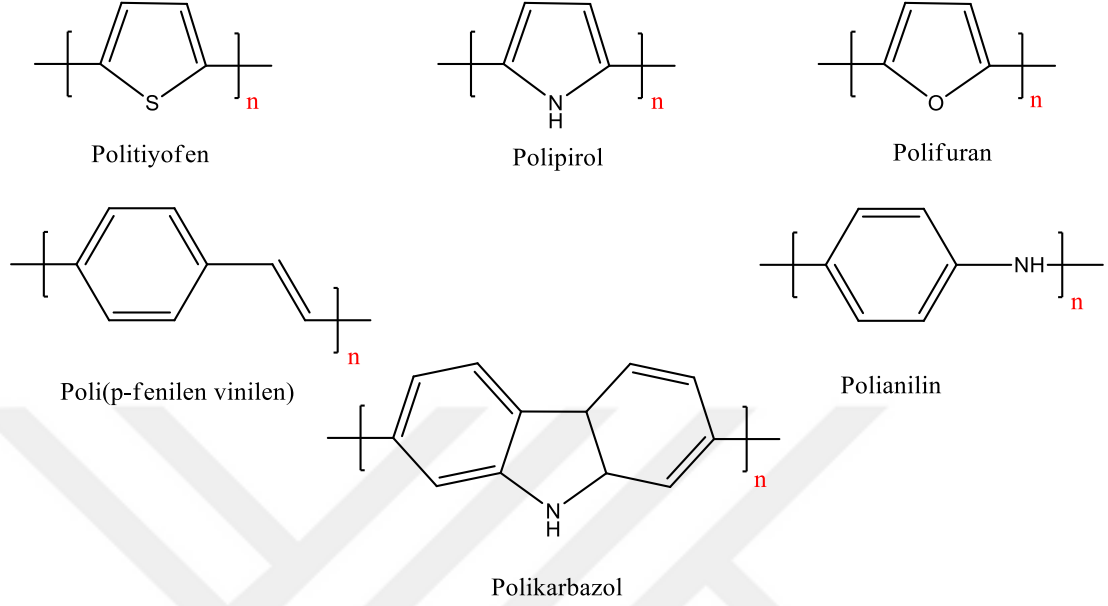
iletkenliğinin 100 S/cm'ye ulaştığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde, elektro-yükseltgenme yöntemiyle tiyofen bileşimini anot üzerinde yükseltgeyerek politiyofen üretilmiştir. İletken polimerler, ışık yayan diyotlar (LEDs) (Friend *et al.* 1999; Heeger 2001), güneş pilleri (PVs) (Hoppe AND Sariciftci 2004; Coakley and Mcgehee 2004), ince film transistörler (TFTs) (Katz and Bao, 2000; Dimitrakopoulos and Malenfant 2002; Horowitz 2004) gibi maliyeti ucuz, geniş alan uygulamalarında kullanıldıklarından dolayı geniş bir araştırma konusu olmuşlardır. İletken polimerlerin endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır (Kobayashi *et al.* 1984).

Poliasetilen örneğinde görüldüğü gibi (Şekil 1.1), iletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran en temel özelliği art arda değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olmalarıdır. Bu şekilde sırayla değişen bağ yapısına konjugasyon denir. Bu nedenle iletken polimerler genellikle konjuge polimerler olarak da adlandırılırlar.



Şekil 1.1. Poliasetilenin $[(C_2H_2)_n]$ konjuge yapısı

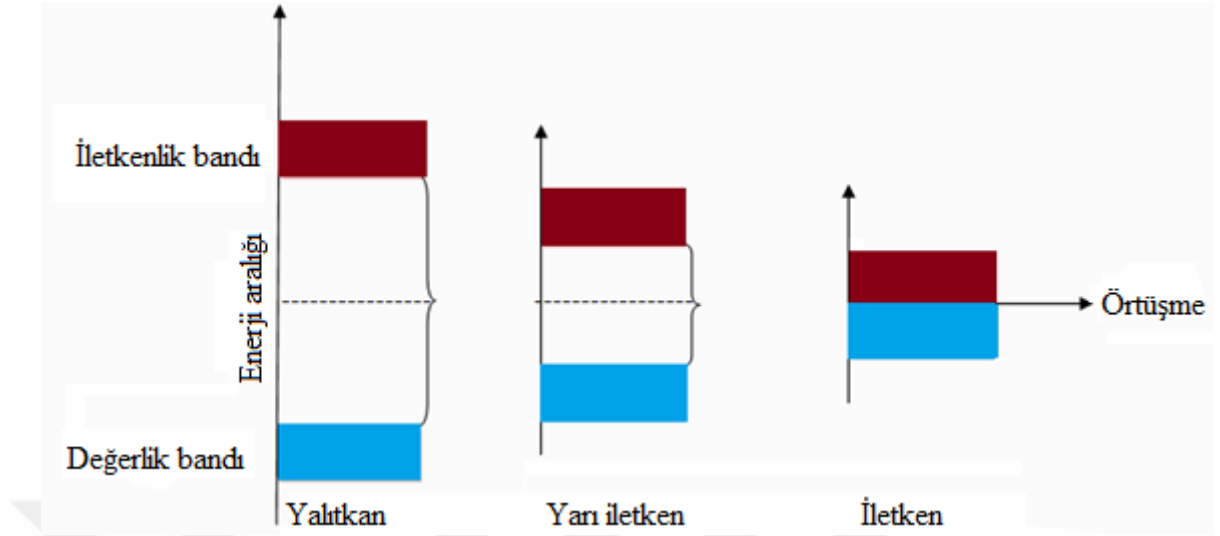
Konjuge polimer olarak kullanılan bazı iletken polimerler polianilin (PANI), politiyofen (PT), polipirol (PPy), polikarbazollar, polifuran, poli(p-fenilenvinilen) ve bunların türevleridir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Literatürde yaygın olarak kullanılan polimer yapıları

1.2. İletken Polimerlerde İletkenlik teorisi

Malzemeler elektriksel iletkenlikleri bakımından yalıtkanlar, iletkenler ve yarıiletkenler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar. Elektriksel iletkenlikte, malzemenin değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki yasak enerji bandının büyüklüğüne bakılarak bu sınıflandırma yapılır. Malzemelerin yalıtkan, yarıiletken ve iletken olmasına bağlı olarak band enerji seviyelerindeki farklılık Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Yalıtkan, yarı iletken ve iletkenin enerji aralığı gösterimi (Deore 2007).

Bandlar tamamen dolu ya da boş olduğu zaman iletkenlik elde edilemez. Değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkı, genellikle eV cinsinden band aralığı enerjisi olarak ifade edilir. Band aralığı küçük olursa, oda sıcaklığında, değerlik bandından iletkenlik bandına elektronlar kolaylıkla geçiş yapabilir ve iletkenliğe neden olabilirler. İletken maddelerin iletkenlik değerleri 10^2 - 10^8 S/cm arasındadır. Band aralığı geniş olduğu zaman elektronlar iletkenlik bandına geçiş yapamazlar ve bundan dolayı iletkenlik özelliği göstermezler. İletkenlik değerleri 10^{-56} - 10^{-4} S/cm arasında olan bu tür maddeler yalıtkanlar olarak isimlendirilmiştir.

Nötral konjuge polimerler yarı iletkenler olarak düşünülürler. Yarı iletkenlerin elektrik iletkenliği yalıtkanlar ve iletkenler arasında kalan malzemelerdir. Yarı iletkenlerin iletken değerleri 10^{-6} - 10^2 S/cm aralığında değişir. Bant teorisine göre; konjuge polimerler, iki ayrı enerji bandı olan, en yüksek dolu orbital (HOMO) değerlik bandını ve en düşük boş orbital (LUMO) iletkenlik bandını oluştururlar. Zincir uzunluğu, bağ uzunluğu değişimi ve düzlemsellik gibi çeşitli yapısal durumlar ve elektron alıcı-verici bileşenlerin varlığı ve aromatik halkaların rezonans dengeleme enerjileri lineer π konjuge sistemlerin değerlik bandı-iletkenlik bandı aralığına etki eder (Roncali 2005). Bant aralığı nötral konjuge polimerlerde π - π^* geçiş başlangıç enerjisini kapsar. Polimerin bant aralığı UV-VIS spektrumunda π - π^* geçiş absorpsiyonunun

başlangıcından tahmin edilebilir. Elektronlar verilen bandı doldurmak için belirli bir enerjiye sahip olmalıdır. Örneğin çoğu konvansiyonel polimerler birbirinden geniş enerji aralığıyla ayrılan dolu değerlik bantlarına ya da tamamen boş iletkenlik bantlarına sahiptir. Konjuge polimerler dar bant aralığına sahiptir ve doplama ile konjuge polimerlerin değerlik bandından elektron alarak (p-doping) ya da iletkenlik bandına elektron ekleyerek (n-doping) band yapıları değiştirilebilir (Dai 1999). Bazı iletken polimerlerin band aralığı Şekil 1.4 tablo halinde gösterilmiştir.

POLİMER	BAND ARALIĞI E_g (eV)
Polianilin	2.3
Polipirol	2.2
Politiyofen	1.8-2.0
Poli(3-metil)-tiyofen	1.9
PEDOT	1.5
Poli-parafenilen	2.2

Şekil 1.4. Bazı iletken polimerlerin band aralıkları (Plieth 2008).

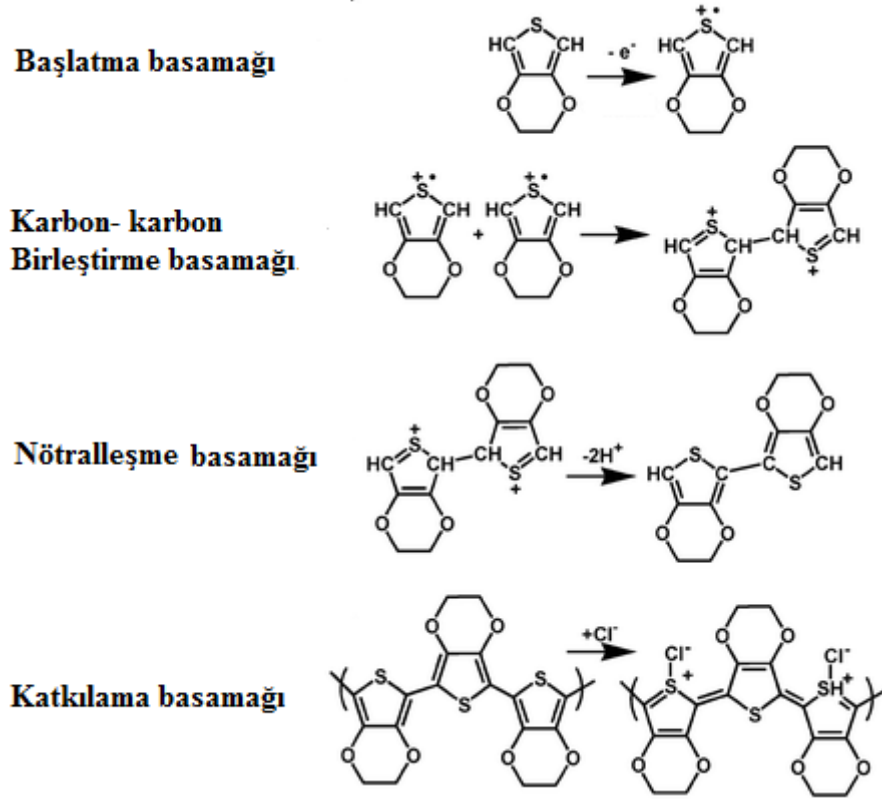
1.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon, fotokimyasal polimerizasyon, plazma polimerizasyonu, piroliz gibi teknikler ile sentezlenebilirler. İletken polimerlerin sentez teknikleri arasında elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyon yöntemleri literatürde daha çok kullanılmıştır. Bütün iletken polimerler kimyasal yolla sentezlenebilir, fakat elektrokimyasal sentez reaktif ve radikal iyonları oluşturmak üzere yükseltgenebilen monomerlerin varlığındaki sistemler ile sınırlıdır. PPy, PT, PANI, Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) gibi standart iletken polimerler hem elektrokimyasal hem de kimyasal olarak sentezlenebilir, fakat modifiye edilmiş monomerler ile oluşturulan bazı iletken polimerler, yalnızca kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenebilir.

1.3.1. Kimyasal polimerizasyon

İletken polimer sentezinde, monomer uygun çözücüde çözülerek, katalizör eşliğinde bir yükseltgenme veya indirgeme aracı kullanılarak polimerleşir. Kimyasal polimerizasyon da, kullanılacak katkılama maddesi ve katalizörün elde edilecek iletken polimerin elektrikselsel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır.

Kimyasal polimerizasyon, çözünebilen ve kolay işlenebilir iletken polimer sentezi bakımından elektrokimyasal polimerizasyondan daha avantajlıdır. Çok miktarda ve düşük maliyette ürün elde edilmesi diğer avantajlarından birisidir. Dezavantajı ise yükseltgenme basamağının kontrol edememek, elde edilen ürünün safsızlıklar içermesidir ve kuvvetli yükseltgen kullanılması durumunda aşırı nedeni ile iletken polimerin parçalanmasına sebep olabilir.



Şekil 1.5. EDOT'un kimyasal polimerleşmesi mekanizması

1.3.2. Fotokimyasal polimerizasyon

Fotokimyasal polimerizasyon güneş ışığı varlığında gerçekleştirilir. Bu teknikde foto başlatıcıların varlığında polimerizasyon gerçekleştirilirken reaksiyonunu başlatmak için fotonlardan yararlanır. PEDOT, foto başlatıcı olarak rutenyum (II) komplekslerini kullanarak sentezlenebilir. Fotoaydınlanma altında rutenyum (II) rutenyum (III)'e yükseltgenir ve polimerizasyon süreci başlar. Fotokimyasal polimerizasyonun avantajları hızlı, ucuz ve çevreye zarar vermemesidir. Dezavantajı uyarıcılar kaldırıldığında mekanizma durabilmektedir.

1.3.3. Plazma polimerizasyon

Plazma polimerizasyonu, organik ve organometalik bir gruptan ince filmler üretmek için kullanılan yeni bir metottur.

Plazma polimerize filmlerde hiç boşluk yoktur ve oldukça çapraz bağlanmıştır. Bu yüzden plazma polimerizasyonu ile elde edilen iletken polimerler çözünmez, termal olarak kararlı, kimyasal olarak inert ve mekanik olarak oldukça güçlüdür. Ayrıca bu tür filmler son derece kararlı ve çeşitli yüzeylere bağlanma özelliğine sahiptir. Bu özellikler sayesinde son birkaç yılda perm-selektif membranlar, koruyucu kabuklar, biyomedikal malzemeler, elektronik, optik cihazlar gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır.

Plazma polimerizasyonu ile uygun bir substrata kuvvetlice bağlanan çok ince ve düzgün tabakalar (50–100 Å) hazırlamak için kullanılan bir metottur. Kor halinde elektrik boşalımı soğuk plazma oluşturmak için kullanılır. Bu tekniğin avantajı geleneksel kaplama süreçleri için gerekli çeşitli adımları elimine etmesidir.

1.3.4. Proliz

İletken polimer sentezi için kullanılan en eski yaklaşımlardan biridir. Bu yöntemde ısıtma ile polimerden heteroatomların (halojenler, oksijen ve azot gibi) ayrılmasını sağlayarak iletken polimerin sentezi gerçekleştirilir (Manassen *et al.* 1965) . Bu aşamada yapıda meydana gelen küçük değişimler karbon atomları üzerinde zincir boyunca devam eder. Böylece taşıyıcı yük hareketliliği artar ve serbest radikalleri oluşturarak yük taşıyıcıların sayılarını da artırır. Polimer hidrolizinin ürünü piroliz koşullarını kapsayan sabit polimerin doğası ve şekline bağlı olarak film, toz ya da lif olabilir.

1.3.5. Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal Polimerizasyon, elektriksel iletken olan konjuge polimerlerin hazırlanması için sıklıkla kullanılan bir metottur. Elektrokimyasal polimerizasyon sürecinde, polimer oluşumu dönüşümlü voltametri (CV) ile takip edilebilir. Dönüşümlü voltametriye polimerin büyümesi, monomer yükseltgenmesinden daha düşük bir potansiyelde ve sıralı tersinir döngülerin artan akımı ile kolaylıkla takip edilebilir.

Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonu, elektrokimyasal stokiometriye sahip olması nedeniyle elektrot yüzeyinden uzakta gerçekleşen diğer geleneksel iletken polimer sentez yöntemlerinden farklıdır. En önemli farklardan biri, elektrokimyasal polimerizasyon ile kaplanan elektrot üzerindeki film elektriksel olarak iletken ve elektroaktif malzeme iken, diğer kimyasal sentez reaksiyonlarında elde edilen filmler kapladıkları elektrotun etkinliğini azaltırlar.

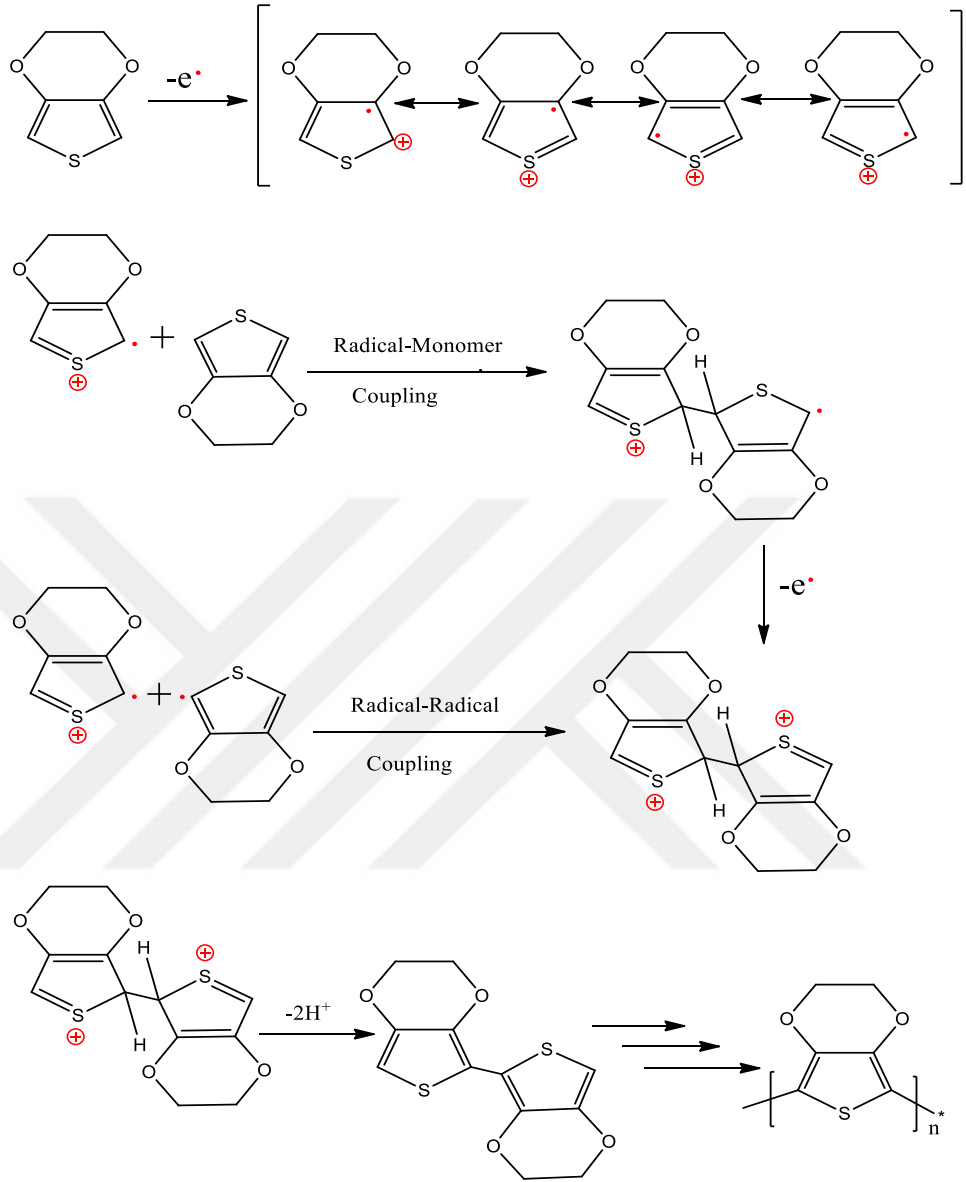
Elektrokimyasal polimerizasyonun avantajı ince filmlerin sentezinin mümkün olması, iletken polimerler içerisinde moleküllerin hapsedilme imkanı, sentez ile eş zamanlı katılma olmasıdır. Dezavantajı ise sentezlenen polimer filmin elektrot üzerinden uzaklaştırmasının zor olması ve oluşan iletken polimerde modifikasyon güçlüğüdür.

İletken filmi meydana getiren elektropolimerizasyon koşullarının birkaç karakteristik özelliği vardır:

1. Potansiyel: Elektropolimerizasyonla, polimer filmin elektrolit ve çözücünün ayrışmasını (bozulmasını) önleyecek bir potansiyelde yapılması gereklidir.
2. Elektrolit ve Çözücü: Elektropolimerizasyon reaksiyonu, elektrolit ve çözücünün nükleofilik yapısına karşı hassas olabilir. Uygun olmayan çözücü ve elektrolit kullanımında iletken filmin elektrot üzerinde büyümesi ve elektroaktivitesi olumsuz yönde etkilenecektir.
3. Kaplama Yapılan Yüzey (Substrat): Filmler genelde inert olan altın ve platin elektrotlar üzerinde biriktirilir. Bununla beraber, indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam, n-tipi polikristalin silisyum, galyum arsenit, kadmiyum sülfür, kadmiyum selenit, grafit ve oksit kaplı metal gibi yarıiletken elektrotlar da kullanılabilir.

Sınırlayıcı faktör olarak potansiyel ve çözeltinin nükleofilik yapısı olmasına rağmen, çoğu zaman elektrot yüzeyinde film eldesi sağlanır.

Elektropolimerizasyon sürecinde; elektrokimyasal koşullar, elektrot, çözücü, iyon ve monomer ortaya çıkacak sonucu doğrudan etkileyecektir. Örneğin, uygulanan potansiyel çok düşük ise polimerizasyon hızının yavaş olması nedeniyle film oluşumu engellenebilir. Eğer çözücü nükleofilik ise (ya da çözünmüş oksijen içeriyorsa) serbest radikallerle etkileşebilecektir. Diğer taraftan, elektrot polar ise polimerizasyon ve film oluşumu için gerekli potansiyel değişebilir. Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen iletken polimer olan Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) polimerleşme mekanizması Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. EDOT'un elektrokimyasal polimerleşme mekanizması

İletken elektroaktif polimerlerin uygulama alanlarına bakıldığında geniş bir alana sahip olduğu görülmektedir. İletken polimerler (konjuge polimerler) elektromagnetik ekranlama, antistatik kaplama uygulamaları, mikroelektronik uygulamalar, elektrokimyasal enerji depolama, elektrokimyasal enerji dönüşümü, güneş pili uygulamaları, görüntü teknolojileri, elektriksel uyarımlı ışık emisyonu, elektrokromizm uygulamaları, elektrokimyasal aktümülatörler, akıllı membran teknolojileri, kontrollü

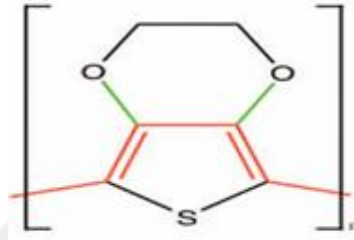
salınım sistemleri, korozyon önleme, biyomedikal uygulamalar mikroeletromekaniksel sistemler gibi geniş kullanım alanına sahiptir.

1.4. PEDOT (Poli(3,4-etilendioksitiyofen))

Politiyofen kimyasındaki gelişmeler, tiyofenin sadece mono ve dioksi gruplarını içeriyordu. Fakat bu malzemeler yükseltgenmesine rağmen düşük iletkenlik sergiliyorlardı. Bu alandaki kırılma noktası 3,4-etilendioksitiyofen'in (EDOT) gerek kimyasal gerekse elektrokimyasal senteziydi. Kapalı formülü $C_6H_6O_2S$ şeklinde olan EDOT molekülü ve polimerleşmesi ile elde edilen PEDOT'un açık yapısı Şekil 1.7'de gösterilmiştir. Bir tiyofen türevi olan ve EDOT'un polimerleştirilmiş hali olan PEDOT iletken durumda optik şeffaflık, yüksek stabilite, küçük bant aralığı ve düşük redoks potansiyeli (Zhang *et al.* 2006) gibi avantajlara sahip olup son zamanlarda elektronik ve optoelektronik cihazların üretim aşaması üzerine çalışan birçok bilim adamı açısından ilgi çekici olmuştur. Bu polimerin avantajı kararlı bir iletkenliğe sahip olması, yüksek kararlılığı, orta derece band aralığı ve düşük redoks potansiyele sahip olmasıdır. En bilinen dezavantajı ise düşük bir çözünürlük göstermesidir. İletken PEDOT'un HOMO-LUMO arasındaki düşük enerji aralığının çok kararlı ve oldukça iletken bir polimer elde edilmesinin temel sebebidir. PEDOT şeffaf bir iletken ve bu özelliğinden dolayı güneş pillerinde, LCD'lerde ve birçok malzemenin yapısında kullanılmaktadır.



EDOT



PEDOT

Sekil 1.7. EDOT ve PEDOT bileşiklerinin açık yapısı (Martin *et al.* 2010).

PEDOT filminin 400 redoks döngüsü sonrası sadece yük taşıma kapasitesinin (elektrokimyasal aktivitesinin) %30'unu kaybettiği, 16 saat redoks döngüsü sonrasında da iletkenliğinin sadece %11'ini kaybettiği görülmüştür (Yamato *et al.* 1995). Polistiren sülfonik asit içeren sulu ortamda sentezlenen PEDOT filminin kuru iletkenliği 10 S.cm^{-1} iken (Bayer 1991; Agfa 1993; Jonas *et al.* 1995), ince ve yükseltgenmiş olarak sentezlenmiş geçirgen PEDOT'un kuru iletkenliği 300 S.cm^{-1} 'ye kadar ulaşabilmektedir (Dietrich *et al.* 1994; Winter *et al.* 1995). PEDOT polimerinin bozunmaya karşı dirençli olması ve iletkenlik değerinin yüksek olması nedeniyle ticarileşmesi çok kısa sürede gerçekleşmiştir.

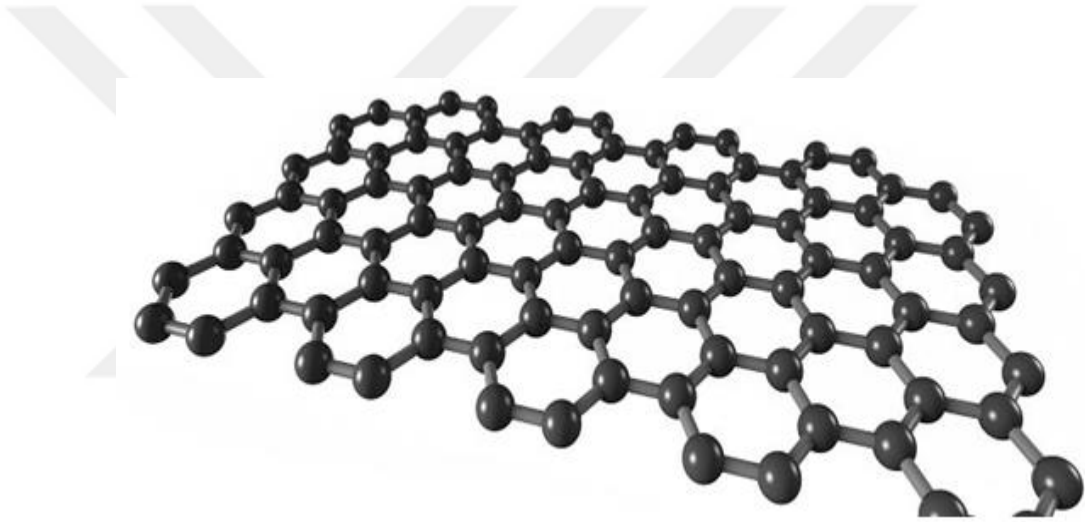
PEDOT ince film üretmek için kullanılan metotlar; kimyasal, elektrokimyasal, buhar fazı polimerizasyonu (VPP) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD)'dir. Bunlardan ilki, kimyasal bir metot olan, süspansiyon (çözelti) polimerizasyonu olup içindeki PEDOT moleküllerini tutması için PSS gibi bir karşı iyon ya da demir klorür (FeCl_3) gibi bir oksidant kullanılması gerektirir. Diğer metot ise kimyasal polimerizasyondan çok daha iyi bir film ve metalik yüzeylerde düzgün bir film deseni oluşmasını sağlayabilen elektrokimyasal polimerizasyondur (Martin *et al.* 2010).

Son iki metot ise, katı yüzeylerde oksidatif polimerizasyon oluşmasını sağlayan, VPP ve CVD'dir (Martin *et al.* 2010). Son iki metot olan CVD ve VPP, son derece düzenli bir kristal yapısına sahip PEDOT ince filmleri elde etmek için kullanılmaktadır. Ancak yüksek sıcaklık ve yüksek vakum uygulaması gerekliliği bu yöntemleri elektrokimyasal polimerizasyona göre dezavantajlı kılmaktadır. Elektrokimyasal yöntemle polimer sentezi, uygun bir çözücü içinde ve destek elektrolitle beraber monomerin, polimerleşme hücresine konularak yapılır. Elektroliz sonucunda, elektrolit yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilmektedir. Polimerleşme hücresi genellikle çalışma, karşı ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir (Türkaslan, 2006). Bu yöntemin diğer bir avantajı ise, sentez esnasında çalışma fonksiyonunun tespitine imkân vermesi yani in-situ sentezleme yapabilesidir.

Diğer iletken polimerlerle kıyaslandığında PEDOT ile ilgili az sayıda biyosensör çalışmasına rastlanmaktadır. PEDOT'un yükseltgendiğinde oldukça kararlı, yüksek iletkenliğe sahip olması ve sulu çözeltilerle uyumlu olarak çalışabilmesi biyosensör çalışmalarında da giderek artan bir ilgi toplamasına neden olmaktadır (Groenendaal *et al.* 2000; Hong *et al.* 2001; Timpanaro *et al.* 2004). Jing ve arkadaşları, screen printed electrode üzerine PEDOT/Prusya mavisi (PM) ve karbon nano tüp (MWCNT) elektrokimyasal olarak biriktirmişlerdir (Chiu *et al.* 2009). Hazırlanan bu elektrot üzerinden H_2O_2 ye karşı cevapları alınarak glikoz tayini gerçekleştirilmiş ve doğrusal çalışma aralığını 1–10 mM olarak tespit edilmişlerdir. Dopamin tayini için hazırlanan bir film de inorganik redoks materyali ile organik iletken polimer kompozitidir. Prusya mavisi ile PEDOT elektrokimyasal olarak altın disk elektrot yüzeyinde biriktirilmiştir. Burada prusya mavisi elektron transfer kapasitesini arttırmak amacıyla kullanılmıştır. pH 7.2 fosfat tamponunda prusya mavisi dopamine karşı elektrokatalitik davranış göstermiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak 1mM askorbik asit varlığında dopamin için gözlenebilir sınırnın 4.3 μM , doğrusal çalışma aralığının 10 μM ile 50 μM arasında olduğu bulunmuştur.

1.5. Grafen

Karbon allotroplarından elmas ve grafit doğada serbest olarak bol miktarda bulunmasına rağmen, bileşikleri ancak yapay yollarla sentezlenebilir. Karbonun grafit fazının elmastan termodinamiksel olarak daha kararlı olduğu bulunmuştur. Grafit yapısındaki karbon atomları üst üste yığılmış levhalar şeklinde ve üç boyutlu bir malzemedir. Grafen ise bu üst üste yığılmış levha katmanlarından sadece tek bir tabakasına verilen isimdir. Fakat grafen 2004 yılına kadar sentezlenememiştir. Bal peteği kristal örgüsüne sahip sp^2 -karbon atomlarının düzlemsel yapısı olan grafen Şekil 1.8’de gösterilmiştir.



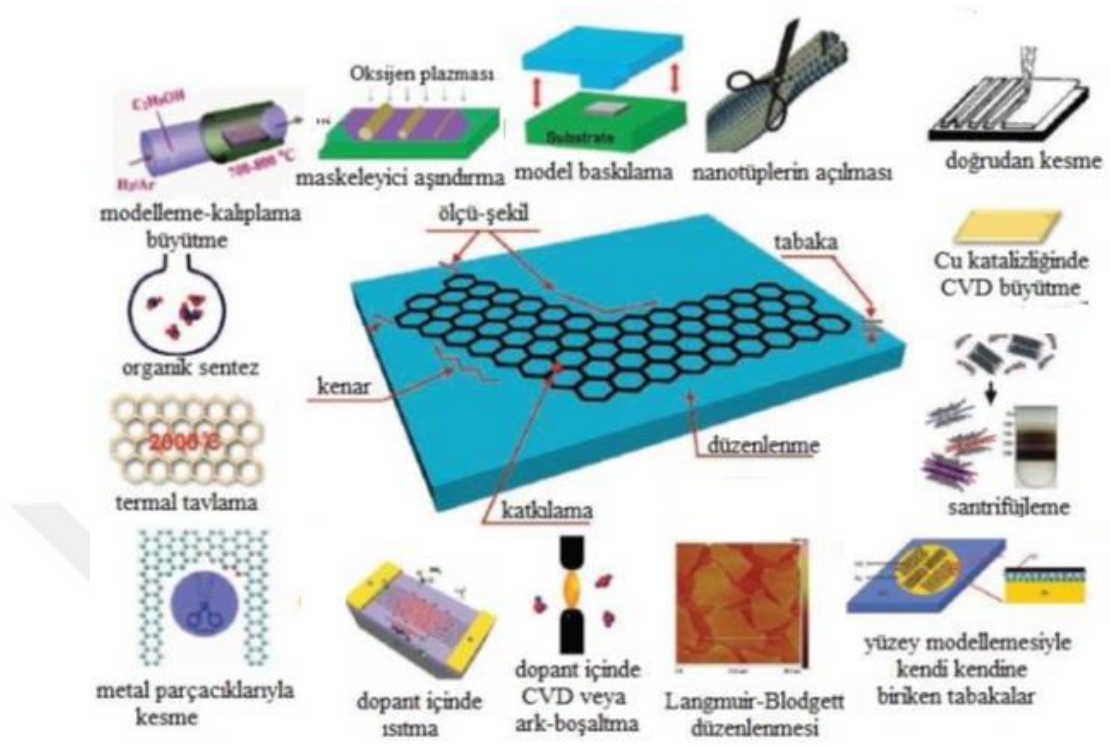
Şekil 1.8. Grafen örgüsü

Grafen yapıtaşından elde edilen fulleren, karbon nanotüp ve grafit gibi sıfır, bir ve iki boyutlu yapılar kuantum sınırlama etkisine sahip olduklarından elektronik araştırma alanında oldukça yoğun ilgi görmektedirler. Çelikten yaklaşık 100 kat daha güçlü olan karbon bağları grafene yeryüzündeki bilinen en sağlam malzeme olma özelliğini kazandırmıştır. Bununla birlikte grafitteki grafen katmanları arasındaki Van der Waals bağları oldukça zayıftır. Bu zayıf bağlar kolaylıkla kırılmakta ve grafitin interkalasyonu ile grafen kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Ayrıca son yıllarda grafenden oluşturulan malzemelerin elektronik özelliklerinin malzemeyi oluşturan tabaka sayısına da bağlı olduğu, tabaka sayısı kontrol edilerek özelliklerin kontrol edilebileceği de gösterilmiştir. Örneğin, çok tabakalı grafen bir metalik iletken olmasına karşın tek tabaka grafen bir

yarı iletkendir (Alwarappan *et al.* 2012). Grafen sıfır band-gap enerjisine sahiptir ve elektronik uygulamalar için bu istenilen bir durum değildir. Band-gap enerjisi kazandırmak için grafen bilayer (iki tabaka) haline getirilebilir, grafen oksit gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar yapıya dahil edilebilir veya karbon örgüsü içerisine katkılama yapılabilir yani kompozit materyal oluşturulabilir. Bu nedenlerden dolayı grafen temelli malzeme sentezi araştırılması gereken önemli bir konu olarak düşünülmektedir.

Grafen yüksek elektrik ve termal iletkenlik, kuantum hall etkisi, yarı metal veya sıfır bant enerjili yarıiletken, transparan, esnek, hafif ve çok kuvvetlilik gibi özelliklere sahiptir (Rao *et al.* 2009). Hatta grafen tabakasının genişliği ve hazırlanmış biçimi (zig-zag veya sandalye) ayarlanarak ona farklı ve yeni avantajlı fiziksel özellikler kazandırmak mümkündür.

Bugüne kadar, grafen tabakalarının üretimi için çalışmaların birçoğu mikromekanik ayrıştırma, grafit oksit (GO) kimyasal indirgenmesi, grafitin sıvı faz ayrılması, epitaksiyel büyüme ve GO'in kimyasal ya da termal dağılması gibi etkili sentez teknikleri üzerine odaklanmıştır. Belirtilen üretim yöntemleri arasında grafitin oksitleyicilerle etkileştirilmesiyle üretilen GO'in kimyasal ya da termal indirgenmesi en popüler yöntemlerden biri olarak düşünülmektedir. Bu yöntem bir veya birkaç grafen tabakasının üretilmesinde de başarılıdır.



Şekil 1.9. Grafen sentez yöntemlerinin şematik gösterimi

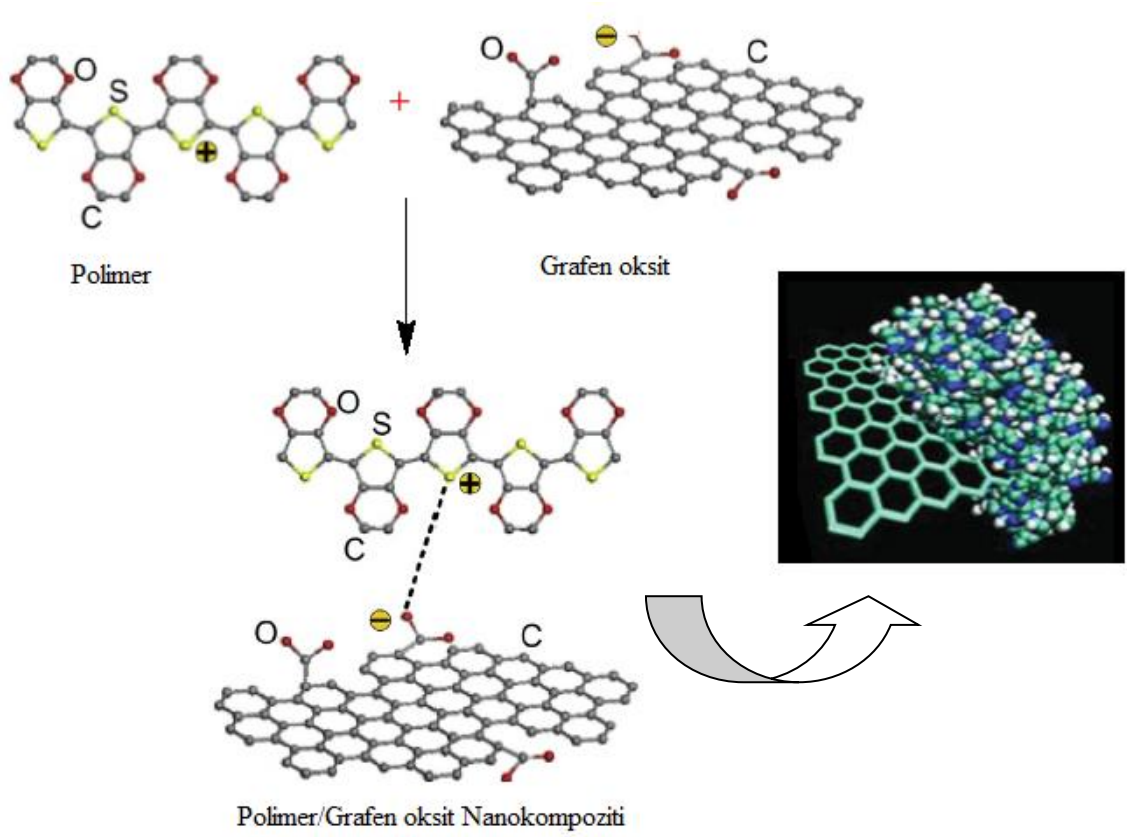
Grafit oksit (GO) veya indirgenmiş grafen oksit üzerine metal, metal oksit, yarıiletken nanopartikül/nanokümler, iletken polimerler gibi kovalent olarak tutturulan inorganik materyallerin ilginç grafen türevleri oluşturdukları belirlenmiş ve bu alandaki araştırmalar son birkaç yılda büyük bir artış göstermiştir. Polimer/grafen oksit kompozitleri genellikle kimyasal polimerizasyon ile hazırlanmışlardır.

Bu tez kapsamında geçiş-metal heksaziyanometallerin bir üyesi olan katalitik özellikli Prusya mavisi (PM) metal partikülleri ve iletken bir polimer olan PEDOT ile grafen yapısının bir araya gelmesiyle oluşan ikili ve üçlü modifiye film elektrotların elektrokimyasal sentezi araştırılmıştır.

1.6. Kompozit Malzemeler

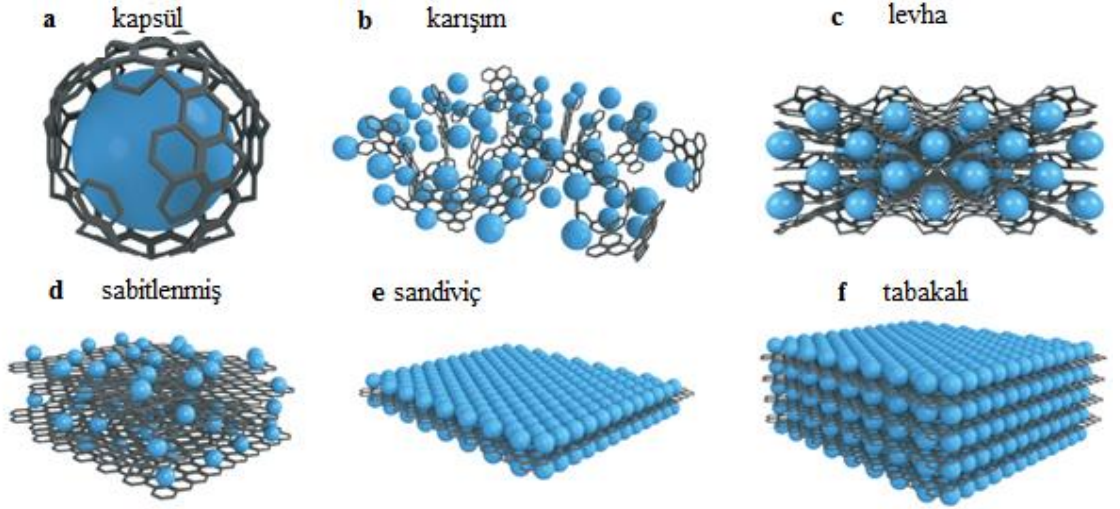
Kompozit; iki veya daha fazla farklı özelliklere sahip malzemelerin üstün, eşsiz ve benzersiz yeni bir malzeme oluşturmak için bir araya getirilmesidir. Kompozit malzemeler genellikle matris ve dolgu maddelerinden oluşur. Matris ve dolgu malzemesinin uygun bir kombinasyonu seçilerek, belirli bir uygulamanın gereksinimlerini tam olarak karşılayan yeni bir malzeme yapılabilir. Kompozitlerin avantajı hafif ve dayanıklı olmasıdır. Dezavantajı ise genellikle maliyetleridir. Ortaya çıkan ürün daha verimli olmasına rağmen, ham maddeler genellikle pahalıdır. Nanoteknoloji alanında makro boyutlu olan kompozit malzemelerin kullanılması için nanoboyuta düşürülmesi zorunlu hale gelmiştir. Kompozit malzemedeki fazlardan en az birisi 100 nm'nin altında olduğu zaman nanokompozit elde edilir. Nanoboyut malzemelere optiksel, elektriksel ve mekanik olarak üstün özellikler kazandırdığından son yıllarda oldukça popüler olmuştur. Bu durum nanoölçekte yüksek yüzey alanı/hacim oranından kaynaklanmaktadır.

Son yıllarda özellikle karbon temelli fulleren, karbon nanotüp ve grafenin keşfi ile üstün mekanik, termal ve elektriksel özellik sergileyen kompozit tasarımı yoğun araştırma konusu olmuştur. Bu yapılar arasında karbon nanotüp içeren nanokompozitler biyomedikal, sensör ve katalizör gibi araştırma alanlarında ilgi çekmektedir. Ancak yine de grafen temelli kompozitler karbon nanotüp içerenler ile karşılaştırıldığında daha yüksek yüzey alanına sahip olmalarının yanında metal, metal oksit, nanopartiküller/nanokümler gibi inorganik malzemelerin grafen/GO yüzeyine tutturulabilmesi gibi avantajlara sahiptirler. Polimer/grafen oksit nanokompozit sentezinin şematik gösterimi Şekil 1.10'da verilmiştir.



Şekil 1.10. Polimer/grafen oksit nanokompozit sentezinin şematik gösterimi

Sentezlenmek istenen grafen temelli kompozitlere ait yapısal modellemeler farklı şekillerde olabilmektedir (Şekil 1.11). Kompozit malzemeyi oluşturacak parçacığın (metal, metal oksit veya polimer) etrafı grafen düzlemi tarafından çevrenirse parçacık bu yapı içerisine hapsolür ve böylece kapsül halinde bir şekil alır (Şekil 1.11.a). Kompozit hazırlanırken grafen ve aktif maddeler ayrı ayrı sentezlenir ve mekanik olarak karıştırılırsa karışım yapı elde edilir (Şekil 1.11.b). Bu yapıda, grafen iletken bir matris malzeme olarak işlev görür. Aktif madde parçacıkları çoklu grafen levhalarla sarılabilir (Şekil 1.11.c) ve nanoparçacıklar grafen yüzeyine sabitlenirse sabitlenmiş kompozit yapı elde edilir (Şekil 1.11.d). Bu kompozit yapısı grafen kompozitler için en yaygın olanıdır. İki parçacık katmanının arasında tek bir tabaka grafen örgüsünün yer alması ile de sandviç yapı olarak bilinen yapı elde edilir (Şekil 1.11.e). Bu sandviç yapısının kendi içerisinde tekrar edilmesi ile tabakalı model oluşturulur (Şekil 1.11.f).

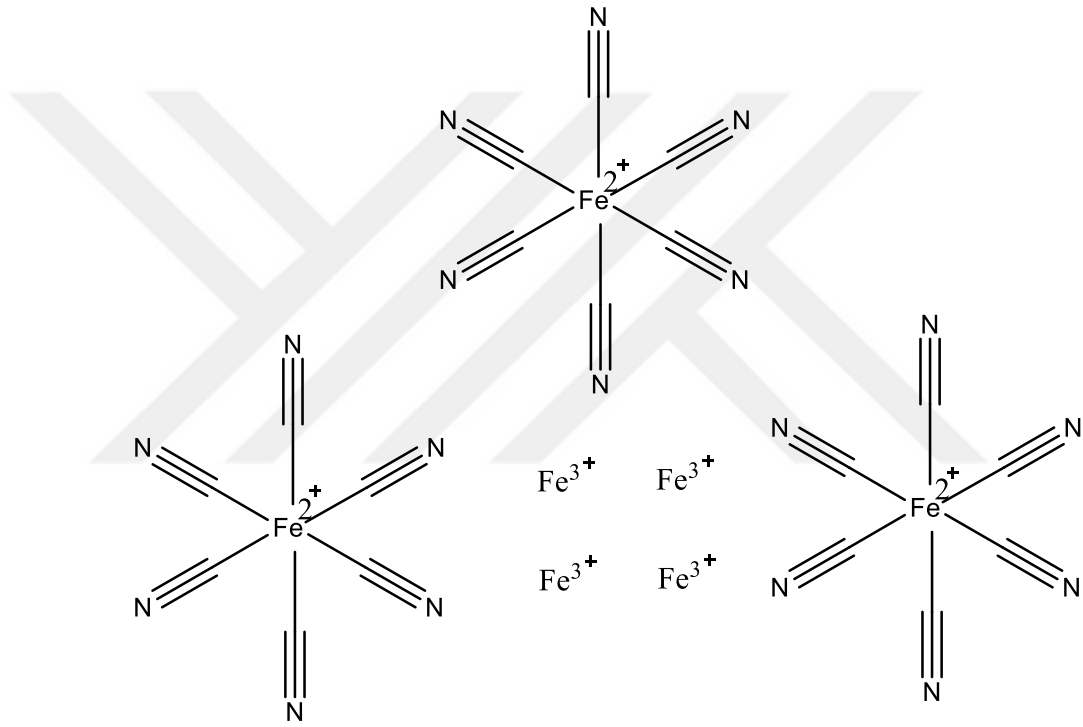


Şekil 1.11. Grafen kompozit malzemelerinin farklı yapılarının şematik gösterimi

Son yıllarda, kompozit nanometaryaller enerji depolama ve dönüştürme cihazlarında kullanılmaya başlandı. Grafen malzemesi tek başına üstün elektriksel özellikler sergilemesine rağmen süperkapasitör uygulamalarında kullanımı kısıtlıdır. Grafenin süperkapasitör kullanımında polimerler ile kompozit yapılarak bu iki malzemenin bir araya gelmesiyle sinerjik etki oluşmuş ve kompozitin süperkapasitör verimini arttırdığı görülmüştür. Grafen ile iletken polimerler düşük maliyetli ve çevre dostu enerji depolamasının yanı sıra iyi hızlı şarj/deşarj davranışı, üstün kimyasal kararlılık, büyük hacim/yüzey oranı ve geniş bir elektrokimyasal pencerede çalışma olanağı sergilerler. Ancak kapasitör uygulamalarındaki daha iyi film oluşumu ve verim sorunlarını çözmek için grafit/PPy, PANI/aktif karbon, p-katkılı 3-metiltiyofen (PMET)/aktif karbon sistemleri, grafen-PANI kompozitleri literatürde çalışılmış ve bu kompozitlerin verimi arttırdığı tespit edilmiştir. Bu kompozitler arasında PEDOT'un elektrot yüzeyine iyi bir şekilde tutunması, yüksek iletkenlik ve mekanik dayanıklılık özelliklerinden dolayı grafen ile oluşturulan kompozitleri süperkapasitör ve yakıt hücreleri için elektrodun performansını daha iyi arttırmıştır.

1.4. Prusya Mavisi (Prussian Blue)

Prusya mavisi (PM), demir-demirsyanid ya da demir(III)-hekzasiyanoferrat(II), ilk olarak 1704 yılında Diesbach tarafından Berlin’de sentezlenmiş ve mürekkep, lake ve boya yapımında geniş bir şekilde kullanılmıştır. Bununla beraber, 1978 yılında Prusya mavisinin elektrokromik özellikte olduğu gösterilmiştir.



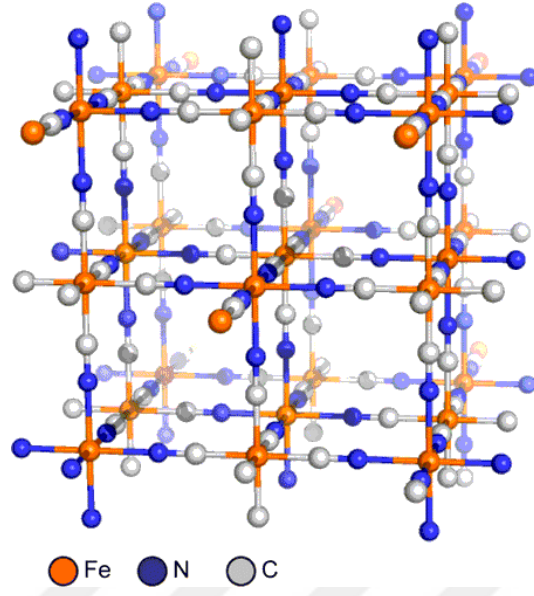
Şekil 1.12. Prusya mavisinin açık yapısı

PM, çok çekirdekli geçiş-metal hekzasiyanometallerin bir prototipidir ve bu malzemeler çözünmez valans bileşiklerinin önemli bir kısmını oluştururlar. Bu malzemeler, başka metallerin iyonlarını içerebildikleri gibi değişen miktarlarda suda içerebilirler. Prusya mavisinde, Fe^{III} ve Fe^{II} en genel iki oksidasyon durumunu gösterir ve bu malzeme genel olarak demir(II) ile hekzasiyanoferrat(III) tuzunun sulu çözeltilerinin karıştırılması ile hazırlanır.

PM'nin ince filmleri, genelde, elektrokimyasal biriktirme ile elde edilir. Elektrokimyasal olarak elde edilen PM filmleri, kısmi olarak yükseltgendiklerinde Prusya yeşili rengini alırlar, tamamen yükseltgendiklerinde ise prusya kahverengisinin rengi meydana gelir. PM'nin indirgenmesi ise Prusya beyazının elde edilmesine yol açar. Geçmişte, PM kullanan elektrokromik cihazlarda, bu malzemenin tek başına kullanıldığı cihazlar olarak üretildiler. Sonraları, PM ve WO₃ sırasıyla anodik ve katodik renklenmiş malzemeler olduklarından tek bir cihaz içinde kullanılmaya başlandılar. Daha sonraları ise, pek çok araştırmacı, PM'ni iletken polimerlerle bir araya getirerek elektrokromik aygıt araştırmalarında kullanmışlardır. Örneğin, mavi-açık yeşil arası çalışan bir elektrokromik aygıt için polianilin ve PM kullanılmıştır.

PM dışında, rutenyum moru, vanadyum heksasiyanoferrat, bakır heksasiyanoferrat, ve karışım-metal heksasiyanoferratları da metal heksasiyanoferratlar olarak elektrokromik malzeme olarak kullanılmışlardır.

Geçiş metallere $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ve $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ gibi yapıtaşları ile tepkimeleri sonucu sentezlenen gözenekli PM benzeri yapılar yüksek sıcaklık veya basınç gibi zor şartlara dayanıklı oldukları, kolay hazırlandıkları ve çok amaçlı oldukları için bunların hidrojen depolamaları ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. PM'nin üç boyutlu yapısı Şekil 1.13'de gösterilmiştir.



Şekil 1.13. Prusya mavisinin üç boyutlu yapısı

2. KAYNAK ÖZETİ

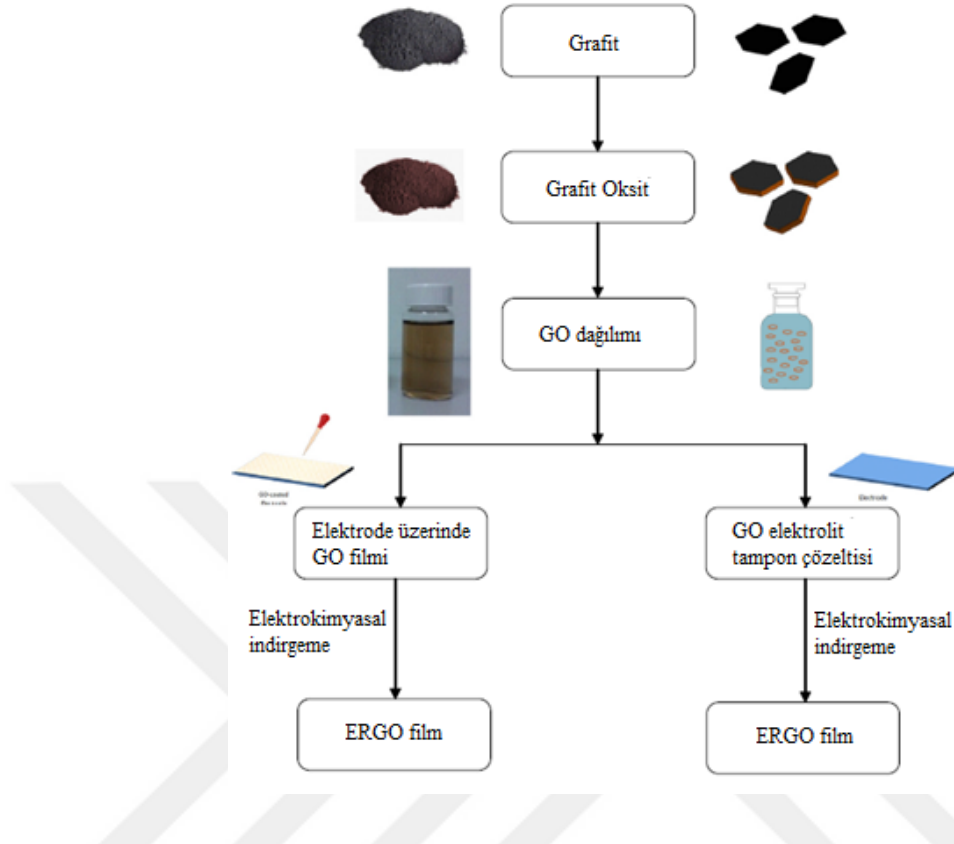
2.1. Grafen Oksitin Elektrokimyasal İndirgenme Yöntemleri

Sulu çözeltilerde oda sıcaklığında GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi ile yapısındaki oksijen foksiyonel grupların elektrokimyasal indirgenmesi ile grafen yapısı oluşturulabilir. Kimyasal indirgemedan farklı olarak elektrokimyasal indirgenmede hidrazin, sodyumborhidrür gibi zararlı kimyasal ajanlar olmaksızın GO, elektrot yüzeyinde indirgenebilir. Bu tür yöntemde zararlı indirgeyiciler kullanılmadığından oluşacak yan ürünlerin zararlı etkileri de ortadan kaldırılmış olur. Elektrokimyasal prosedür tek ve iki aşamalı olmak üzere farklı tekniklerle gerçekleştirilebilir. tek kademeli elektrokimyasal sentez yöntemi ile elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO) ince filmleri üretmek için, tampon ortamında sulu bir koloidal süspansiyondan GO tabakaları elektrot yüzeyinde doğrudan elektrokimyasal olarak indirgenebilir. Elektrokimyasal indirgeme işlemi, oda sıcaklığında standart üç elektrotlu bir elektrokimyasal sistemde dönüşümlü voltametri (CV), doğrusal tarama voltametri (LSV), diferansiyel puls voltametri (DPV) ve sabit potansiyel (CP) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir. Elektrokimyasal indirgenme mekanizmasında, GO tabakaları elektrot yüzeyinde elektron alışverişi gerçekleştirir ve bu da doğrudan elektrot yüzeyine yapışan çözünmeyen ERGO ince filmlerinin oluşmasını sağlar.

Sabit potansiyel (CP) tekniğinde GO süspansiyonunu tamamen indirgemek için sabit bir negatif potansiyel belirli bir süre boyunca uygulanır. GO tüketildikçe sistemden geçen akım zamanla azalır ve indirgenme tamamlandığında sıfıra yaklaşır. GO'nin ERGO'ye tamamen indirgenmesi için uygun katodik indirgenme potansiyeli ve zaman seçimi çok önemlidir. Daha negatif bir potansiyel uygulaması GO indirgenme oranını arttırdığı bulunmuştur. Guo ve arkadaşları (2008) doygun kalomel elektroda (SCE) karşı $-1,3$ V'ta GO'teki C=O fonksiyonel gruplarının indirgenme süresinin uzatılması ile tamamen indirgenebildiğini göstermişlerdir. Ancak O-H ve C-O-C fonksiyonel grupları SCE'ye karşı $-1,5$ V'luk daha negatif bir potansiyelde indirgenebilir. ERGO'teki oksijen içeriği daha negatif potansiyel uygulanması ile azalmasına rağmen, birkaç çalışmada SCE'ye

karşı -1,5 V'tan daha negatif bir potansiyel uygulanmasının suyun indirgenmesinden kaynaklanan hidrojen gazı çıkışına yol açabileceği raporlanmıştır. Bu H₂ çıkış reaksiyonu GO tabakalarının çalışma elektroduna yaklaşmasını ve elektrokimyasal indirgenme işlemini tamamlamasını engelleyen fiziksel bir bariyer oluşturur.

Genellikle GO'nun sulu süspansiyonundan elektrokimyasal indirgemesi, 0 V ile -1,5 V potansiyel aralığında ve 20 ile 100 mV/s tarama oranlarında gerçekleştirilmiştir. Bir çalışma elektrodunda sulu bir süspansiyondan GO'nun doğrudan elektrokimyasal indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramın iki katodik akım piki sergilediği bildirilmiştir. Demir ve grubu (2013) Ag/AgCl 3 M NaCl elektroduna karşı ilk indirgenme pikinin -0,4 V ile -0,6 V aralığında ve ikinci indirgenme pikinin -0,6 V ile -1,0 V aralığında oluştuğunu bildirmişlerdir. Bazı araştırmacılar da, katodik pik 2'yi GO'nun geri dönüşümsüz elektrokimyasal indirgenme sürecinden kaynaklandığını bildirdiler. Pik 1'in ise, grafen düzleminde CV tekniği kullanılarak indirgenemeyecek kadar kararlı olan oksijen içeren gruplardan dolayı oluştuğunu raporlamışlardır. Bir sulu süspansiyondan GO'nun elektrokimyasal indirgemesi için alınan dönüşümlü voltammogramın ilk taramada katodik pikler için bazı benzerlikler gözlemlenmesine rağmen, ardışık potansiyel taramalarında gözlem ve yorumda farklılıklar vardır. Chen *et al.* (2011) ve Liu *et al.* (2011) ardışık potansiyel taramalarda pik akımlarının sürekli bir şekilde arttığını bildirmişlerdir ve iletken grafenin doğrudan GO süspansiyonundan elektrot yüzeyine depozit olduğunu açıklamışlardır. GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi için uygulanan bu yöntemler Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



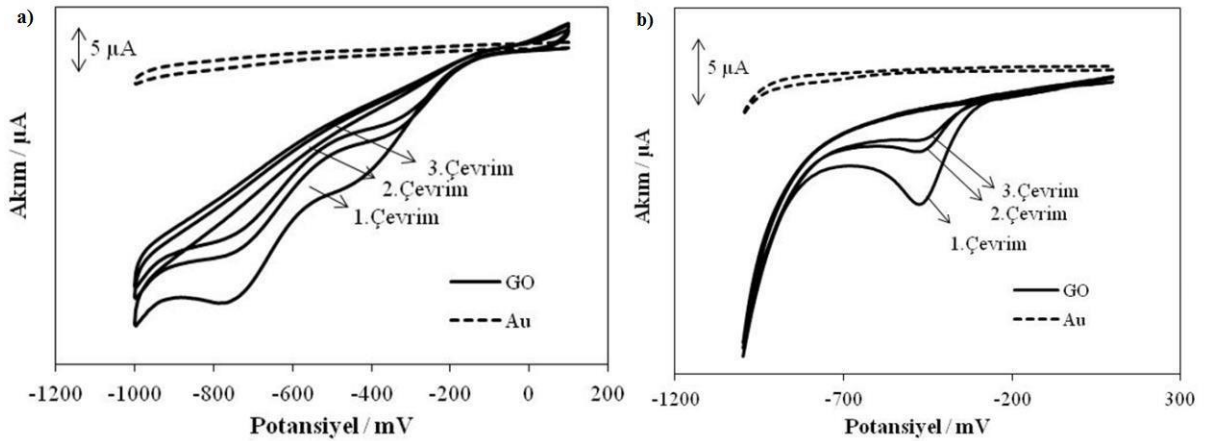
Şekil 2.1. ERGO sentezinde elektrokimyasal indirgeme yaklaşımının şematik gösterimi

İki aşamalı elektrokimyasal yaklaşımda ise, GO'nun ince bir filmi önce plastik veya cam gibi yalıtkan ya da indiyum kalay oksit, camsı karbon veya Au gibi iletken substratlar üzerine depozit edilir ve bu elektrot bir tabaka olarak işlev görür. Daha sonra bu tabaka GO-kaplı bir elektrot oluşturmak üzere kurutulur. GO-kaplı elektrot ERGO filmleri üretmek için bir tampon veya destek elektrolitinin varlığında, standart bir üç-elektrotlu elektrokimyasal sistem kullanılarak elektrokimyasal indirgemeye tabi tutulur.

Fosfat tampon çözeltisi (PBS), GO filmlerin elektrot yüzeyine iki aşamalı elektrokimyasal indirgemesinde destekleyici bir elektrolit olarak yaygın olarak kullanılmasına rağmen, KCl, KNO₃ ve NaCl gibi diğer destek elektrolitlerinin de kullanılabileceği raporlanmıştır. GO süspansiyonlarının elektrokimyasal indirgemesi için fosfat tampon çözeltisi kullanılması asidik ortamda pH 4 ve bazik pH 7,2 değerlerine kadar çalışma imkanı sunmuştur. Tek adımlı elektrokimyasal yaklaşımın aksine, GO'nun iki aşamalı yaklaşımda film modifikasyonu genellikle elektrokimyasal

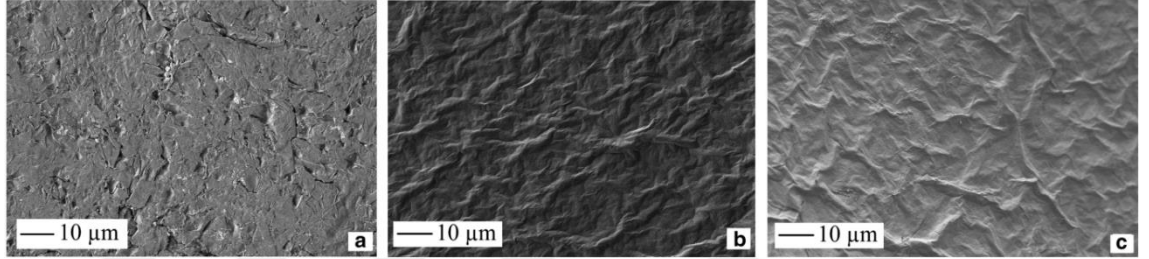
olarak asit veya hemen hemen nötr pH şartlarında elektrokimyasal olarak indirgenir. Düşük bir pH ortamı, GO'in elektrokimyasal indirgenmesine katıldığına inanılan hidrojen iyonlarını (protonlar) oluşturur.

Grubumuz tarafından GO'in elektrokimyasal indirgenmesi Au elektrot yüzeyinde doğrudan indirgenme ve adsorplanmış türlerin indirgenmesi olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak araştırılmıştır (Öztürk Doğan *et al.* 2013). Çıplak Au elektrot için 0,1 M KNO₃ ve pH 2 tamponundan oluşan elektrolit ortamında GO süspansiyonunun doğrudan yapılan elektrokimyasal indirgenmesine ait voltamogram Şekil 2.2'de verilmiştir. Bu voltamogramda yayvan ve geri dönüşümsüz iki indirgenme piki elde edilmiştir. Bu piklerden düşük şiddetli ilk katodik pik -0,4 ile -0,6 V bölgesinde yer alırken, ikinci geri dönüşümsüz katodik pik -0,6 V ile -0,8 V potansiyel bölgesinde gözlenir. Doğrudan elektrokimyasal redüksiyon esnasında çevrim sayısı arttıkça indirgenme pik akımlarının azaldığı ama sabit bir değere asla ulaşmadığı gözlenmiştir. Voltametrik açıdan akımın sıfır olmaması yüzeye sürekli olarak difüzyon ile GO türlerinin yüzeye ulaştığını ifade etmektedir. Bu dönüşümlü voltametrik sonuçlar; -0,9 V potansiyel değerinde Au elektrot yüzeyinde GO çözeltisinden doğrudan elektrokimyasal indirgenme ile indirgenebilecek oksijen içeren fonksiyonel grupların çoğunun ortamdaki uzaklaştırılabileceğini göstermektedir.



Şekil 2.2. Au elektrot üzerinde GO süspansiyonunda GO'in doğrudan indirgenmesine ait 100 mV.s⁻¹ tarama hızında alınan voltamogram

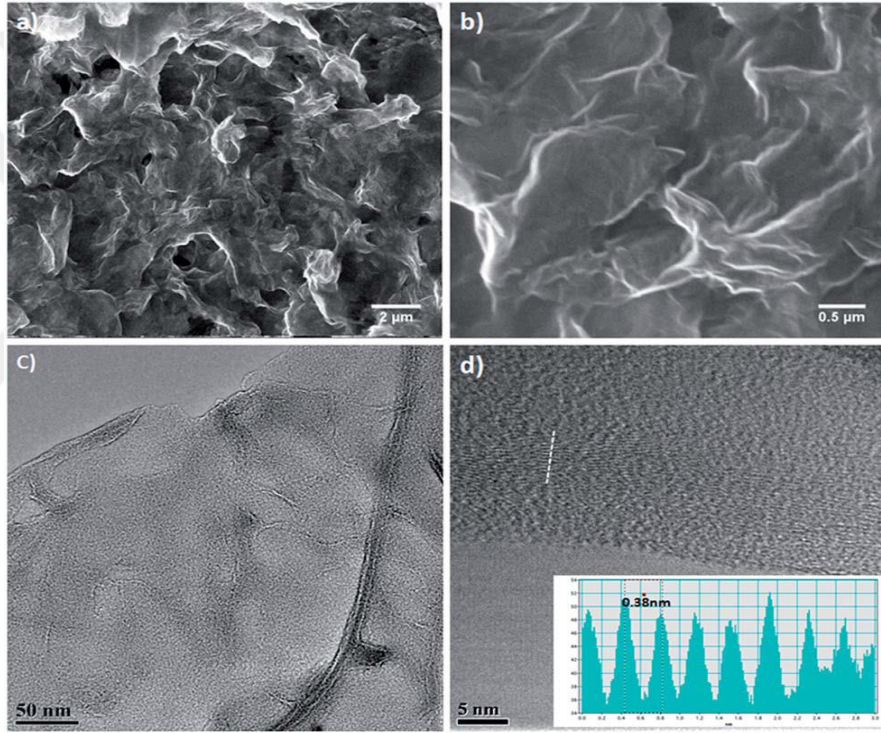
Basirun *et al.* (2013) GO filmini grafit üzerine buharlaştırmışlar ve GO'ı indirgeyerek ERGO filmleri üretmek için 6 M KOH çözeltisinde Hg/HgO referans elektroduna karşı 0 V ile -1,45 V potansiyel bölgesinde 25 mV.s^{-1} tarama hızında voltametrik çevrim yöntemi ile 40 çevrim yapılarak elektrokimyasal indirgeme yapmışlardır (Basirun *et al.* 2013). Voltametrik incelemede çözeltilerden oksijen uzaklaştırılmasının etkisi araştırılmıştır. Oksijen içeren çözeltilerde sistemden geçen hem akım hem de yük, pozitif ve negatif taramaların her ikisi için de daha yüksek bulunmuştur. Bu durum GO'ın elektrokimyasal indirgenmesinin yanı sıra oksijen indirgenme reaksiyonunun da gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 2.3. (a) grafit yüzeyi (b) grafit üzerinde buharlaştırılmış GO ve (c) grafit üzerinde ERGO in FESEM görüntüleri

GO elektrot yüzeyinde damlatıldıktan sonra elektrokimyasal olarak indirgendiğinde ERGO yapıları elde edilebilmektedir. Bikkarolla ve arkadaşlarının (2014) yaptıkları çalışmada toplam 5 mg grafit oksit, 1 ml saf su içinde 60 dakika ultrason işleminden geçirilmiştir. Homojen şekilde dağılan GO çözeltisine 50 µl Nafion ilave edilerek 30 dakika daha sonike edilmiştir. GO çözeltisi (4 µl), 3 mm çapındaki camı karbon elektrot (GCE) yüzeyine damlatılmış ve bir kızılötesi lamba altında kurutulmuştur. Elektrot yüzeyine tutunan GO'ın elektrokimyasal indirgenmesi, Ag/AgCl referans elektrotu ve platin karşıt elektrot içeren standart bir üç elektrotlu hücrede 0,1 M Na_2SO_4 çözeltisi içinde 50 mV.s^{-1} tarama hızında 0 V ile -1,5 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil.2.4'te ERGO'ın SEM, TEM ve HRTEM karakterizasyon analizleri göstermektedir. ERGO için alınan SEM görüntüsü GO tabakalarının hidrotermal indirgenmesi ile elde edilen 3-boyutlu poröz morfolojisi ile benzerlik göstermiştir. ERGO'ın ileri düzey morfolojik analizi için TEM görüntüsü

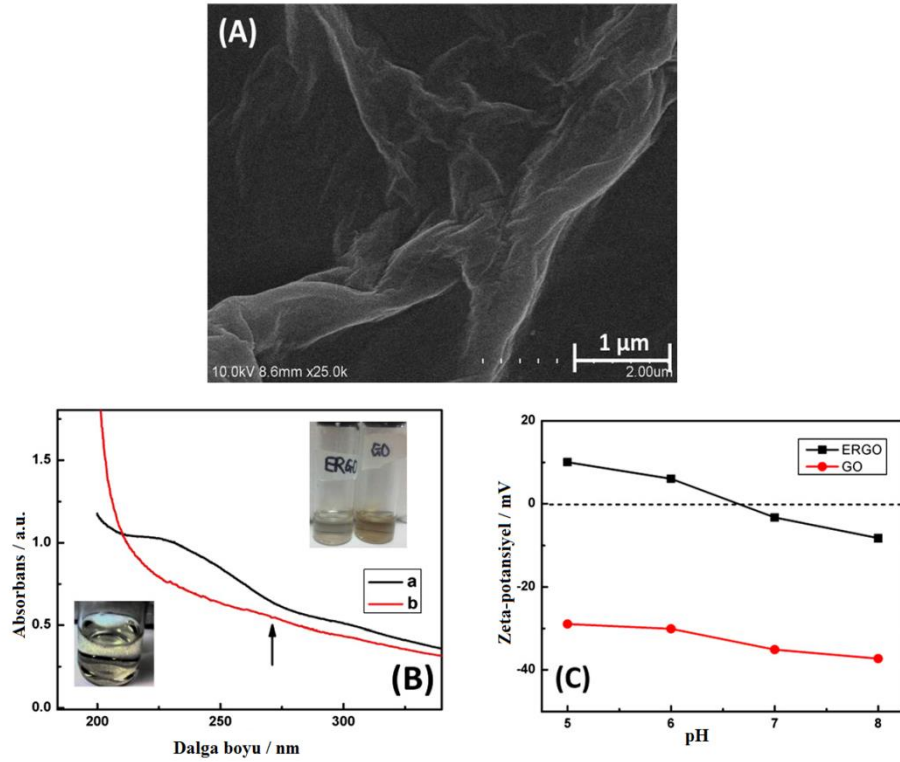
alınmıştır. Bu görüntüde transparan grafen tabakalarının elektrokimyasal indirgenme ile kusur yapılarının oluşmasından dolayı rastgele katlandığı gösterilmiştir. HRTEM görüntüsünde ise 8-9 tabaka grafen tabakası içerdiği ve iç tabakalar arası mesafelerinin yaklaşık 0,38 nm olmasına bağlı olarak ERGO'nun (002) düzleminde olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca GO ile kısmen indirgenmiş grafen oksit yapılarının alkali ortamda oksijen indirgeme reaksiyonuna (ORR) karşı katalitik etkileri karşılaştırılmış ve indirgenmiş yapıda daha iyi katalitik etkinlik gözlenmiştir (Bikkarolla *et al.* 2014).



Şekil 2.4. (a ve b) GCE üzerinde ERGO'nun SEM görüntüsü (c) ERGO'nun TEM görüntüsü (d) ERGO'nun HRTEM görüntüsü ve ERGO'nun katlanmış kenarındaki ardışık tabakalar arasındaki mesafeleri göstermektedir.

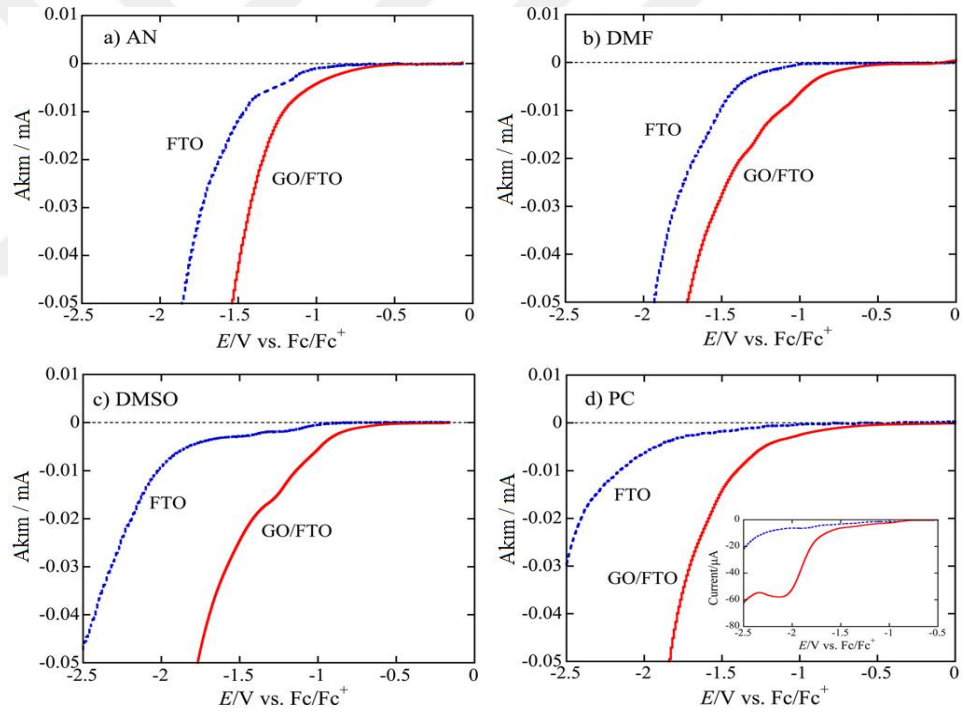
Elektrot yüzeyine damlatılan GO'nun bir başka indirgenme ortamı olarak pH'sı 5 olan 0,05 M'lık $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ tampon çözeltisi kullanılmıştır (Yang ve Gunasekanan, 2013). Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0 V ile -1,5 V potansiyel aralığında 100 çevrim alınarak GO'nun ERGO yapısına dönüşmesi sağlanmış ve EIS ve zeta-potansiyel ölçümlerinde daha düşük yük transfer direncine ulaşıldığı belirlenmiştir. Şekil 2.5'te bu deneysel şartlarda sentezlenen ERGO filminin karakterizasyonu

özetlenmiştir. GO'nin elektrokimyasal indirgenmesinden sonra UV-Vis spektrumunda 230 nm'de gözlenen absorpsiyon piki 270 nm'ye kaydığı ve şiddetinde azaldığı belirlenmiştir. Bu meydana gelen değişiklikler aromatik C-C bağlarındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerinin elektrokimyasal indirgenme ile zarar görmesinden kaynaklanmaktadır. GO sulu çözeltide iyi bir şekilde dağıldığında kahverengi renkte görülür ve GO'nin yüzeyinde bol miktarda oksijen içeren grupların bulunması sulu süspansiyonun aylarca stabil kalmasını sağlar. ERGO yapısı siyah renkte olup, elektrokimyasal indirgenmeden sonra oluşan hidrofobik grupların artmasından dolayı sulu çözeltide gözle görülebilen çözünmeyen küçük partiküller içerir.



Şekil 2.5. (A) ERGO'nun SEM görüntüsü. (B) UV ışın spektrumu $20 \mu\text{g}^{-1}$ (a) GO and (b) ERGO. Sağ üstteki fotoğraflar GO ve ERGO çözeltisinin görüntüsünü gösterirken, sol alttaki fotoğraf ise ERGO'nun çözeltisini göstermektedir. (C) Farklı pH'lar altında GO'nin ve ERGO'nin Zeta Potansiyeli.

Literatürde GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi için sulu ortam yerine bazı organik çözücülerin kullanıldığı çalışmalarda mevcuttur (Harima *et al.* 2011). İletken substratlar üzerine damlatılan GO filmleri için alınan akım-voltaj eğrileri, GO'nin asetonitril (AN), dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve propilen karbonat (PC) çözeltilerinde başarılı bir şekilde indirgenmiş olduğunu göstermiştir (Şekil 2.6). PC'de indirgenmiş GO filmleri diğer çözücülerde elde edilenler ile karşılaştırıldığında $147,2 \text{ F g}^{-1}$ spesifik bir verim elde edilmiştir. GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi ayrıca alüminyum folyo içeren Al elektrotları üzerinde araştırılmış ve spesifik kapasitesinin diğer metal elektrotların değerlerine yakın olduğu bulunmuştur.



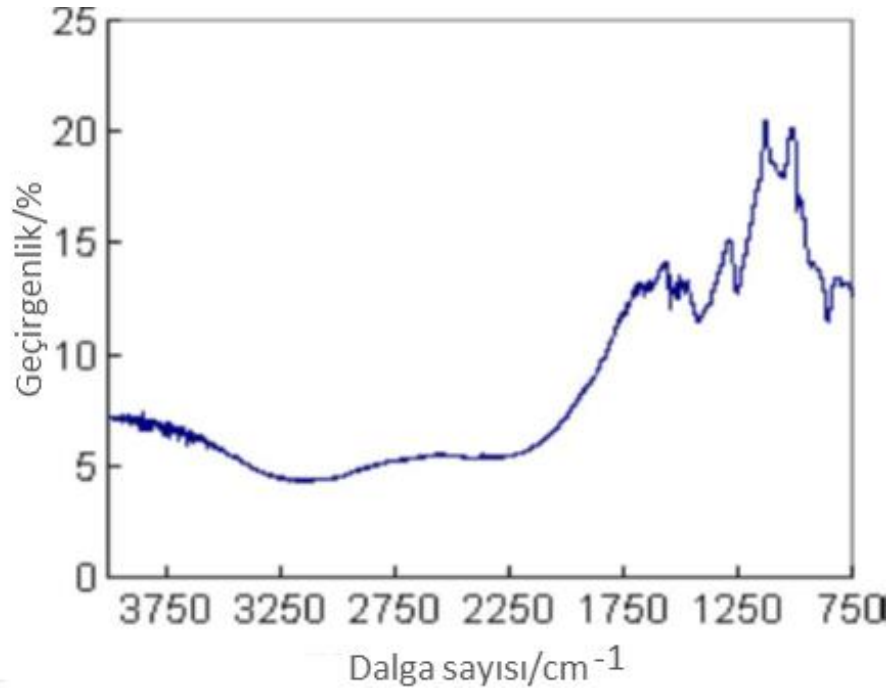
Şekil 2.6. 10 mV.s^{-1} de $0,5\text{M Et}_4\text{NBF}_4$ içeren organik solventlerde FTO ve GO (0,1 mg)/FTO elektrotlarının doğrusal taramalı voltamogramları: (a) asetonitril (AN), (b) dimetilformamid (DMF), (c) dimetilsülfoksit (DMSO) ve (d) propilen karbonat (PC).

2.2. PEDOT'un Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Elektropolimerizasyon ince, tek bir bileşime sahip ve yapışkan film oluşumuna sebep olmasının yanı sıra küçük yüzey alanında yüksek geometrik uyumlu filmlerin artan çevrim sayısına bağlı olarak kalınlık kontrolünü de sağlar. PEDOT filmleri hem sulu hem de susuz ortamda homojen olarak elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Ayrıca PEDOT filminin iletkenliği de kullanılan iyonlarla değişmez. PEDOT filmi diğer iletken polimer filmleri ile karşılaştırıldığında fosfat tampon çözelti ortamında yüksek stabilite sergiler. Bu durum PEDOT polimerini sensör uygulamaları gibi sulu ortam çalışmalarında avantajlı kılar.

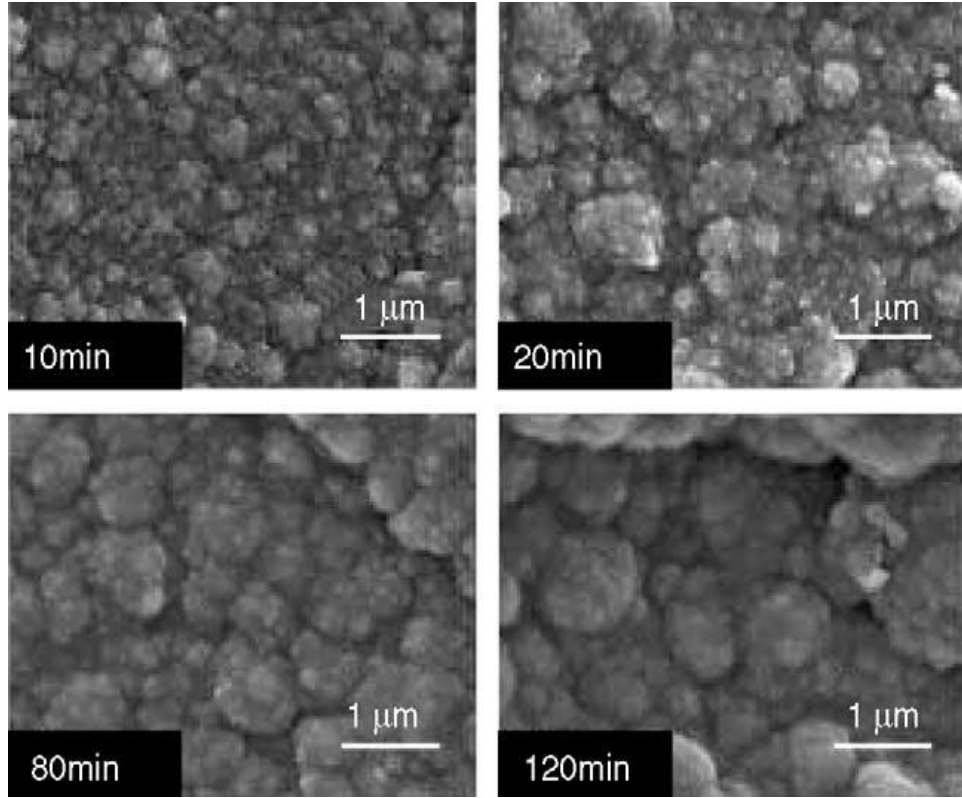
PEDOT/Au nanopartikülleri sulu ortamdan elektrokimyasal polimerizasyon ile hazırlanmıştır (Lin *et al.* 2016). 10 µL EDOT ve 10 µL altın nanopartikül kolloidi 5 mL su içerisine eklenmiş ve 10 dk ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Bu çözelti karışımının GCE yüzeyinde 1,1 V'ta 400 sn süre ile elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PEDOT filmi LiClO₄ gibi organik ortamda sentezlenen filme benzerlik göstermektedir.

PEDOT ve PEDOT'un farklı iyonlarla katkılanmış monomerleri ClO₄, dodesil sülfat ve poli(stiren sülfonat) (PSS) içeren sulu çözeltilerden elektrokimyasal olarak polimerize edilebilir. Literatürde PEDOT ve onun türevlerinden biri olan sulfonatoalkolsi EDOT (S-EDOT) altın elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Elektrokimyasal hücre sisteminde Pt karşıt elektrot ve SCE referans elektrot kullanılmıştır. Beş dakika boyunca N₂ gazı geçirilmiş 0,01 M EDOT ve 0,05 M S-EDOT içeren monomer çözeltisinde elektrokimyasal dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile depozisyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 10 mV/s tarama hızında çalışma elektrodu üzerinde SCE'ye karşı -0,9 V ve 0,5 V aralığında potansiyel uygulanarak PEDOT/S-EDOT polimeri sentezlenmiştir. Altın elektrot yüzeyine elektrodepozit edilen PEDOT/S-EDOT iletken filmlerinin düşük impedansa, yüksek yüzey alanına ve iyi yük kapasitesine sahip oldukları tespit edilmiştir (Xiao *et al.* 2004).



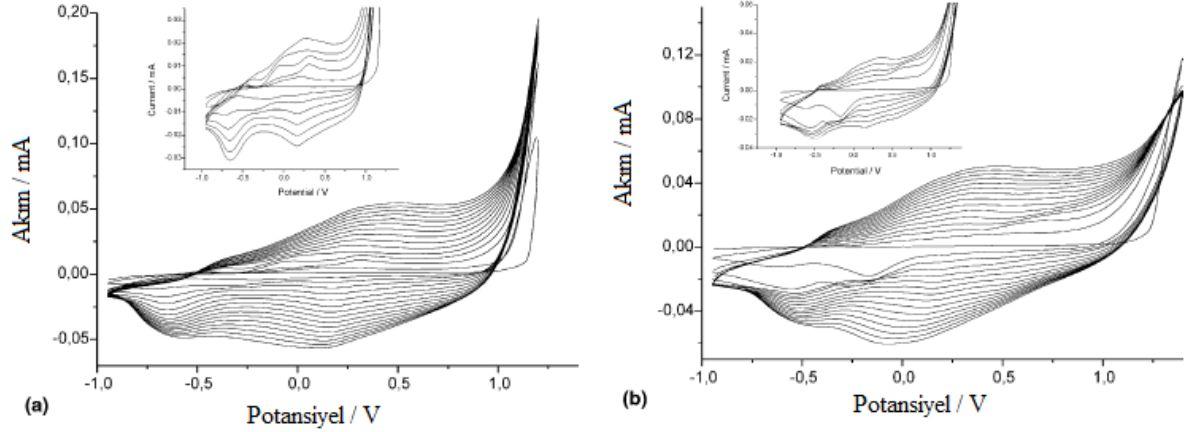
Şekil 2.7. PEDOT/S-EDOT kaplı elektrodun FTIR spektrumu

PEDOT/S-EDOT kaplı elektrot için alınan FTIR spektrumunda, PEDOT yapısına ait önemli absorpsiyon pikleri incelenmiştir (Şekil 2.7). 1590, 1490 ve 1400 cm^{-1} değerlerinde gözlenen absorpsiyon pikleri EDOT monomerindeki tiyofen halka yapısından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 878 cm^{-1} 'deki pik ise halkalı eter yapısındaki C-O-C simetrik titreşim hareketiyle ilişkilidir. Şekil 2.8'te PEDOT/S-EDOT kaplı elektrot için alanın SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde yüzey morfolojisi içerisinde oyuklar bulunan karnabahar yapısındadır. Bu nedenle elektrot yüzey alanı artmaktadır. Elde edilen SEM görüntüsündeki film yapısı polipirol filmleri ile karşılaştırıldığında gerçek yüzey alanı olarak 50 kat daha fazla olup aynı yanal boyutlar için daha pürüzsüzdür.



Şekil 2.8. PEDOT/S-EDOT filmlerinin zamana bağlı SEM görüntüsü

Damlin *et al.* (2004) oda sıcaklığında iyonik sıvı olan 1-butil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat (BMIMBF_4) ve 1-butil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat (BMIMPF_6) elektrolitler kullanılmıştır. Bu elektrolitler hava ve neme karşı karardır. PEDOT'un elektrokimyasal polimerizasyonunu ve p-/n-doping işlemini dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. İyonik sıvılarla hazırlanan filmlerin yapıları, organik ortamda hazırlanan PEDOT filmleriyle karşılaştırılmış ve hem organik ortamda hemde iyonik ortamda büyütülen PEDOT filmlerinin orta infrared ve UV-Vis bölgelerinde benzer absorban davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. 0,1 M EDOT içeren BMIMBF_4 elektrolit ortamında PEDOT'un elektrokimyasal polimerizasyonuna ait büyüme voltamogramı Şekil 2.9'da gösterilmiştir. PEDOT'un organik elektrolitlerde p tipi katkılanması çeşitli yöntemlerle kapsamlı olarak incelenirken, n tipi katkılanması özellikleri üzerinde daha az zaman harcanmıştır. Bunun nedeni, atmosferik koşullar altında organik elektrolitlerde indirgenmiş PEDOT formunun kararsızlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.9. (a) 50 mV/s tarama hızı kullanılarak 0,1 M EDOT içeren BMIMBF₄ elektrolitinde Pt-disk elektrodu üzerine +0,95 V ve +1,3V potansiyel aralığında PEDOT'un 15 çevrim elektrokimyasal polimerizasyonu, (b) "a" ile aynı koşullar altında BMIMPF₆ iyonik sıvısı içindeki elektrokimyasal polimerizasyonu.

0,1 M EDOT içeren BMIMBF₄ ve BMIMPF₆ iyonik sıvıları içinde elektrot yüzeyinde polimer filmin sürekli büyümesini gösteren ardışık voltametrik taramalar Şekil 2.9.a ve Şekil 2.9.b'de gösterilmiştir. BMIMBF₄ içinde alınan voltamogramın ilk çevriminde 0,05 V ve +0,32V'ta olmak üzere iki oksidasyon piki elde edilmiştir (Şekil 2.9.a). Devam eden çevrimlerde 0,38 V'ta bir yeni pik oluşumu gözlenebilir ve bahsedilen iki yükseltgenme piki birbirinin içinde birleşerek tek pik görüntüsü alır. İndirgenme yarı çevriminde ise 0,64 V ve +0,13 V'ta iki indirgenme piki görülür.

BMIMPF₆ içerisindeki EDOT'un elektropolimerizasyonu boyunca alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil.2.9.b'de gösterilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon prosesi iyonik sıvının anyon bileşeninden etkilenir. İlk polimerizasyon çevrimi sırasında +0,04 V, +0,28 V ve +0,64 V'ta olmak üzere üç oksidasyon piki görülebilir. Artan çevrim sayılarında 0,38 V'ta bir tepe noktası oluşumu BMIMPF₆ ortamında da gözlemlenir. Ancak film kalınlığı arttıkça, üç oksidasyon piki son çevrimlerde görüldüğü gibi +0,39 V'ta tek bir pikte birleşir. Ters taramada, ilk taramalar sırasında 0,54 V ve 0,17 V'ta iki indirgenme piki görülebilir fakat daha sonra +0,2 V'ta ilk kez görülen yeni bir indirgenme piki ile hızla örtüşür.

PEDOT filmi GCE yüzeyinde elektrokimyasal metot kullanılarak 1-bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat iyonik sıvısında hazırlanabilir (Tsai *et al.* 2011). Bunun için iyonik bir sıvı olan 1-bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat (pH 1,2) çözeltisinde 0,01 M EDOT monomeri ile -0,5 V ile 1,1 V bölgesinde 100 mV.s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 30 çevrim olacak şekilde sentezlenmiştir.

Bir başka iyonik sıvı ortamı olarak 1-etil-3-metilimidazolyum bis(perfloroetilsülfonil)imid kullanılarak elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Ahmad *et al.* 2007). İyonik sıvılar polimerik filmlerde rastgele düzenlenmiş nanofiberlerin ve mikrometrenin altında bir ölçüde partiküllerin oluşumuna sebep olmuştur.

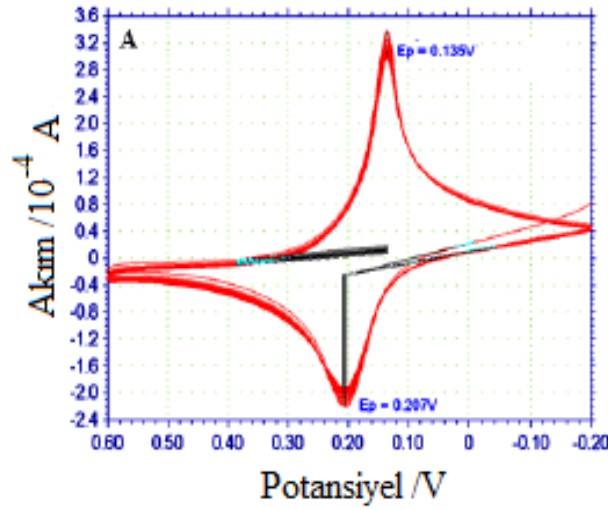
Saf PEDOT yapısına tetrafloroborat (BF_4^-), bis(triflorometan)sülfonimid ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) ve hekzaflorofosfat (PF_6^-) gibi farklı anyonları içeren imidazolyum iyonik sıvıları eklenerek diklorometan çözücüsünde -0,2 V ile +2 V (Ag/AgCl) potansiyel aralığında ITO elektrot yüzeyinde elektropolimerleştirme gerçekleştirilmiştir (Döbbelin *et al.* 2009). Elde edilen bu polimer filmleri dimetilformamid, propilen karbonat ve dimetil sülfoksit gibi polar organik çözücülerde bile çözünmemektedir.

2.3. Prusya Mavisi'nin Elektrokimyasal Sentezi

Demir^{III} heksasiyanoferrat^{II} yapısı Prusya mavisi (PM) olarak bilinir ve elektrot yüzeyinde ince katı film şeklinde kolaylıkla hazırlanabilir. PM'nin elektrokimyasal sentezinde potasyum iyonlarının ortamda bulunması durumunda, geri dönüşümlü oksidasyon ile Prusya sarısı oluşturur ya da Prusya beyazı verecek şekilde indirgenmesiyle karakteristik hızlı redoks reaksiyonu gerçekleşir.

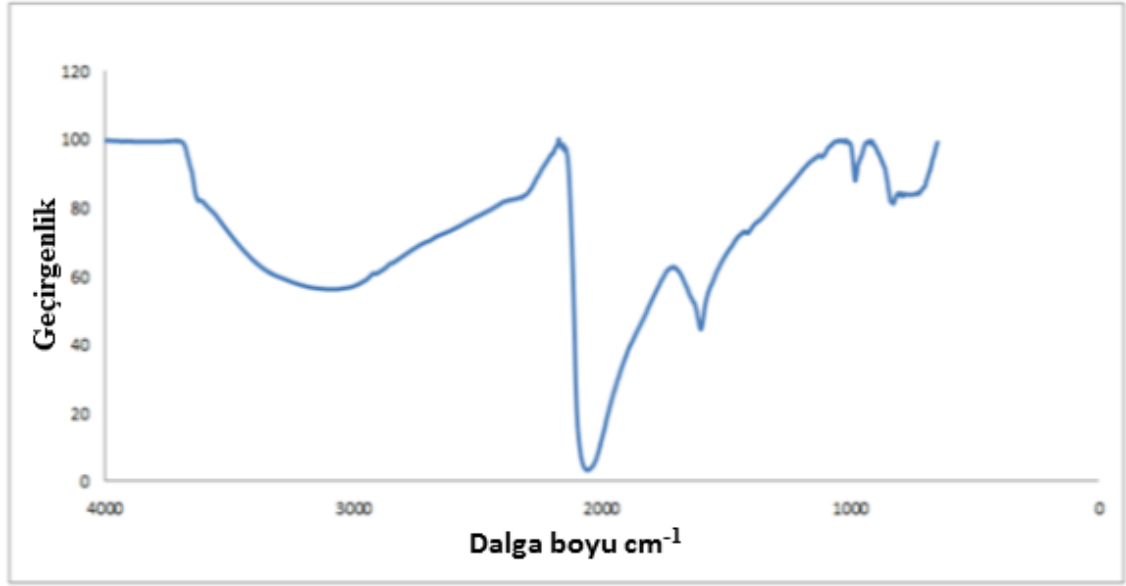
Singh ve arkadaşlarının (2013) yapmış oldukları çalışmada, indiyum kalay oksit (İTO) elektrot yüzeyinde Prusya mavisinin elektrokimyasal depozisyonu gerçekleştirilmiştir. PM'nin sentezi için, demir iyonlarının iki oksidasyon halinin birlikte bulunması

önemlidir. Genel olarak PM, ferrosiyanür (Fe^{II}) ile Fe^{III} iyonlarını içeren tuzların karışımı veya Fe^{II} tuzu ile ferrisiyanür (Fe^{III}) karışımı kullanılarak sentezlenir. İTO elektrot yüzeyinde PM'nin elektrokimyasal sentezi için daha önce yapılan bir çalışmada, 5,0 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 5,0 mM FeCl_3 (1:1) ve 0,2 M KCl destek elektrolitinden oluşan çözelti kullanılmıştır (Singh *et al.* 2015). Bu çalışmada PM'nin elektrodepozisyonu sırasında, başlangıç akımı yaklaşık 15-18 döngü için doğrusal olarak artmakta ve ilerleyen döngülerde birikim işleminin tamamlandığını gösteren sabit bir değere ulaşmaktadır (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. İTO elektrotta Prusya mavisinin elektrokimyasal deposisyonu

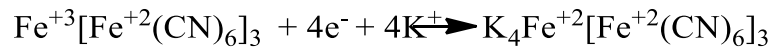
PM ile elektrot yüzeyi arasındaki zayıf etkileşimden dolayı nötral pH'larda birkaç taramadan sonra PM tabakası çözelti fazına sızabilir. Bu durum PM filminin elektrokimyasal stabilitesinin değişmesine neden olur. Analit ile elektrot arasındaki yük transferini hızlandırmak amacıyla sürfaktantlar kullanılabilir. Farah ve arkadaşlarının (2013) yapmış oldukları çalışmada katyonik bir sürfaktant olan setiltrimetilamonyum bromit (CTAB) ile PM, GCE yüzeyine aynı anda depozit edilmiştir. GCE elektrot yüzeyinde biriktirilen PM için alınan FTIR spektrumunda 600 cm^{-1} civarında gözlenen absorpsiyon bantları, Prusya mavisinin $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Fe}^{3+}$ bağlantı yapısından kaynaklanmaktadır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. PM'nin FT-IR spekturumu

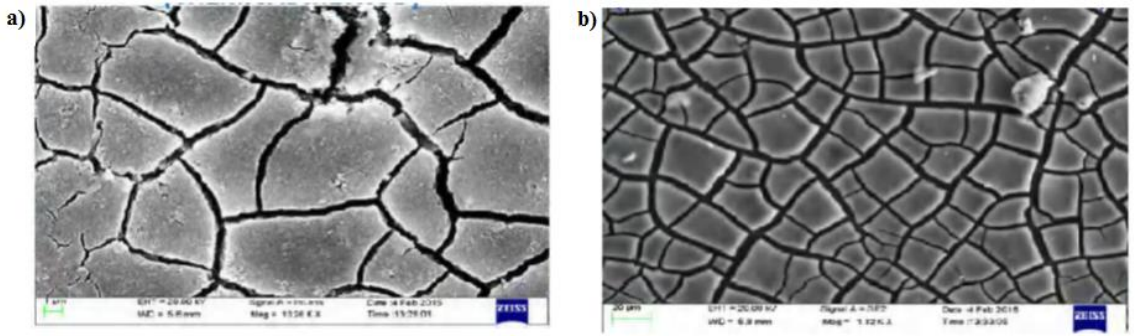
Literatürde CTAB'e alternatif olarak, benzetonyum klorit (BZT) and setilpiridinyum klorit (CPC) katyonik sürfaktantlarının da PM'nin elektrokimyasal depozisyonundaki etkileri araştırılmış ve bu sürfaktantlar birbirine benzer özellikler göstermiştir (Salazar *et al.* 2012).

Itaya ve Uchida tarafından yapılan bir çalışmada PM ile Prusya beyazı arasındaki çevrimlerde katyonların hareketi filmin içindeki elektro-nötralliği sağlar. PM filminin elektrot yüzeyindeki depozisyonun Fe^{II} 'den Fe^{III} 'e yük transferinden kaynaklanmaktadır. PM'nin elektrokimyasal sentezine ait genel denklem aşağıda gösterilmiştir:



Rajendran ve arkadaşlarının (2016) yapmış oldukları çalışmada ise kimyasal ve elektrokimyasal sentezlenen PM'nin özellikleri karşılaştırılmıştır. PM'nin elektrokimyasal sentezi için 1 g potasyum ferrosiyanür suda çözülmüş ve içerisine 5 g

NaCl eklenmiştir. Grafit katot ve yumuşak çelik anot kullanılan iki elektrotlu bir hücrede 6 V potansiyel 5 dakika süre ile uygulandığında çözeltinin rengi PM oluşumundan dolayı mavi renge dönüşmüştür. Her iki yöntem ile sentezlenen PM yapılarına ait SEM görüntüleri Şekil 2.12’de gösterilmiştir. Bu SEM görüntüleri her iki şekilde sentezlenen PM yapıları için benzerdir. Alınan görüntülerde kare ve beşgen yapıları baskın olup bazı yerlerde üçgen yapılar da tespit edilmiştir.



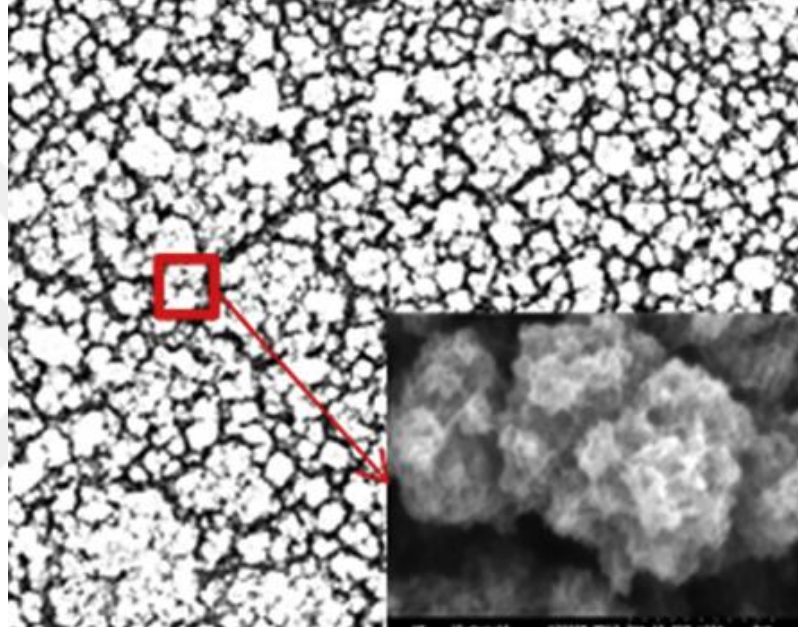
Şekil 2.12. Kimyasal (a) ve elektrokimyasal (b) yöntemle sentezlenen PM'nin SEM görüntüleri

2.4. Grafen-PEDOT ve Grafen-Prusya Mavisi Nanokompozitler

ERGO/polimer kompozitlerinin oluşması için kimyasal indirgeyici ajanların kullanımı, kompozit bileşimindeki polimerik yapıya zarar verirken kimyasal indirgeyici maddenin kalıntıları da ürünlerin kalitesiz olmasını sağlayabilir. Bu nedenle kompozit malzemelerin elektrokimyasal sentezi avantajlı hale gelmiştir. GO'in anilinin ile polimerizasyonu ile eş zamanlı olarak indirgenebileceği Xu ve arkadaşları (2010) tarafından incelenmiştir. Bu yöntemde, asidik sulu ortamda anilin oksidasyon ile polimerizasyona uğrarken GO nanotabakalarıda eş zamanlı elektrokimyasal olarak grafene indirgenir ve indirgenmiş grafen oksit-polianilin (RGO-PANi) nanofiber kompozitleri üretilebilir.

Chu ve arkadaşlarının (2012) yapmış oldukları çalışmada PEDOT ile grafen kompoziti oluşturulmuş, enerji depolama ve dönüşüm uygulamalarındaki özellikleri araştırılmıştır.

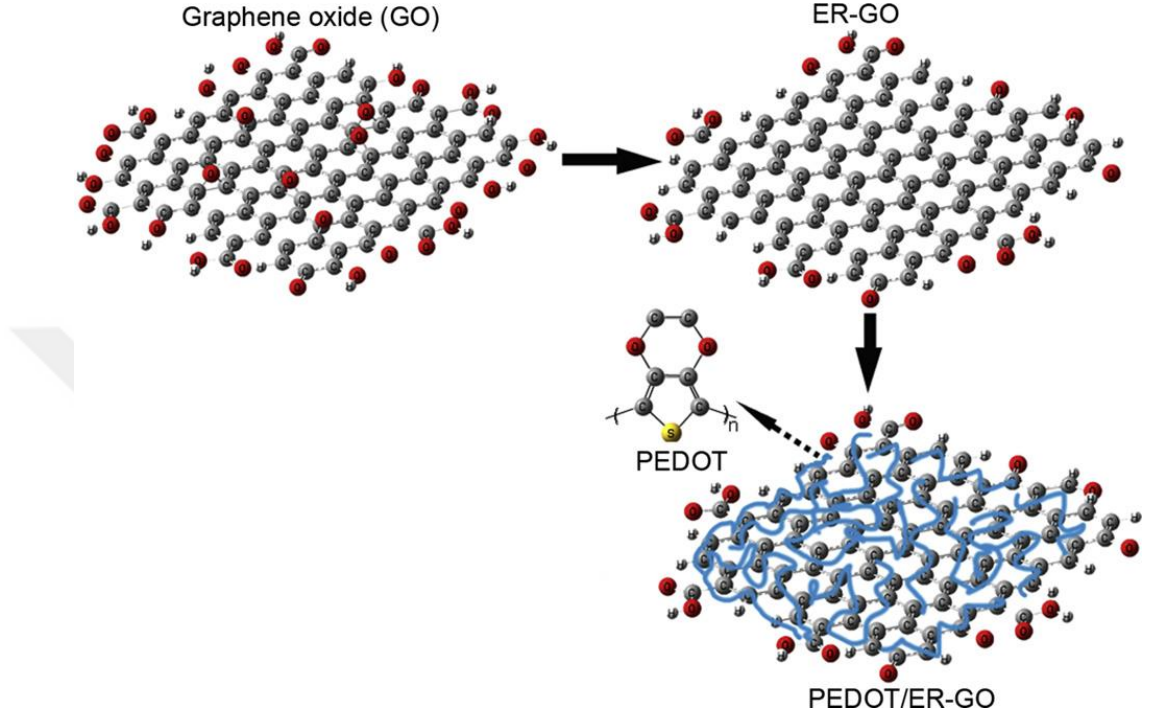
Buna göre grafen sülfürik asit ve nitrik asit karışımında kimyasal olarak fonksiyonelleştirilmiş ve grafen kağıt elektrot haline getirilmiştir. Bu kağıt elektrot asetonitril çözeltisinde 1,2 V'ta (Ag/Ag^+ referans) PEDOT'un elektropolimerizasyonu için kullanılmıştır. Bu kağıt elektrot yüzeyinde polimerleşen PEDOT filminin SEM görüntüsü Şekil 2.13'te gösterilmiştir.



Şekil 2.13. PEDOT/Grafen kağıdın SEM görüntüsü

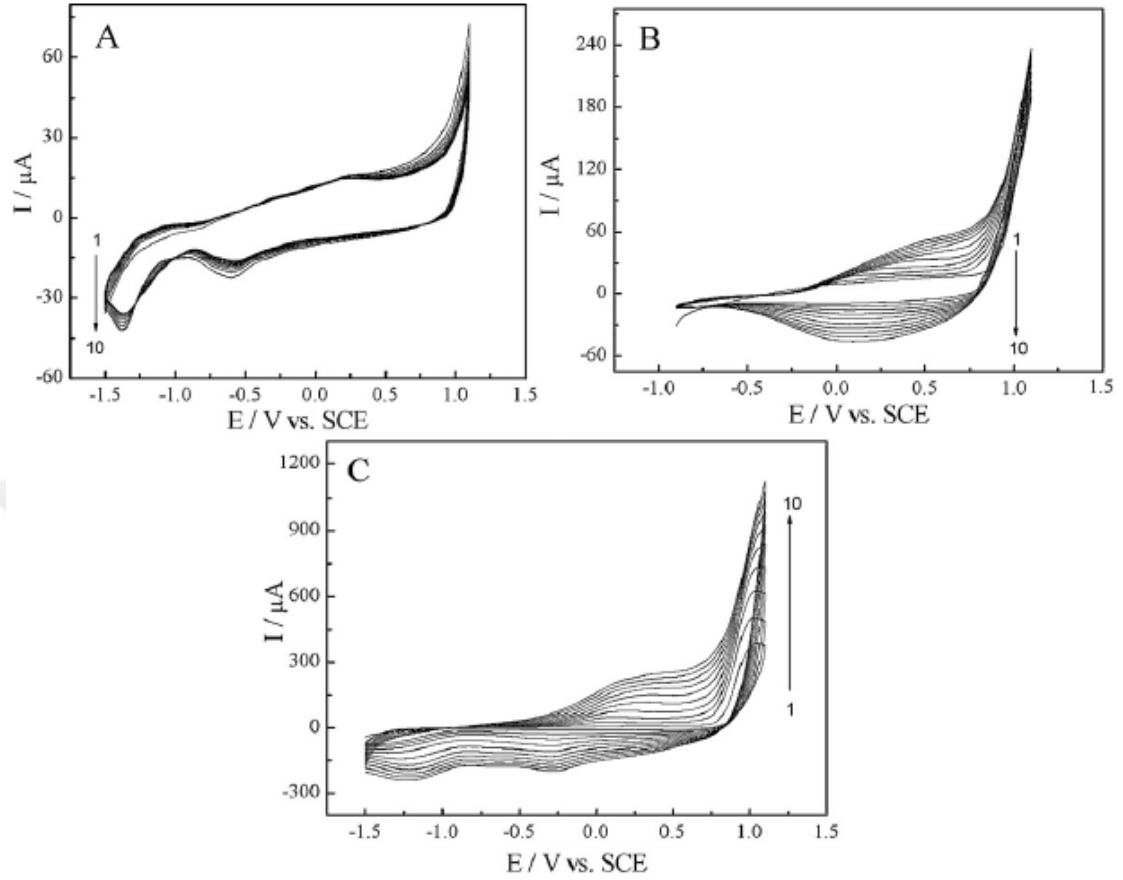
Jiang ve arkadaşları (2012), GCE yüzeyinde PEDOT/ERGO kompozitinin elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada kompozit oluşumu için öncelikle GO kolloidi GCE yüzeyine damlatılıp ardından 60°C 'de kurutulmuştur. GCE yüzeyindeki GO pH'sı 4,12 olan 1 M sodyum fosfat çözeltisinde -1,1 V sabit potansiyelde 1200 sn süre ile potansiyostatik olarak indirgenerek ERGO yapısına dönüştürülmüştür. Sonrasında ERGO modifiye edilmiş GCE çalışma elektrodu olarak kullanılmış ve 20 mM EDOT, 0,1 M HCl ve 35 mM SDS içeren sulu çözeltiden 0,9 V'ta PEDOT/ERGO kompoziti sentezlenmiştir (Şekil 2.14). Yaygın bir anyonik sürfaktant olan SDS, EDOT'un elektropolimerizasyonunda EDOT'un sudaki çözünürlüğünü arttırmak amacıyla kullanılmıştır. EDOT'un sulu ortamdaki çözünürlüğünü arttırmak için literatürde PSS oldukça sık kullanılmaktadır.

PEDOT:PSS/grafen kompoziti sulu ortamda ultrasonik banyoda polimerleştirme veya döndürerek kaplama gibi kimyasal yöntemlerle sentezlenmiştir.



Şekil 2.14. PEDOT/ERGO kompoziti sentezinin şematik gösterimi

Grafen/PEDOT nanokompoziti EDOT monomeri ve GO içeren çözelti karışımından tek basamakta elektrokimyasal olarak sentezlenebilir (Lu *et al.* 2013). Bu amaçla 1.0 mg.mL^{-1} GO, $0,01 \text{ M}$ EDOT ve $0,01 \text{ M}$ LiClO_4 'tan oluşan karışım içerisinde GCE elektrot ile $-1,5 \text{ V}$ ile $1,1 \text{ V}$ potansiyel aralığında 100 mV.s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogram alınmıştır (Şekil 2.15). Bu voltamogramda EDOT monomerinin polimerleşmesinden sonra oluşan PEDOT'a ait yükseltgenme-indirgenme pikleri ile GO'in indirgenmesinden kaynaklanan pik açıkça görülmektedir.

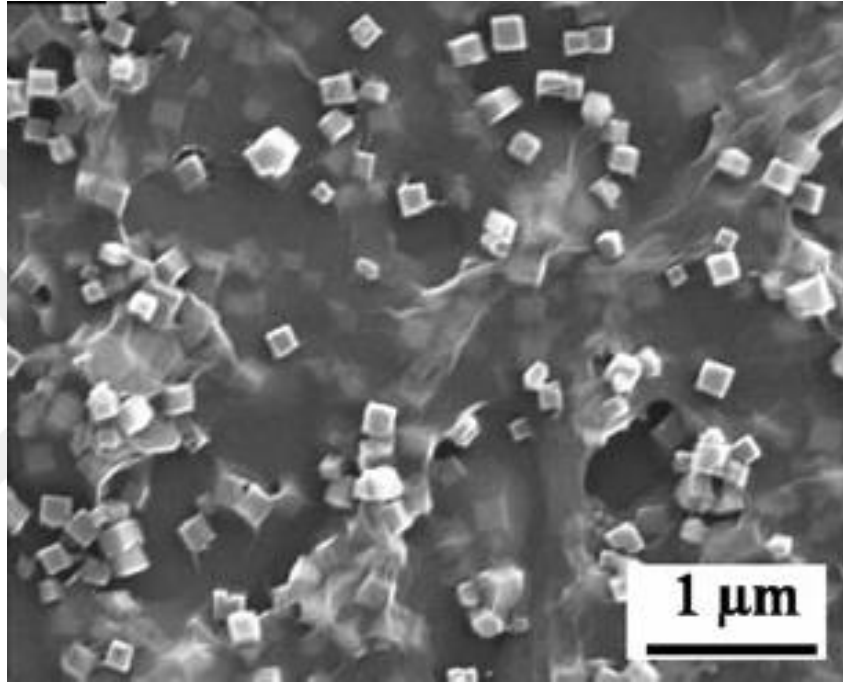


Şekil 2.15. 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 'lik bir tarama hızında 0,01 M LiClO_4 sulu solüsyonlarında (A) $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ GO, (B) 0,01 M EDOT ve (C) $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ GO + 0,01 M EDOT'un elektrolizi için dönüşümlü voltamogramları

Qian ve arkadaşları (2013) GO aracılığıyla PM nanoküplerinin GO yüzeyinde indirgenmesini sağlayan yeni bir metod rapor etmişlerdir. Bu yöntemde GO ve $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 80°C 'de 3 saat boyunca karıştırılarak, GO tarafından $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ indirgenmiş ve bunun sonucunda GO yüzeyinde ortalama 200 nm boyutlarında PM nanoküplerinin oluşması sağlanmıştır (Şekil 2.17). Elde edilen kompozit malzemenin elektrokatalitik etkinliği tek başına PM nanoküpleri ile karşılaştırıldığında daha iyi elektrokimyasal aktivite sergilediği belirlenmiş ve bu kompozitlerin iyi iletkenlikleri ve biyo-uyumluluklarından dolayı sensör üretiminde kullanılabilecekleri ifade edilmektedir. PM-grafen ve PM-GO nanokompozitlerinin hazırlanması için alternatif bir çalışma olarak $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, FeCl_3 ve GO'nin polietilenimin (PEI) çözeltisi içinde kimyasal sentez gerçekleştirilmiştir (Cao *et al.* 2010). PM'si $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve FeCl_3

karışımında elektrokimyasal dönüşümlü tarama ile hazırlandıktan sonra çözelti içerisinde GO ve PEI ilave edilerek karıştırma yapılmıştır.

PEI çözeltisi GO'ü grafene indirgemek için indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır ve PM nanoküplerinin aynı anda grafen yüzeyinde birikmesi sağlanmıştır.

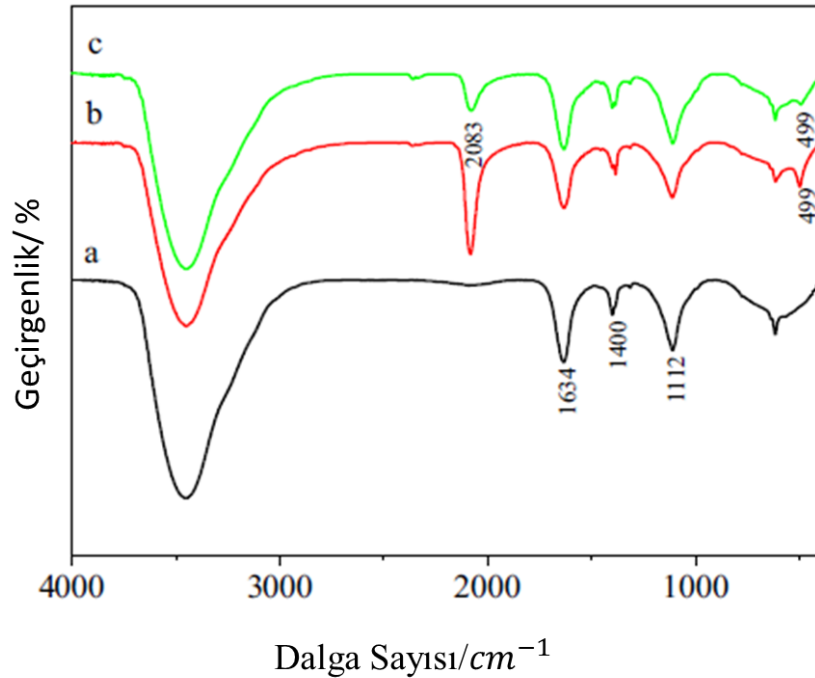


Şekil 2.16. GO yüzeyindeki PM nanoküplerinin FESEM görüntüsü

Zhong *et al.* (2012) chitosan-PM-grafen kompozit nanotabakalarını; 2 mL (1 mg/mL) grafen dispersiyonları, 5 mL 6 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8 mg $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 37 mg KCl (pH 1,5) sulu çözelti içinde oda sıcaklığında karıştırılarak hazırlamışlardır. Çözelti 24 saat karıştırıldıktan sonra ürün santrifüj edilmiş ve birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen grafen-PM kompoziti son olarak 40°C 'de 12 saat vakumda kurutulmuştur. 1 mL chitosan sulu dispersiyonu (5 mg/mL) 3 mL PM-grafen sulu solüsyonuna (1 mg/mL) ilave edilmiş ve oluşan çözelti daha sonra 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen ürün santrifüjlenip su ile yıkanmıştır. Son olarak ürün damıtılmış suda yeniden disperse edilerek chitosan-PM-grafen kompozitleri hazırlanmıştır. Bu kompozitin FT-IR spektrumu Şekil 2.17'da gösterilmiştir. Grafen, PM-grafen ve chitosan-PM-grafen

kompoziti için alınan FT-IR spektrumları kompozit nanotabakalarının başarıyla sentezlendiğini doğrulamıştır. Grafenin karakteristik FT-IR pikleri sırasıyla 1634, 1400 ve 1200 cm^{-1} 'de görülmüştür (Şekil 2.18.a).

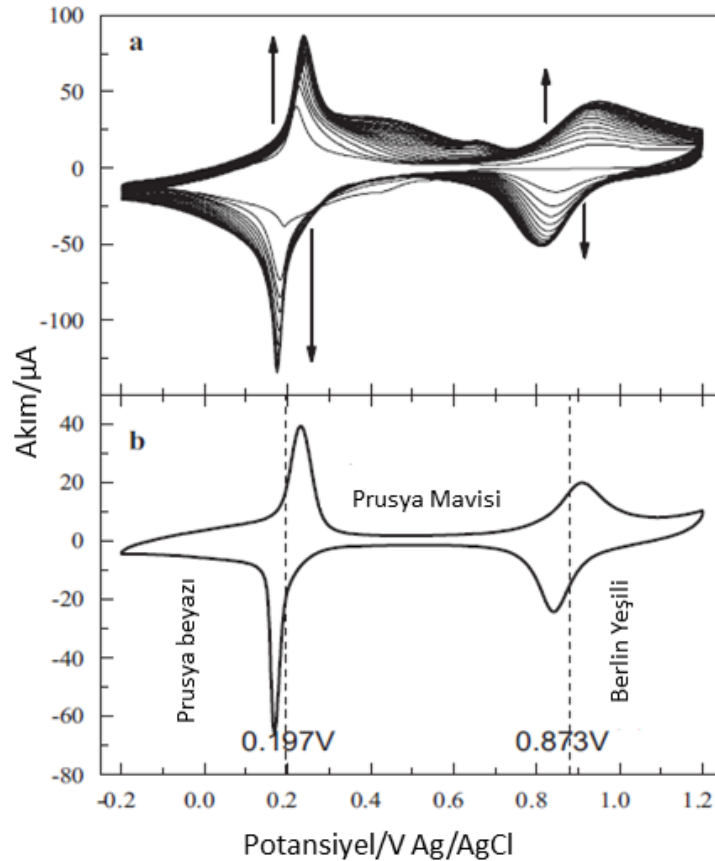
Bu pikler grafen tabakalarının yüzeyindeki aromatik C-C, karboksi C-O ve C-OH gruplarından kaynaklanmaktadır. Grafenin spektrumuna kıyasla, PM'nin Fe^{2+} -CN- Fe^{3+} 'deki karakteristik C-N gerilme piki 2083 cm^{-1} 'de güçlü bir absorpsiyon bandı göstermiştir. PM'deki metal-karbon-azot bükülme modlarına bağlı olarak 499 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı da gözlemlenebilir. Her iki bant da PM nanoparçacıklarının grafen ile başarıyla birleştirildiğini göstermiştir (Şekil 2.18.b). PB-grafen ile kıyaslandığında; chitosan-PM-grafen kompoziti için alınan spektrumda PM'nin karakteristik piklerinin azaldığı açıkça görülmüştür (Şekil 2.18.c). Bu durum, kompozit malzemede nanotabakaların arasına chitosan molekülünün ilavesinin PM'nin absorpsiyon bandını engellemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.17. a) Grafen b) Grafen-PM ve c) Chitosan-PM-grafen kompozitinin FT-IR spektrumları

Ayrıca chitosan-PM-grafen kompozit nanotabakaları glikoz biyosensörü olarak incelenmiştir. Kompozit nanotabakaları sadece bir redoks probu olan PM'sinin grafen ile elektrik iletkenliğini sağlamakla kalmaz, aynı zamanda birinci tabaka olan glikoz oksidaz (GOD) için nanopartikülleri bir araya getirerek bol miktarda amino grupları ara yüzü sunar ve böylelikle kompozitin daha iyi aktivite sergilemesine neden olur.

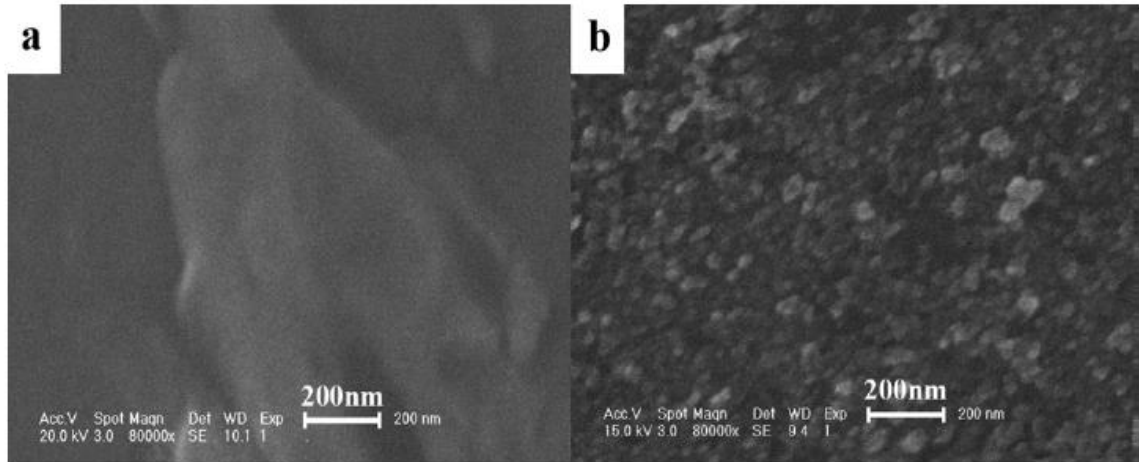
PM'nin, elektrokimyasal depozisyon yoluyla grafen matriksi üzerine büyütülmesi Jiang ve arkadaşları (2011) tarafından araştırılmıştır (Şekil 2.19). PM ve PM-grafen kompoziti modifiye edilmiş camı karbon (PM-grafen/GCE) elektrotlar, grafen ile PM'nin kayda değer sinerjik etkisine bağlı olarak hem hidrojen peroksitin indirgenmesi hem de hidrazinin oksidasyonu için mükemmel elektrokatalitik etkinlik göstermişlerdir.



Şekil 2.18. a) 2 mM FeCl₃, 2 mM K₃[Fe(CN)₆], 0,1 M KCl ve 0,01 M HCl'den oluşan bir çözelti içinde 50 mVs⁻¹ tarama oranında grafen kaplamalı GCE yüzeyinde PB filminin büyüme süreci. b) 50 mVs⁻¹ tarama oranında 0,1 M KCl ihtiva eden PBS'de (0,05 M, pH 6,0) PB-grafen / GCE'un siklik voltammogramı

PM-grafen kompoziti hazırlamak için GO çıkış maddesi hidrazin ile kimyasal olarak indirgenmiş; elde edilen grafen GCE elektrot yüzeyine kaplanmış ve bir kızıl ötesi lamba altında kurutulmuştur.

PM nanopartiküllerinin elektrodepozisyonu 2 mM FeCl₃, 2mM K₃[Fe(CN)₆], 0,1 M KCl ve 0,01 M HCl içeren çözelti karışımında, 50 mV.s⁻¹ tarama hızında -0.20 V ile 1.20V (Ag/AgCl) potansiyel aralığında 20 çevrim olacak şekilde dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra PM-grafen modifiye edilmiş elektrot, -0,2 V il 0,5 V arasında 0,1 M HCl ve 0,01 M HCl elektrolit solüsyonunda 10 çevrim uygulanarak aktive edilmiştir. Son olarak oluşturulan PM filmi stabilize edilmek için 100°C'de 1 saat boyunca ısıtılmıştır (Jiang *et al.* 2011). Camsı karbon elektrot yüzeyinde sentezlenen grafen ve PM/grafen kompozitlerinin morfolojileri SEM kullanılarak karakterize edilmiştir (Şekil 2.20).



Şekil 2.19. GCE elektrot yüzeyinde sentezlenen (a) Grafen ve (b) PM/grafen kompozitinin SEM görüntüleri

Şekil 2.20 a'da alınan SEM görüntüsünde GCE yüzeyi üzerinde düzlemsel grafen tabakalarının varlığı görülmüştür. Yüksek spesifik yüzey alanı ve buruşuk yapıya sahip grafen tabakalar, PM'nin daha fazla sabitlenmesi ve modifiye edilmiş elektrodun performansı için faydalıdır. Grafen modifiye edilmiş elektrot yüzeyine yaklaşık 30-50 nm çapında PM nanoparçacıklarının elektrokimyasal olarak depozit edildiği Şekil

2.20.b'de gösterilmiştir. Ayrıca PM nanoparçacıklarının grafen yüzeyinde yığın birikmesinden kaynaklanan bazı büyük parçacıklar da görülebilmektedir.



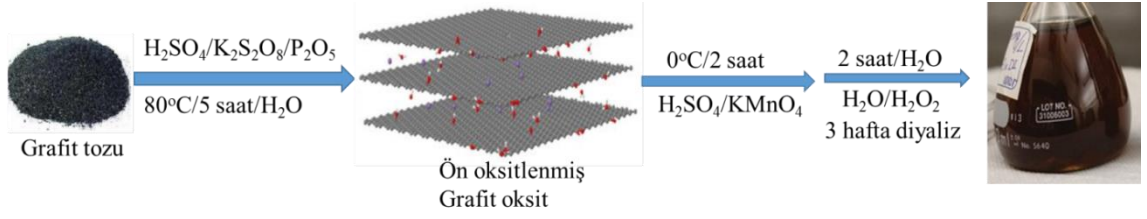
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Grafit oksitin sentezi

Grafit oksit (GO) grafit tozundan çıkılarak literatürde modifiye Hummer metodu olarak bilinen yöntemle iki aşamada sentezlenmiştir. GO sentezinde ilk aşamada ön-okside grafit oluşumu gerçekleşirken, ikinci aşama sonrasında tamamen oksitlenmiş grafit oksit elde edilmektedir. Ön oksidasyon aşamasında; 80°C’de bekletilen konsantre H₂SO₄ (12,5 mL) içerisine 3 g grafit tozu, 2,5 g P₂O₅ ve 2,5 g K₂S₂O₈ ilave edildi. 80°C’deki bu karışım 4-5 saat aynı sıcaklıkta karıştırıldı. 5 saat sonra karışıma 0,5 L saf su eklendi. Bir gece bekletildi, süzüldü ve hava atmosferinde kurutulduktan sonra katı ön oksitlenmiş grafit tozu elde edildi.

Ön oksitlenmiş grafit tozu iyice kurutulduktan sonra 0°C bu banyosunda bekletilen konsantre H₂SO₄ (115 mL) ve karışıma KMnO₄ (6 g) dikkatli bir şekilde eklendi. KMnO₄ eklenmesi sırasında reaksiyonun sıcaklığının 10°C’nin üzerine çıkmamasına dikkat edilmelidir. KMnO₄ ilavesi tamamlandıktan sonra reaksiyonun sıcaklığı 35°C’ye çıkartıldı ve bu sıcaklıkta 2 saat bekletildi. 2 saatin sonunda 100 mL destile su eklendi. Su eklemesi esnasında da sıcaklığın 50°C’yi aşmaması gerekmektedir. Karışım 35°C’de 2 saat daha karıştırıldı. Sonra 300 mL daha destile su ve 5 mL %30’luk H₂O₂ eklendi. Bir gece bekletildikten sonra üstte biriken süpernetant sıvısı dekante edildi, geri kalan katı kısım süzüldü, %10’luk HCl çözeltisi ve destile su ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen katı hava atmosferinde kurutulduktan sonra ağırlıkça %2 olacak şekilde sulandırılarak metal içeriklerinin giderilmesi için 3 hafta diyalizde bekletildi. GO sentezi Şekil 3.1’de şematik olarak özetlenmiştir.



Şekil 3.1. GO sentezinin şematik özeti

3.1.2. Elektrokimyasal hücreler

Dışarıdan bir elektrik akımının sisteme verilmesi ile elektron alış-verişi gerçekleştirecek türlerin kimyasal reaksiyona girmesi elektrokimyanın temelini oluşturur ve elektrokimyasal reaksiyonlar elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Bir elektrokimyasal hücre; indirgenebilecek veya yükseltgenebilecek elektroaktif bir türü, bu türün içerisinde çözüneceği uygun bir çözücüyü, iletkenlik sağlaması ve iyonların hareketi için destekleyici elektroliti, üzerinde elektron alış-verişinin gerçekleştiği elektrotları ve bu elektrotların voltaj/akım değerlerini uygulayacak potansiyostat bağlantısını içerir.

Elektrokimyasal hücreler, iki veya üç elektrotlu hücreler olmak üzere iki çeşittir. Elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin belirlenmemesi, elektrot potansiyelinin zamanla değişmesi ve potansiyel kontrollü elektroliz yapılamaması iki elektrotlu hücrelerin elektrokimyasal çalışmalarda kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenlerden dolayı üç elektrotlu sistemler daha çok tercih edilmektedir. Üç elektrodun kullanıldığı deney düzenekleri karşıt, çalışma ve referans elektrottan oluşur ve bu elektrotlar içerisinde elektroaktif tür ile destekleyici elektroliti içeren bir çözücüye daldırılır. Belirli referans elektrotlar kullanılarak çalışma elektrotunun potansiyeli belirlenir ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında belli hızla değiştirilen potansiyel uygulanır. Bu sırada sistemden geçen akım bir X-Y kaydedicisi ile kaydedilir. İnert çalışma elektrotları kullanılarak sulu çözeltilerde potansiyel taraması yapıldığında, katot elektrodunda hidrojen, anot elektrodunda ise

oksijen çıkışına kadar gidilebilir; bu gazların çıkmasıyla elektrot yüzeyinde bulunabilecek kirliliklerin de elektrot yüzeyinden uzaklaştırılması sağlanır.

3.1.2.a. Çalışma elektrodu

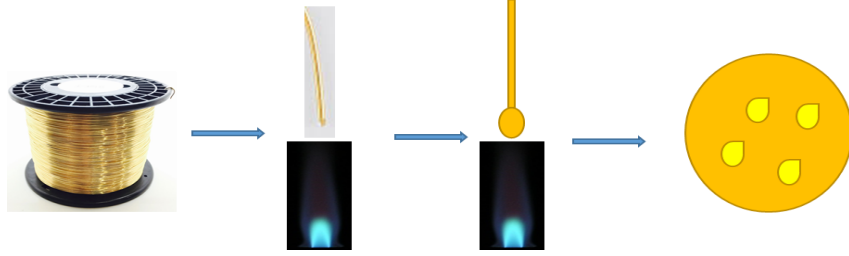
Çalışma elektrotu, bir elektrokimyasal hücrede üzerinde incelenmek istenen elektroaktif türün reaksiyona elektrottur. Bir çalışma elektrotunun, ideal olabilmesi için elektroaktif türün aktivitesindeki değişimlere karşı oldukça hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar vermesi istenir. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Elektrokimya uygulamalarında, çalışma elektrodu Au, Pt, C gibi "inert" bir materyaldir. Şekil 3.2’de camsı karbon çalışma elektrodu verilmiştir.



Şekil 3.2. Camsı karbon çalışma elektrodu

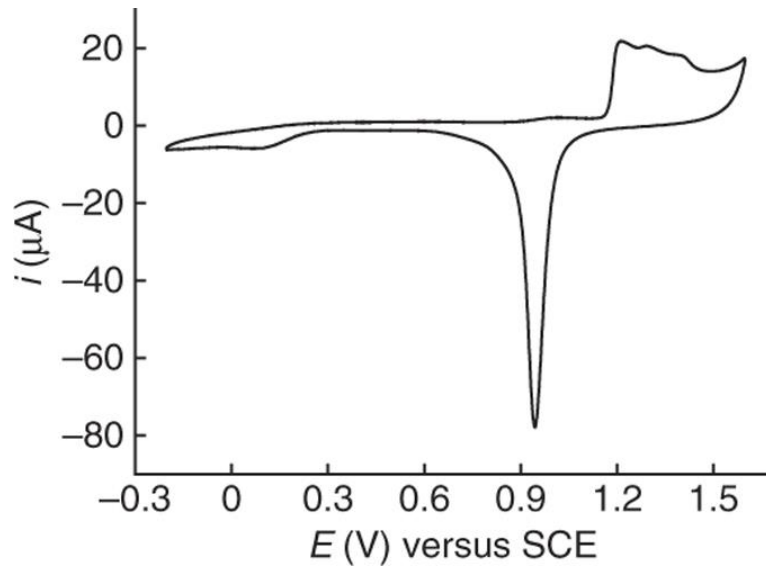
Yapılan çalışmalarda çalışma elektrotunun özellikleri ve morfolojisinin iyi bilinmesi yapılan çalışmaların tanımlanması ve karakterizasyonların yapılabilmesi için önemlidir. Bu amaçla, elektrokimyasal çalışmalarda Au(111) çalışma elektrodu kullanıldı. Au(111) çalışma elektrotu laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanmasının yanı sıra altının diğer kristal formlarına göre de daha düşük yüzey enerjisine sahiptir. Au(111) elektrot laboratuvarında hazırlanırken % 99,999 saflıkta yaklaşık 1.0-2.0 mm çapında polikristalin altın telin ucu H₂-O₂ alevinde eritilip damla formu haline getirilir. Bu damla yapısı eritilip soğutulularak tavllanmış ve damla yüzeyinin üzerinde çapları yaklaşık 1000-50 µm

eliptik şekilli (111) yüzeyleri elde edilmektedir. Şekil 3.3'te Au telden Au(111) yüzeylerinin hazırlanması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Au(111) elektrot yüzeyinin hazırlanışı

Elde edilen Au(111) yüzeyindeki kristallerin tek bir yönelimde olup olmadığını belirlemek için dönüşümlü voltametri, STM ya da XRD gibi tekniklerden yararlanılabilir. Polikristal Au yüzeyindeki (111) eliptik yapıları açıkta kalacak şekilde epoksi ile kaplanarak tek kristal yapısındaki Au(111) elektrodu hazırlanabilir. Bu elektrodun H_2SO_4 çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında alınan voltamogramı Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Alınan bu voltamogramda oksidasyon pikinin keskin olması (111) kristal yapısının oluşumunu işaret eder. Polikristal altın elektrotta bu oksidasyon piki yayvan bir şekil alır.



Şekil 3.4. Au(111) elektrodun $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı

3.1.2.b. Karşıt elektrotlar

Bir elektrokimyasal hücrede karşıt elektrot devreyi tamamlayıcı olarak görev alır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde Au, Pt, C gibi saf metaller ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamın da ise karşıt elektrot olarak spiral platin tel kullanıldı (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Pt tel karşıt elektrotlar

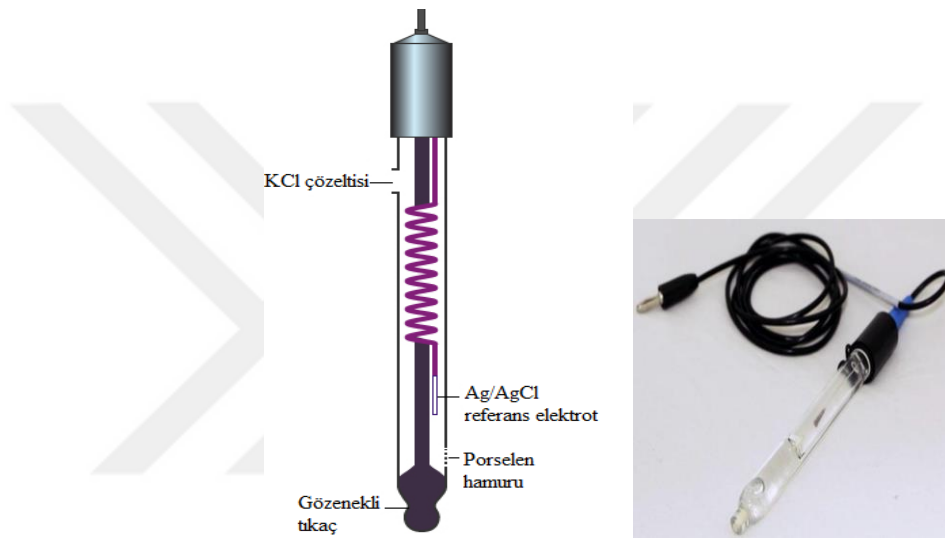
3.1.2.c. Referans elektrot

Yarı hücre potansiyeli değişmeyen yani çalışılan çözeltiyi oluşturan bileşenlerden potansiyeli etkilenmeyen ve potansiyel değeri tam olarak bilinen elektrotlar referans elektrot olarak tanımlanır. Referans elektrotun görevi, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmektir. Bu elektrotun kendisi reaksiyona girmez. Bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrotunda gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin doğru olarak belirlenebilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Referans elektrotlar sayesinde bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybı önlenebilir ve ayrıca çözelti direnci etkisiz kılınabilir.

Bilinen temel referans elektrotlar standart hidrojen referans elektrotu (SHE), doygun kalomel referans elektrotu (SCE) ve Ag/AgCl referans elektrotudur. Geleneksel olarak standart hidrojen elektrotunun potansiyel değeri bütün sıcaklıklar için sıfır volt olarak

kabul edilir. SHE'ler, geçmişte referans elektrot olarak kullanılmalarının yanı sıra pH ölçümlerinde indikatör elektrot olarak da kullanılmışlardır.

Ancak SHE elektrotunun laboratuvar şartlarında hazırlanması zordur. Bu nedenle çoğunlukla Ag/AgCl tercih edilmektedir. Ag/AgCl referans elektrotu şematik olarak Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Ag/AgCl referans elektrodu

Bir Ag/AgCl referans elektrot, gümüş tel elektrolitik yoldan AgCl ince tabakası ile kaplanması ve bu telin AgCl-KCl yönünden aşırı doymuş bir çözelti içerisine daldırılması sonucunda elde edilir (Şekil 3.6). Ag/AgCl elektrotuna ait yarı hücre tepkimesi,



şeklindedir ve elektrot potansiyeli,

$$E = E^\circ_{\text{Ag/AgCl}} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.4)$$

eşitliği ile verilir. Ag/AgCl elektrotunun potansiyeli, standart hidrojen elektrot referansına karşı 25°C'de 199 mV olarak ölçülmüştür.

3.1.2.d. Kimyasallar

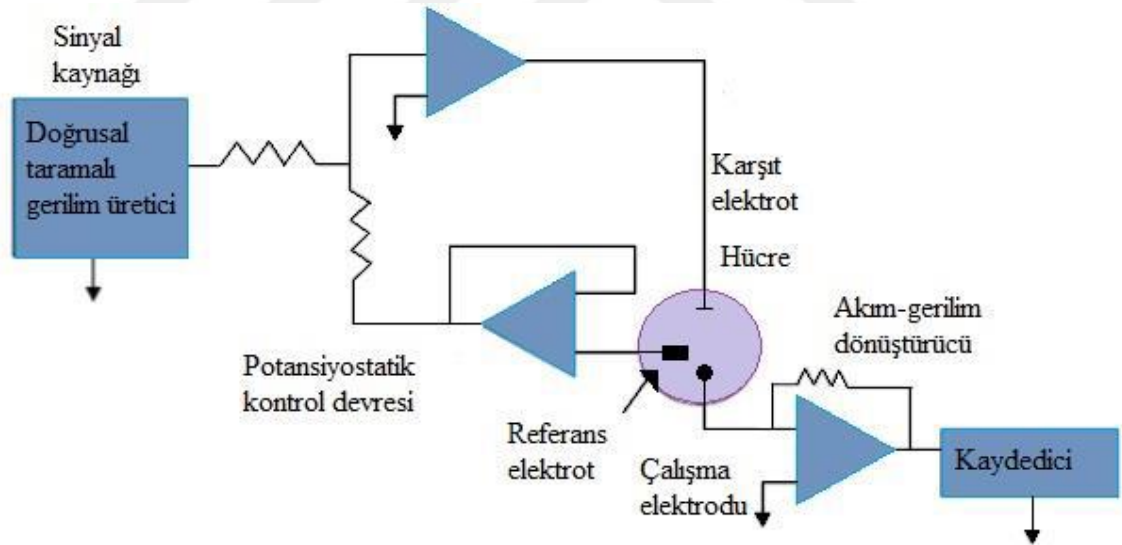
Yapılan çalışmada kullanılan kimyasalların listesi aşağıda verilmiştir.

- i. Grafit tozu (325 mesh, %99,9995, Alfa Aesar marka)
- ii. Sülfürik asit (H_2SO_4) (Sigma-Aldrich)
- iii. Potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) (Sigma-Aldrich)
- iv. Difosfor penta oksit (P_2O_5) (Sigma-Aldrich)
- v. Potasyum permanganat ($KMnO_4$) (Sigma-Aldrich)
- vi. Hidrojen peroksit (H_2O_2) (Sigma-Aldrich)
- vii. Hidroklorik asit (HCl) (Sigma-Aldrich)
- viii. Nitrik asit (HNO_3) (Sigma-Aldrich)
- ix. Potasyum nitrat (KNO_3) (Sigma-Aldrich)
- x. Potasyum ferrisiyanür ($K_3[Fe(CN)_6]$) (Merck)
- xi. Demir(III) klorür ($FeCl_3$) (Sigma-Aldrich)
- xii. Potasyum klorür (KCl)
- xiii. Lityum perklorat ($LiClO_4$)
- xiv. Asetonitril (CH_3N)
- xv. 3,4-etilendioksitiyofen

3.1.2.e. Potansiyostat

Potansiyometre (potansiyostat), potansiyel ölçümünde kullanılan klasik bir cihazdır. Johann Christian Poggendorff (1796-1877) tarafından 1841 yılında icat edilmiş ve

standart bir laboratuvar ölçüm tekniği hâline gelmiştir. Elektrokimyasal analizlerde, tayini yapılmak istenen numuneye ait indirgenme veya yükseltgenme akımı ölçülür. Elde edilen bu akım sinyal işlemciye ulaşır ve eğer akım değeri düşükse bir yükseltici (amplifier) vasıtasıyla artırılır. Bir elektrokimyasal analiz cihazı olan potansiyostat, çalışma elektrotunun potansiyelini referans elektrota karşı ayarlayan ve özellikle potansiyel kontrollü elektroliz için kullanılan elektronik bir aygıttır. Şekil 3.7’de bu elektrokimyasal düzenek şematik olarak gösterilmektedir. Bir potansiyostat cihazının temel bileşenleri voltmetre, çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottur. Ayrıca bu potansiyostatlar yardımıyla doğrusal taramalı voltametri, dönüşümlü voltametri, polarografî, potansiyel kontrollü kulometri kronoamperometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi değişik teknikler yardımıyla kalitatif ve kantitatif analizler yapılabilir. Bu tez çalışmasında elektrokimyasal analizör olarak BAS100W Electrochemical Workstation marka işlemsel yükseltgeçli bir potansiyostat kullanıldı.



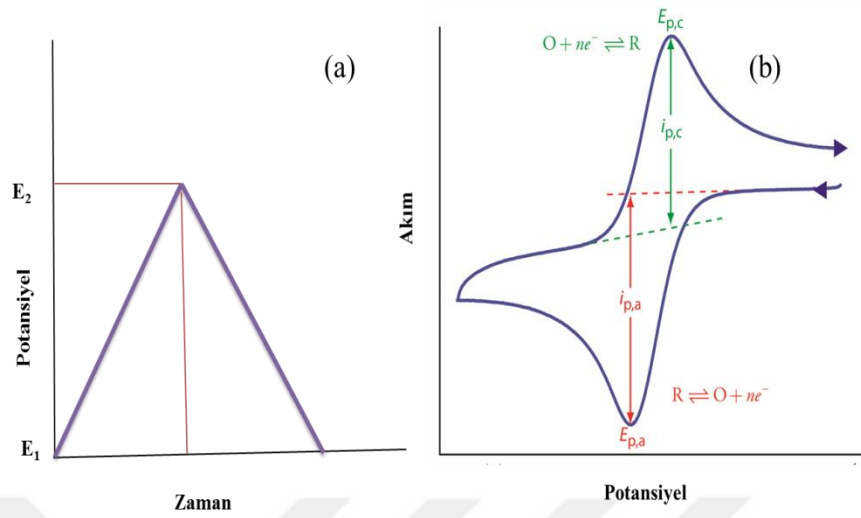
Şekil 3.7. Bir potansiyostat düzeneği

3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal yöntem (Dönüşümlü voltametri)

Voltametri tekniği analitik kimyada ve değişik endüstriyel süreçlerde kullanılan bir elektroanalitik metot olup, bir çalışma elektrotuna potansiyel uygulandığında elektrotta meydana gelen akımın ölçülmesiyle analit hakkında bilgi sunan bir kısım yöntemi kapsar.

Klasik elektrokimyasal yöntemler içinde en tanınmış olanı polarografi olmasına rağmen son yıllarda en büyük gelişmeyi dönüşümlü voltametri göstermiştir. Bunun sebebi; deneysel şartların hem ucuz hem de her yerde gerçekleştirilebilir olmasıdır. Diğer bir avantajı ise reaksiyon hakkında tüm verilerin bu deneyler sonucu elde edilebilmesidir. Dönüşümlü voltamogramlardan; redoks prosesleri, termodinamik veriler, elektron transferi ve sonrasında gelen kimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi elde edilebilir. Bu yüzden dönüşümlü voltametriye elektrokimyasal spektroskopi de denir. Dönüşümlü voltametricide, çalışma elektrotuna önce E_1 potansiyelinden E_2 potansiyeline sonra da tekrar E_1 potansiyeline varılacak şekilde zamanla bağlı olarak bir potansiyel sinyali gönderilir (Şekil 3.8) ve bu işlem uygulama sonucunda elde edilen potansiyel zaman diyagramı sisteme kaydedilir. Çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel belirli bir alan içinde hem katodik ve hem de anodik yönlere doğru olabilir ve bu esnada elektrotta meydana gelen akım ölçülür. Bu amaçla “potansiyostat” adı verilen bir potansiyel tarayıcı cihaz kullanılır.



Şekil 3.8. Dönüşümlü voltametri tekniğinde çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel (a) ve bunun sonucunda oluşan akım-potansiyel eğrisi (voltamogram) (b)

Elde edilen voltamogramların şekli elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonun tersinir ya da tersinmez olmasına bağlı olarak değişir. Şekil 3.8’de tersinir reaksiyonun meydana geldiği bir sistemdeki akım-potansiyel ilişkisi görülmektedir. Eğer yükseltgenen madde kimyasal bir reaksiyona girmemiş ise pik potansiyelinin aşılmasından kısa bir süre sonra 57 mV’luk bir kayma ile ikinci ters yönlü pik oluşur. Bu durumda pik yükseklikleri eşit olmaktadır. Potansiyel değişim hızı yükseldiğinde, bu pik arasındaki potansiyel farkı yükselecek pik arası mesafe artacaktır. Pik yüksekliği konsantrasyona, difüzyon sabitine ve potansiyel tarama hızına bağlıdır. Yalnız, difüzyon ile yük geçişi karşılaştırılabilirse tarama hızına olan bağımlılık ihmal edilebilecek kadar küçük olur. Yük geçişinin hızlı olduğu durumlarda pik potansiyelinin yeri sabit olacaktır. Yük geçişinin engellendiği durumlarda pik potansiyeli, tarama hızına bağlı olarak değişiklik gösterir, ileri ve geri yöndeki piklerin karşılaştırılması sonucu elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonların kinetik parametreleri hakkında fikir edinilebilir. Özellikle reaksiyonun tersinirliği hakkında önemli bilgiler sunan dönüşümlü voltametri, reaksiyon mekanizmasının tayininde de kullanılmaktadır. İletken polimer kinetiğinin incelenmesi yanında, birbirini takip eden taramalar sonucunda elektrot yüzeyinde pek çok tabakadan oluşan iletken polimerler sentezlenebilir. Bu durum, özellikle birden fazla molekül kullanılarak yapılan iletken polimer sentezinde bir avantaj olarak karşımıza çıkar ve homojen bir polimer sentezi sağlar.

Bu tez kapsamında 3,4-etilendioksitiyofen monomerinin polimerleşmesi, grafit oksitin elektrokimyasal indirgenmesi ve Prusya mavisinin elektrokimyasal sentezi için dönüşümlü voltamogram alınmıştır.

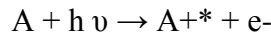
3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri

3.2.2.a. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Bir yüzey analiz yöntemi olan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Nobel ödüllü K. Siegbahn tarafından 1981 yılında geliştirilmiştir. Kimyasal analiz içinde bu teknik, elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da adlandırılmaktadır.

XPS, yüzey atomlarının iç kabuklarındaki (core level) enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır. Basitçe, fotoelektrik olay sebebiyle belli bir enerjiyle uyarılan elektronların kinetik enerjileri biliniirse bağlanma enerjileri de hesaplanabilir. İç kabuklardan uyarılan ve fotoelektron adı verilen elektronların kinetik enerjilerinden yola çıkarak Einstein prensibince bağlanma enerjileri (binding energy) hesap edilip, spektrumlar elde edilebilir. XPS yöntemi, numunenin yüzeyi hakkında nitel ve nicel bilgilerin yanı sıra aynı zamanda incelenen elementlerin yükseltgenme basamağı ile bileşik yapıları hakkında da fikirler sunmaktadır. Alınan XPS spektrumundaki tepelerin (pik) enerjileri tespit edilerek numunenin hangi atomları içerdiği bulunabilir. Hatta, Si^0 ve Si^{4+} da olduğu gibi farklı değerliğe sahip atomların dahi ayrılması mümkündür. Ayrıca, tepe alanları karşılaştırılarak nicel bilgi elde etmek de mümkündür.

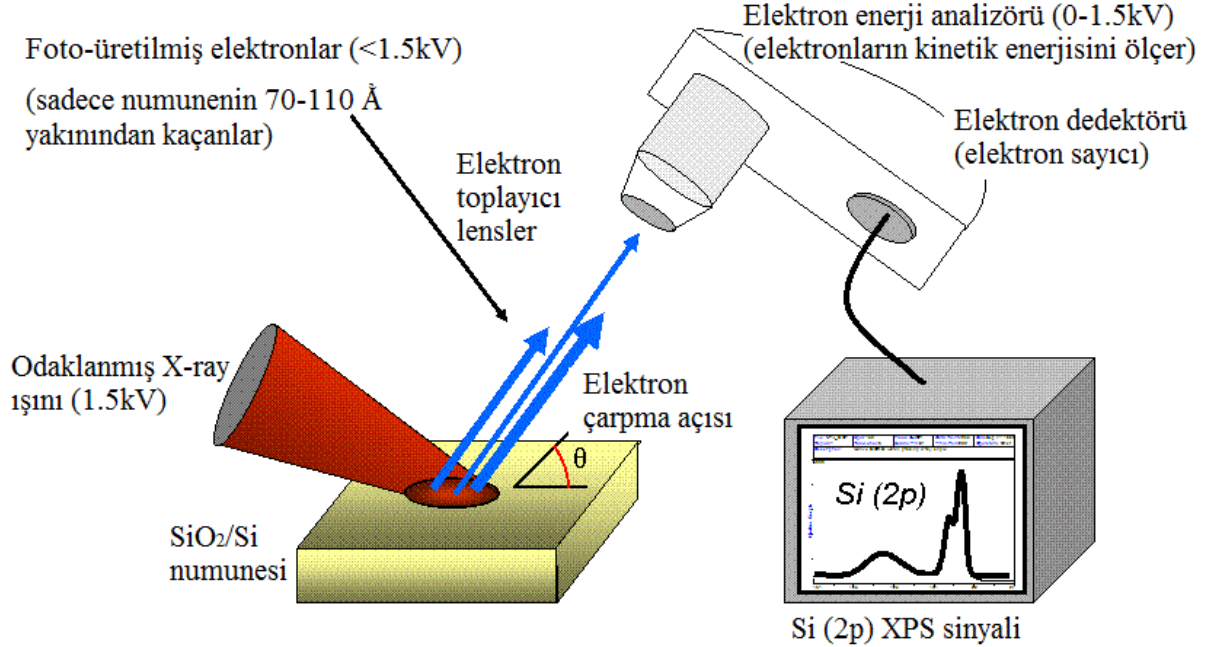
X-ışını soğurma (absorpsiyon) ve X-ışını fotoelektron spektroskopilerinin her ikisi içinde aşağıdaki mekanizma geçerlidir.



X-ışını soğurma (absorpsiyon) spektroskopisinde, bir polikromatik kaynak ile numune ışınlandırılır ve bu esnada soğurulan ışının miktarı, dalga boyunun veya enerjinin bir fonksiyonu olarak incelenir. İkinci teknikte yani X-ışını fotoelektron spektroskopisinde ise monokromatik bir kaynak vardır ve kopan elektronun enerjisi ise bir elektron spektrometresi ile ölçülür. Ek yani kopan elektronun kinetik enerjisi kullanılarak elektronun bağlanma enerjisinin hesaplanır:

$$E_b = h \nu - E_k$$

Her elementin her bir elektronuna ait bağlanma enerjisi birbirinden farklıdır ve bu özellik ise bir elementi tanımlamada kullanılan bir parametredir. Şekil 3.9'da, XPS cihazının çalışma prensibi şematik olarak verilmiştir.



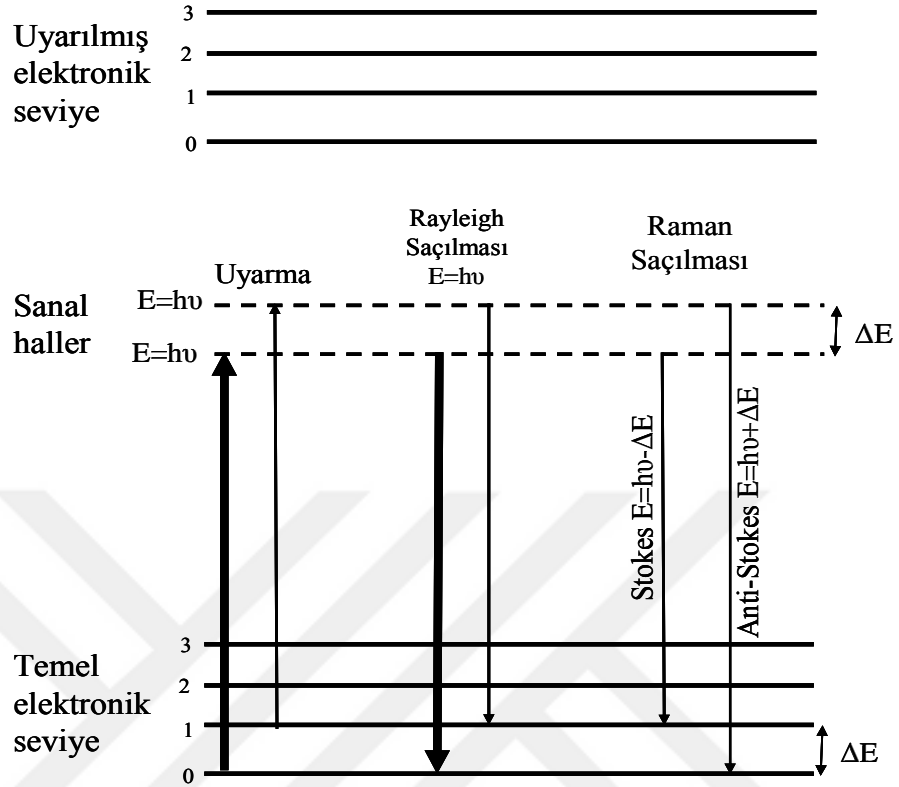
Şekil 3.9. XPS spektrumu oluşumunun şematik gösterimi

Bu tez kapsamında elektrokimyasal olarak indirgenecek grafen yapısında indirgenmeden önce ve indirgenmeden sonra bulunan bağ yapılarındaki değişimler,

Prusya mavisindeki farklı Fe iyonlarının kalitatif ve kantitatif analizlerinin belirlenmesinde XPS tekniği kullanılmıştır.

3.2.2.b. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisinin temellerini 1928 yılında Hintli bilim adamı C.V. Raman atmış ve 1931 yılında Fizik dalında Nobel ödölünü almıştır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti (lazer) ile etkileşmesi sırasında, ışık absorpsiyonu olayı gerçekteşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Bu yöntemde, molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçölür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Raman spektroskopisi molekül ve kristal örgülerdeki bağlı atomların elektron bulutlarının, gelen ışıkla etkileşerek titreşmesi sonucunda meydana gelen Raman saçılma sürecine dayanmaktadır. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile gösterilmesi Şekil 3.10'da gösterilmiştir.

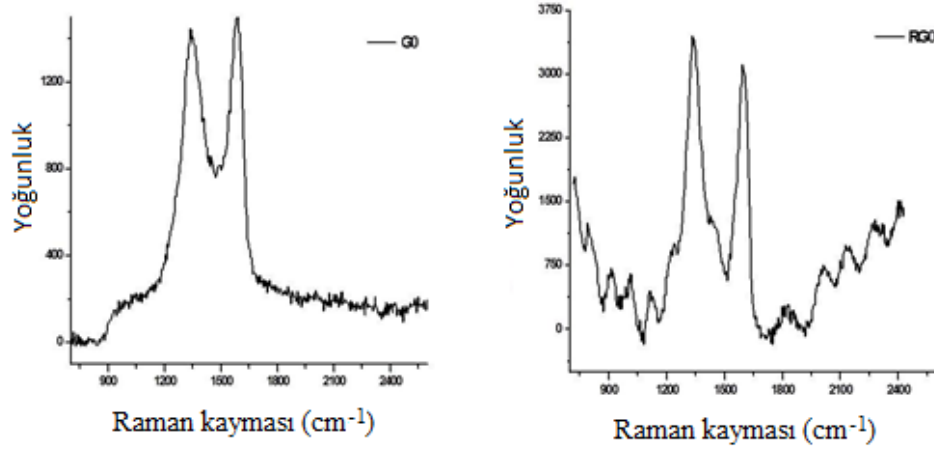


Şekil 3.10. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül enerji diyagramı ile açıklanması

Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yöneme Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir. Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır. Raman spektroskopisi yöntemi ile katı sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Katı ve sıvı örnekler bir kapiler cam veya kuvarz tüpte tutularak spektrumu çekilir. Lazer ışması ile temasta olan örnek bozunmuyorsa oluşan yerel sıcaklık artışlarını önlemek için örneğin döndürülmesi veya bir pompadan gönderilen bir sıvı ile soğutulması gerekebilir.

Raman spektrumunda grafene ait bazı özel bant olarak adlandırılan piklerden yararlanır. Ayrıca bu özel piklerin şiddetleri arasındaki oran grafen yapılarının düzenliliği/istif şekilleri arasındaki ilişkiyi de vermektedir. Bu tezde Raman spektrumundaki grafene ait pikler kullanılarak elektrokimyasal indirgenme ile yapısal

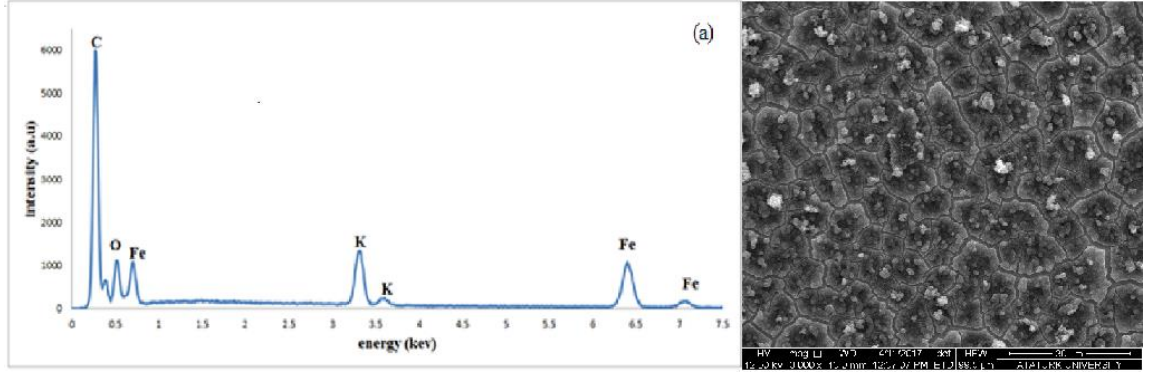
olarak meydana gelen değişimler incelenecektir. Grubumuz tarafından daha önce alınan GO ve elektrokimyasal indirgenmiş GO'in alınan Raman spektrumları Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. GO ve elektrokimyasal indirgenmiş GO'in Raman spektrumları.

3.2.2.c. Enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS)

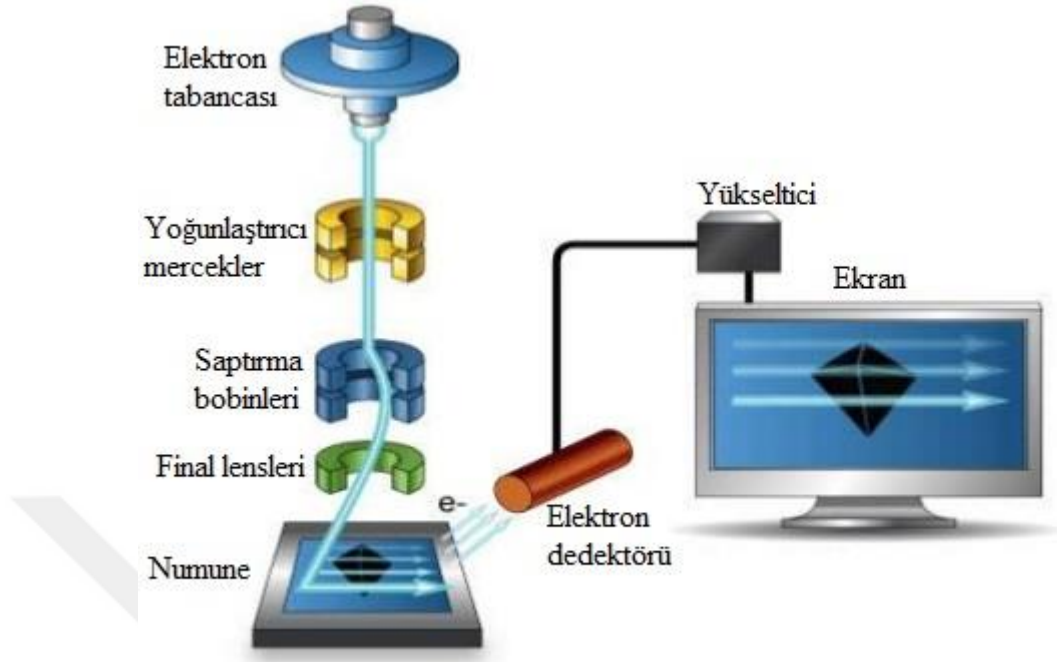
EDS tekniği sayesinde numune yüzeyinin kalitatif ve kantitatif tayini yapılabilmekte ve numune içerisinde istenmeyen elementlerin varlığı tespit edilebilmektedir. EDS analizleri genellikle SEM cihazına adapte edilen aparat ile kombinlenmiştir. Numune yüzeyine gönderilen yüksek enerjili elektronlar numune ile etkileştiğinde, farklı etkileşimler sonucunda yüzeyden geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları, ikincil elektronlar, X-ışını emisyonu ve değişik enerjili diğer fotonlar gibi değişik durumlar ortaya çıkabilir. SEM'in temelini ise bu elektron türlerinden geri saçılmış ve ikincil e- lar oluşturmaktadır. EDS'in temeli ise elektron bombardımanına maruz bırakılan numunedeki elektronlarla numunenin etkileşimi sonucunda salınan X-ışınının çözülmesine dayanır. Periyodik tablodaki her bir elementin farklı elektronik yapıya sahip olmasının bir sonucu olarak her element elektronik dalgalara farklı bir cevap verecek ve her bir element için salınan ışınların enerjisi farklı olacaktır. Karakterizasyon yeteneği yüksek olan bu teknik mevcut elementlerin oranını da verir. PM'nin EDS spektrumunu Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. PM nin SEM görüntüsü ve EDS spektrumları

3.2.2.d. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elektrokimyasal olarak biriktirilen malzemenin morfolojisini, 2 boyutlu çekirdekleşme ve büyüme kinetiğini tartışabilmek için STM, AFM, SEM ve TEM gibi görüntüleme teknikleri kullanılmaktadır. SEM tekniği film kalınlığının önemi olmaksızın, temel olarak malzemenin yüzeyinde küçük bir noktaya gönderilen elektron demetleri yardımıyla yüzeyden saçılan ikincil elektron sinyallerini algılayarak numunenin bileşimi, kristalografik özellikleri, morfolojik ve topografik yapısı hakkında bilgi verir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. SEM cihazının çalışma prensibi

SEM cihazında optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. SEM de vakum sistemi oldukça önemlidir, basınç elektron tabancasının çalışmasını engellemeyecek kadar düşük olmalıdır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır. Elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla SEM görüntüsü elde edilir.

Taramalı elektron mikroskobu metal, seramik, kompozit, polimer, kaplama ya da ince film malzemelerin yüzey ve kesit görüntülerinin incelenmesinde, toz numunelerin parçacık boyut ve şekillerini karakterize edilmesinde kullanılmaktadır.



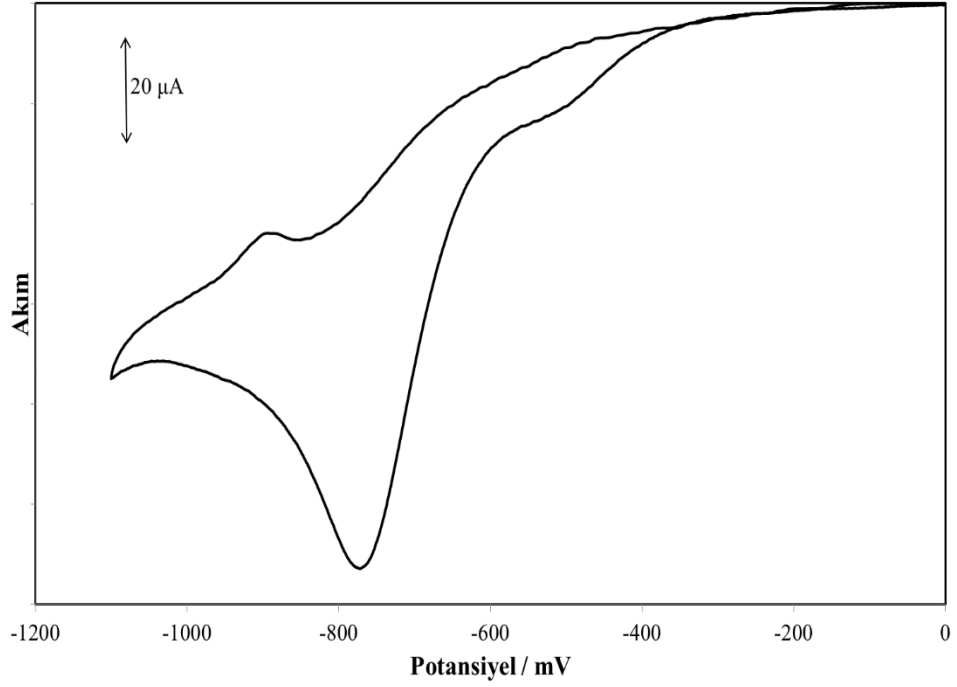
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Tez çalışmaları kapsamında sentezlenmek istenen kompozitleri oluşturan bileşenlerin ayrı ayrı elektrokimyasal sentezleri gerçekleştirildi. Au elektrot yüzeyinde sadece ERGO, PEDOT ve PM'nin elektrodpozisyon koşulları araştırıldıktan sonra PEDOT-ERGO ile ERGO/PM ikili kompozitleri sentezlenmiş ve PEDOT/ERGO/PM üçlü kompozit yapısı oluşturulmuştur. Bu kompozit filmler elde edilirken Au yüzeyinde tabakalı film oluşumu gerçekleştirilmiştir.

4.1. Au yüzeyinde ERGO filminin elektrokimyasal sentezi

GO'in elektrokimyasal indirgenmesi için kullanılacak elektrotun inert olması, laboratuvar şartlarında kolay elde edilebilmesinin yanı sıra en önemlisi de morfolojik ve yapısal karakterizasyonda kullanılabilmesi için oldukça düz ve tanımlı bir yüzeye sahip olması gerekmektedir. Kristal yapılı olan ve elektronik uygulamalarda kullanılan Au elektrot, bu şartlara sahip olması nedeni ile GO'in elektrokimyasal indirgenmesinde çalışma elektrodu olarak tercih edilmiştir. Deneylerimizde öncelikle GO içeren KNO_3 elektrolitinde Au elektrot kullanılarak GO'in elektrokimyasal indirgenmesi ile ERGO filminin elektrokimyasal sentezi incelenmiştir.

Grubumuz tarafından daha önce optimize edilen ve literatürde belirtilen şartları kullanarak Au elektrot üzerinde GO'in elektrokimyasal indirgenmesi gerçekleştirildi. GO'in elektrokimyasal indirgenmesine ait voltamogram Şekil 4.1'de verilmiştir. Bu indirgenme geri dönüşümsüz bir süreç olduğundan oksidasyon piki görülmemektedir. Au elektrodun GO çözeltisindeki voltamogramında yayvan ve geri dönüşümsüz iki katodik pik görüldü. İlk pik -0.4 ile -0.6 V potansiyel aralığında düşük şiddetlidir. İkinci pik ise -0,6 V ile -0,8 V potansiyel aralığında daha şiddetlidir. Bu pikler GO'in yapısında bulunan C=O (karbonil), C-O (karboksil), C-OH (hidroksil), C-O-C (epoksi) ve O_2^{-2} (peroksi) gibi birçok farklı oksijen içeren fonksiyonel grupların farklı potansiyel değerlerinde indirgenmesinden dolayı iki farklı pik olarak görüldü.



Şekil 4.1. GO çözeltisindeki Au elektrodun davranışını gösteren 100 mV.s^{-1} tarama hızında alınan voltamogramı

Hummers metoduyla grafitten grafen oksitin oksitlenerek hazırlanması esnasında karbonil, karboksil, hidoksil, epoksi ve peroksi gibi birçok farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşmaktadır. Bu nedenle farklı oksijen gruplarının tamamının elektrokimyasal indirgenbilmesi için oldukça geniş bir potansiyel aralığında çalışmak gereklidir. Doğrudan elektrokimyasal indirgenme ile GO'te bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların tamamının indirgenmesi ve elektrot malzemesi yüzeyinde ERGO tabakasının doğrudan sentezi sağlanmaktadır. Şekil 4.1'de alınan dönüşümlü voltamograma göre; $-0,9 \text{ V}$ potansiyel değerinde Au elektrot ile GO çözeltisinden doğrudan elektrokimyasal indirgenme yapılarak indirgenebilecek oksijen içeren fonksiyonel grupların çoğunun ortamdan uzaklaştırılabileceği ve elektrot yüzeyinde ERGO filmlerinin sentezlenebileceği görülmüştür. Çalışmalarımızda Au yüzeyinde GO süspansiyonun ERGO'ya indirgenmesi -1 V sabit potansiyelde (Ag/AgCl karşı) 40 dakika boyunca elektroliz yapılarak gerçekleştirildi.

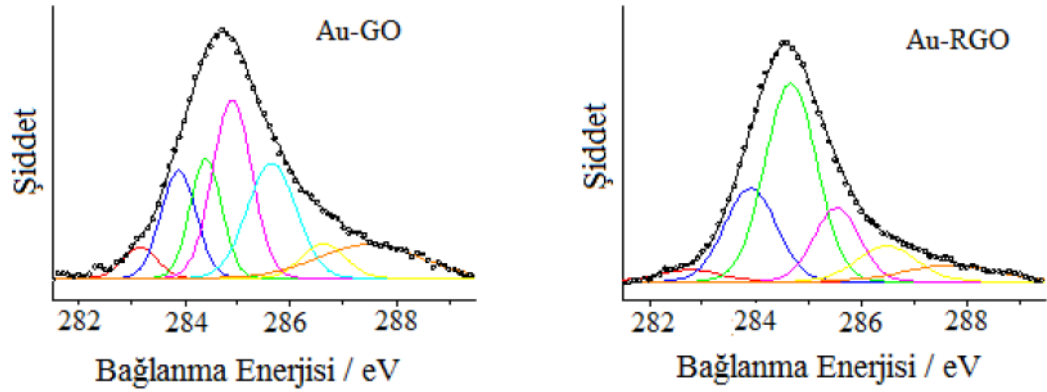
4.1.1. ERGO'nun yapısal ve morfolojik karakterizasyonu

ERGO'nun yapısal analizi için XPS tekniği kullanıldı. Au yüzeyinde biriktirilen ERGO filminin morfolojik karakterizasyonu için SEM tekniğinden faydalanıldı.

4.1.1.a. ERGO'nun XPS analizi

Sentezlenen yapıların aydınlatılmasında kullanılan önemli yöntemlerden biri olan X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), kalitatif ve kantitatif analizlerinin yanı sıra kimyasal yapı hakkında bilgi vermektedir. XPS spekturumu sentezlenen yapıda bulunan elementlere ait bağlanma enerjilerini (eV) ve o elementlerin oksidasyon basamağını vermektedir.

Hummers metodu ile sentezlenen GO ve Au elektrotun yüzeyinde doğrudan elektrokimyasal yöntemle indirgenen (ERGO)'nün yapıları XPS ile karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmada GO ile ERGO yapısında bulunan karboksil, epoksi ve karbonil yapılarındaki C atomuna ait 1s elektronlarının XPS spekturumları ve spektrumla elde edilen piklerin yüzde dağılımları Şekil 4.2'de karşılaştırılmıştır. GO'nun ve ERGO'nun XPS spekturumlarında dört pike bakılmaktadır. Bu pikler epoksi/hidroksi gruplarından kaynaklanan tek bağlı karbon-oksijen (C-O, 286.2 eV), sp² hibritleşmiş karbona ait olan piki çift bağlı karbon (C=C, 284.8 eV) piki, karbonil fonksiyonel gruplarından oluşan karbon-oksijen çift bağına ait karbonil piki (C=O, 287,8 eV) ve karboksilat (O-C=O, 289,0 eV) pikleridir. İncelenen XPS spekturumları literatürlerde belirtilen değerlerle uyum içerisindedir (Stankovich *et al.* 2006; Marcano *et al.* 2010).



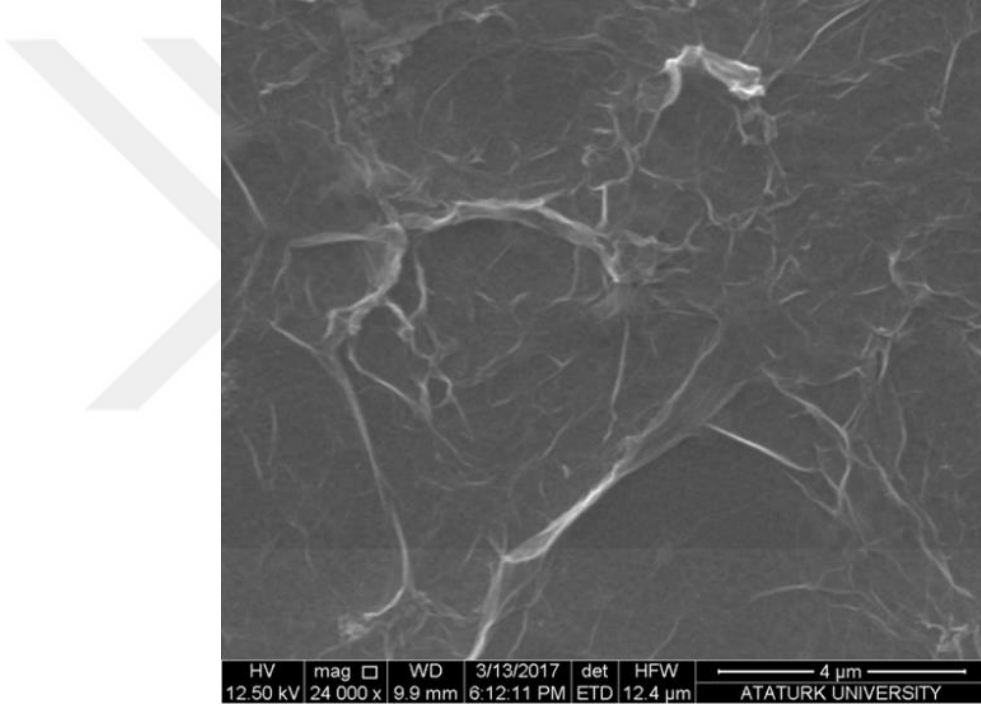
Bağ Yapısı		sp^2	sp^2	C-OH	C-epoxy ether	C=O
Au-GO	Bağlanma Enerjisi	284.4	284.9	285.6	286.6	287.5
	Yüzdesi	14.2	26.6	21.6	5.8	13.3
Au- ERGO	Bağlanma Enerjisi	284.7	-	285.5	286.5	287.7
	Yüzdesi	45.3		14.8	9.3	6.4

Şekil 4.2. GO ve ERGO'nun C1s XPS spektrumları ve bağlanma enerjilerinin yüzde dağılımları

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi GO'nun Au yüzeyine elektrokimyasal olarak indirgenmesinden sonra oksijen içeren fonksiyonel grupların C1s bağlanma enerjilerinin pik şiddetlerinde değişim olduğu gözlenmektedir. Elektrokimyasal indirgenmeden sonra hidroksil, epoksi ve eter yapılarının XPS spektrumlarındaki yüzde değerleri azalırken, 284 eV bölgesindeki sp^2 bağ yapısına ait yüzde değerlerin ise indirgenmeden dolayı arttığını göstermiştir. Değerlerdeki değişim elektrokimyasal indirgenme ile GO yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel gruplarının indirgenerek sp^2 karbonuna dönüştüğünü göstermektedir. GO'nun elektrokimyasal olarak indirgenmesinden sonra ERGO yapısında oksijen içeren fonksiyonel gruplarının bulunması indirgenme sürecinin kontrollü olarak gerçekleşebileceğini göstermiştir. Yani depozisyon potansiyelinin ayarlanması ile fonksiyonel grupların indirgenme derecesi kontrol edilebilir.

4.1.1.b. ERGO'in SEM görüntüsü

ERGO'in yüzey morfolojisini incelemek için SEM tekniğinden yararlanılmıştır. 0,1 M KNO_3 çözeltisi içerisindeki GO'in -1 V sabit potansiyelin 40 dakika süre ile uygulanması sonucu elde edilen ERGO'in SEM görüntüsü Şekil 4.3'te verilmiştir. ERGO filmi için alınan bu görüntüde literatürde bilindiği gibi transparan, kıvrımlı çarşaf yapısına sahip grafen tabakası açıkça görülmektedir.



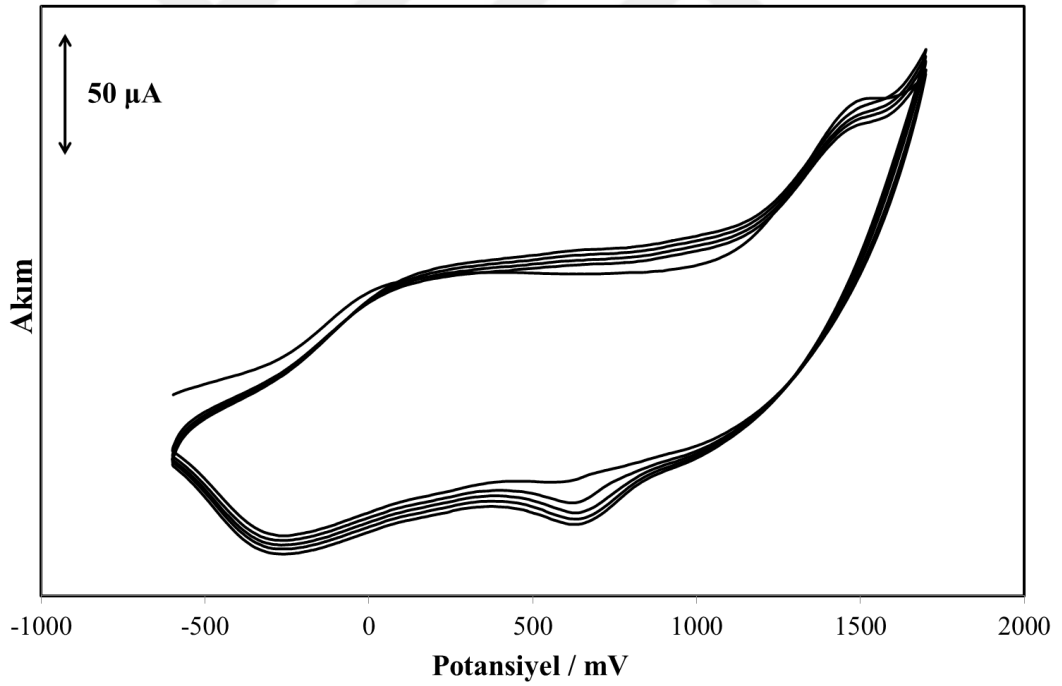
Şekil 4.3. ERGO'in SEM görüntü

4.2. EDOT'in elektrokimyasal polimerizasyonu

Au elektrot yüzeyinde 3,4-etilendioksitiyofenin (EDOT) elektrokimyasal polimerizasyonu, 10 mM EDOT ve 0.1 M LiClO_4 içeren asetonitril çözeltisinde beş dakika $\text{N}_{2(g)}$ geçirildikten sonra +1.3V sabit potansiyelde (vs. Ag/AgCl) 30 sn. süresince depozisyon yapılarak gerçekleştirildi. Elektrot malzemesi yüzeyinde kararlı

poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) polimeri sentezlenmiştir. EDOT monomerinin elektropolimerizasyonunda alınan dönüşümlü voltamogram Şekil 4.4'te verilmiştir.

PEDOT'un elektropolimerizasyonu için alınan voltamogramın ilk döngüsünde 1,4 V civarında gözlenen oksidasyon piki EDOT'in yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. Katodik yönde potansiyel taramasında ise 0,7 V ve -0,3 V'ta PEDOT'a ait iki indirgenme piki görülmüştür. Daha sonra alınan döngülerde polimere ait yükseltgenme piki yaklaşık 0,2 V civarında ortaya çıkmaktadır. Bu pik akımı artan tarama sayısına bağlı olarak artış göstermektedir. Benzer şekilde PEDOT'un katodik pik akımları da artmaktadır. Bu durum EDOT monomerinin okside olması ile sürekli bir polimer yapının üretildiğini göstermektedir.



Şekil 4.4. EDOT çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında ve -0,6 V ile +1,6 V potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı

EDOT'un polimerleşme mekanizmasında yükseltgendikten sonra oluşan monomerin katyon radikalleri birleşerek dimeri oluşturur. Daha sonra dimerin yükseltgenmesi ile oluşan dimer katyon radikalleri ile monomerin katyon radikallerinin birleşmesi sonucu trimer, tetramer, oligomer ve polimer oluşmaktadır (Chandrasekhar, 1999). Elektropolimerizasyon için uygulanan potansiyel değeri ve depozisyon süresi arttıkça elektrot yüzeyinde oluşan monomer ve oligomerlerin katyon radikal derişimleri artığından pik akımları ve dolayısıyla biriktirilen film miktarı da giderek artmaktadır. 30 sn süre ile biriktirilen ince film mavi renkli olup, depozisyon süresi ve potansiyel artıkça daha koyu bir renge dönüşmektedir. Şekil 4.5'te PEDOT kaplı Au elektrodun resmi gösterilmiştir.



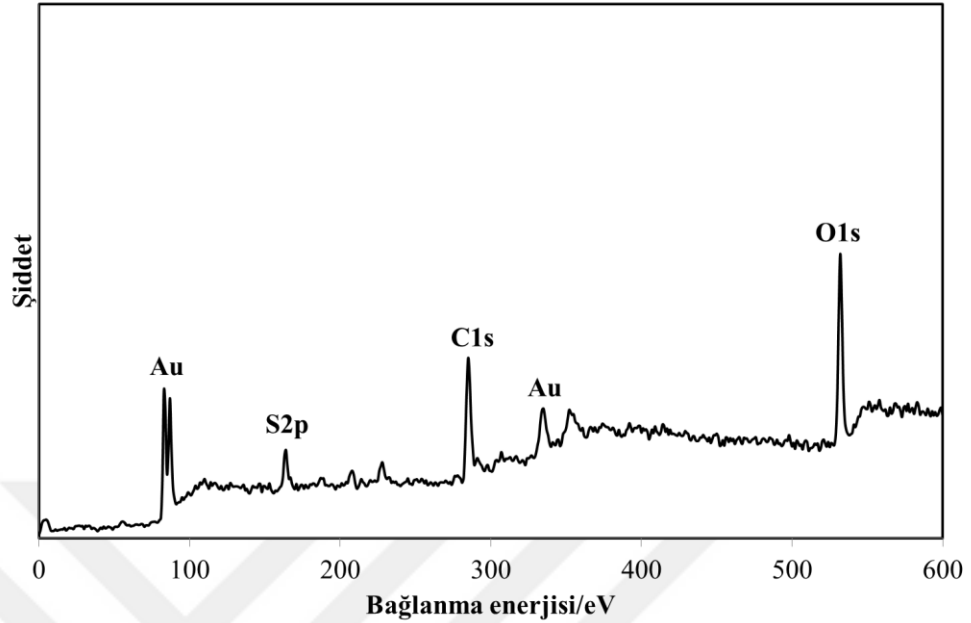
Şekil 4.5. PEDOT kaplı Au elektrodun fotoğrafı

4.2.1. PEDOT'un yapısal ve morfolojik karakterizasyonu

Au elektrot yüzeyinde depozit edilen PEDOT filminin yapısal karakterizasyonu XPS ve EDS spektrumları alınarak incelendi. Morfolojik karakterizasyonu için de yüzeyin SEM görüntüsü alındı.

4.2.1.a. PEDOT'un XPS analizi

10 mM EDOT ve 0.1 M LiClO₄ içeren asetonitril elektrolitinde +1.3V sabit potansiyel uygulanarak 30 saniye boyunca elektrokimyasal olarak polimerleştirilen PEDOT filminin yapısal analizi XPS spektrumunda incelendi (Şekil 4.6).

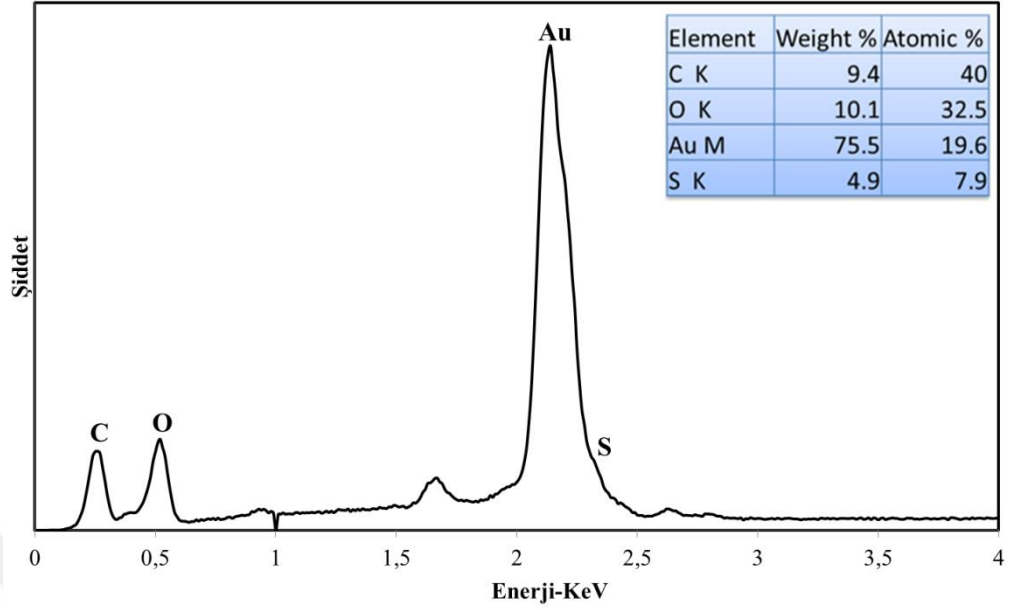


Şekil 4.6 PEDOT'in XPS spektrumu

Şekil 4.6'da alınan XPS spektrumu incelendiğinde, PEDOT'un yapısında bulunan sülfür, karbon ve oksijen elementlerinin pikleri araştırıldı. XPS spektrumar incelendiğinde Sülfüre ait S2p piki 164,5 eV pik verdiği görülürken, karbona ait C1s piki 285 eV'da, oksijene ait O1s piki ise 532,65 eV da görülmüştür. Bu piklerin değerleri daha önce literatürde alınan PEDOT filmi XPS değerleri ile uyumlu olması PEDOT'un Au elektrot yüzeyinde polimerleştiğini kanıtlamaktadır (Ahmad *et al.* 2007).

4.2.1.b. PEDOT'un EDS analizi

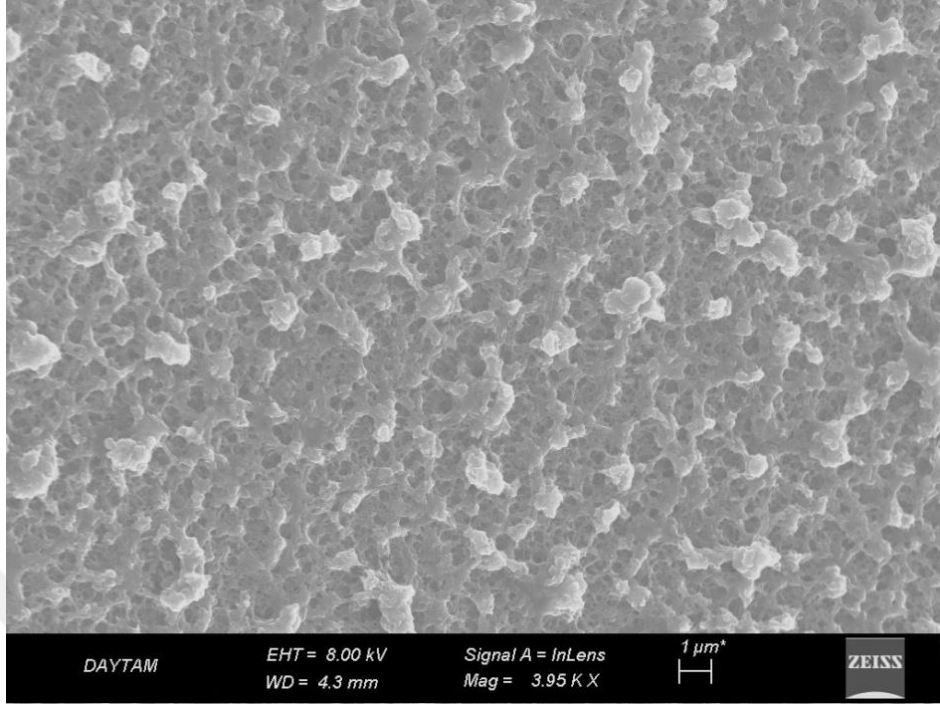
Elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen PEDOT filminin yapısal olarak safsızlık içermediğinin ve stokiyometrik bileşiminin belirlenmesi için EDS spektrumu alınmıştır (Şekil 4.7). Alınan bu spektrumda PEDOT'un yapısında bulunan S,C,O ve substrat olan Au elementlerinden başka herhangi bir elementin bulunmaması elementel boyutta saf PEDOT polimerinin sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.7. PEDOT'un EDS spekturumu

4.2.1.c. PEDOT'un SEM analizi

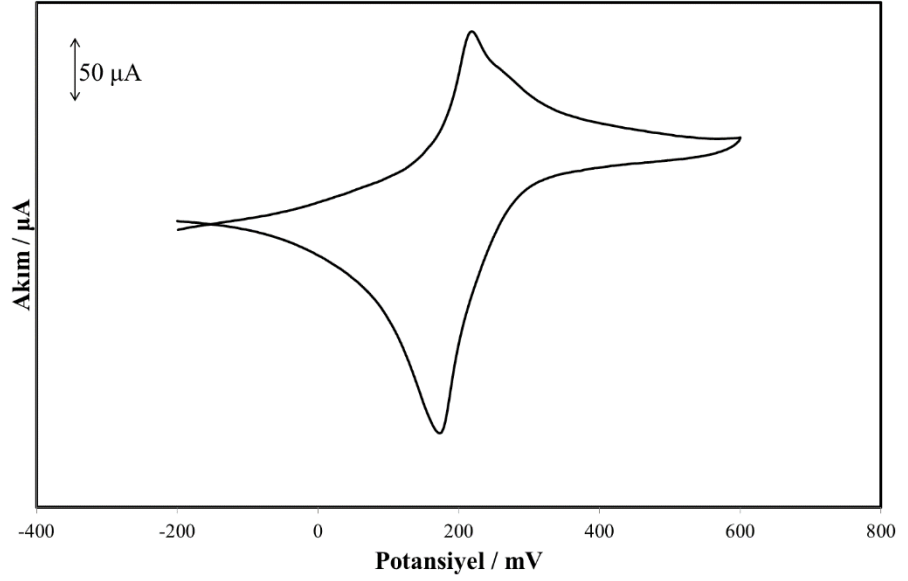
Au substrat yüzeyinde polimerleşen PEDOT malzemesinin yüzey morfolojisini incelemek için SEM görüntüleme tekniği kullanıldı. Bu SEM görüntüsünde PEDOT filminin literatürde belirtildiği gibi porlu karnabahar yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.8). SEM görüntüsü incelendiğinde porlu gözeneklerin çapları yaklaşık 200 nm civarındadır.



Şekil 4.8 PEDOT'un SEM görüntüsü

4.3. PM'nin elektrokimyasal depozisyonu

PM içeriğinde bulunan Fe^{III} ve Fe^{II} iyonları sayesinde redoks çifti gibi davranır ve dönüşümlü voltamogramında tersinir pikler verir. Au elektrodun PM çözeltisi içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.9'da verilmiştir. Bu voltamogram incelendiğinde daha önce PM ortamında alınan voltamogramlara benzer bir davranış göstermektedir. Literatürde PM tipik iki redoks piki sergilemektedir. Bu piklerden oksidasyona ait pik PM'nin Berlin yeşiline yükseltgenmesine karşılık gelirken, redüksiyon piki PM'nin Prusya beyazına indirgenmesine aittir (Jiang *et al.* 2011). Çok pozitif ve çok negatif potansiyel aralıklarına gidilmezse Berlin yeşili ve Prusya beyazı oluşmaksızın PM yapısı korunur ve substrat yüzeyinde PM filminin depozit olması sağlanabilir. PM için alınan voltamogramda yaklaşık 0.2 V'ta gözlenen geri dönüşümlü pik PM yapısındaki Fe^{II} 'nin ve Fe^{III} iyonlarına yükseltgenmesine karşılık gelirken, katodik taramada yaklaşık 0.18 V'taki pik Fe^{III} iyonlarının tekrardan Fe^{II} iyonlarına indirgenmesine karşılık gelir.



Şekil 4.9. PB çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında ve -0.2 V ile 0.6 V potansiyel aralığında alınan dönüşümü voltamogramı

Dönüşümlü voltametri tekniği ile modifiye edilen elektrotta çözelti ortamında bulunan bütün PM türlerinin dönüşümü sağlanmıştır. PM'nin elektrokimyasal olarak Au elektrot yüzeyine kaplanması için karıştırılan çözelti ortamında +0.6 V sabit potansiyel 2 dakika süre boyunca uygulanmıştır. PM ile kaplı Au elektrodun yüzeyinde meydana gelen renk değişimi için elektrodun resmi Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



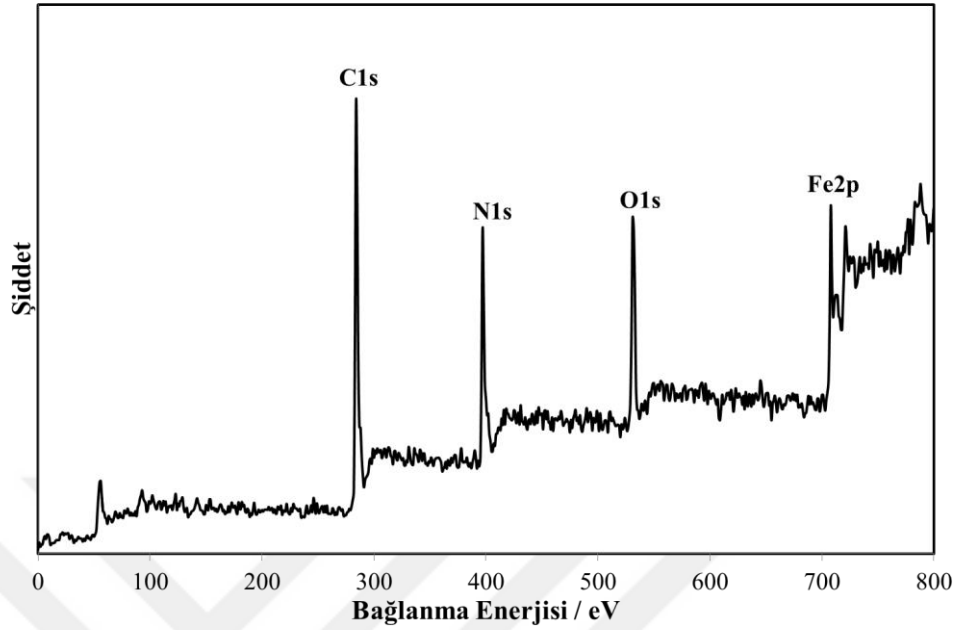
Şekil 4.10. PM kaplı Au elektrodun fotoğrafı

4.3.1. PM'nin morfolojik ve yapısal karakterizasyon

PM'in yapısal ve morfolojik karakterizasyonları için SEM, XPS ve EDS teknikleri kullanılmıştır. Bu teknikler ile Au substrat yüzeyine sentezlenen PM'in yapısındaki elementlerin karakteristik pikleri ve yüzey morfolojisi literatüre uygun bir şekilde belirlenmiştir.

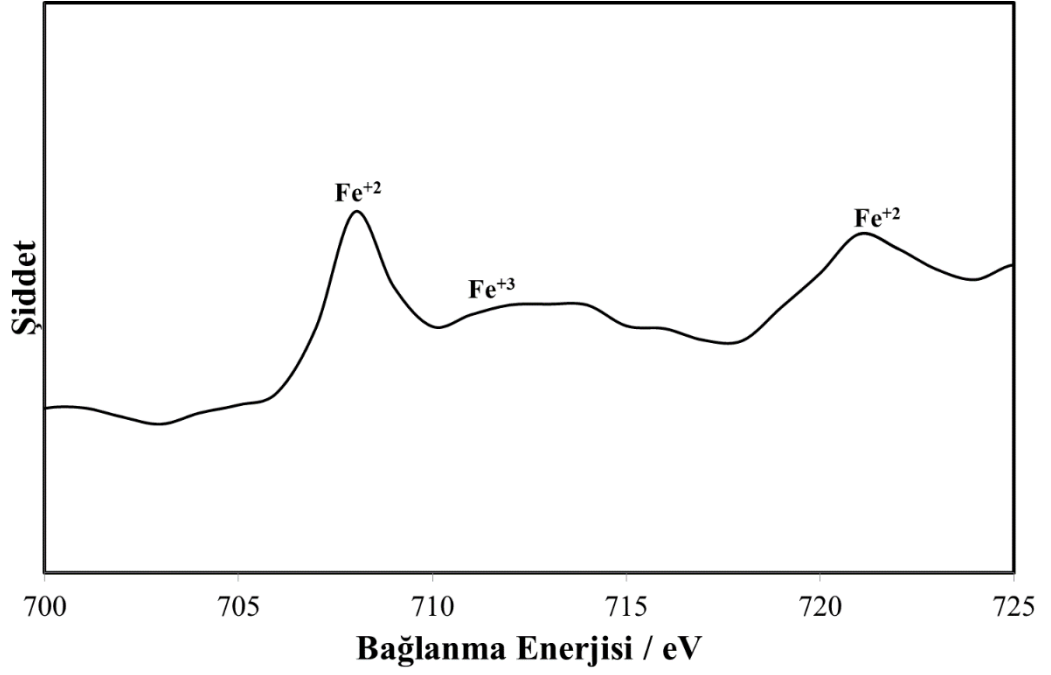
4.3.1.a. PM'nin XPS analizi

Au yüzeyine elektrokimyasal olarak depozit edilen PM yapısının XPS spektrumunu Şekil 4.11'de incelendi. Graat ve Somers (1996) çalışmalarında Fe^{+3} yapısına ait Fe $2p_{3/2}$ ve Fe $2p_{1/2}$ sinyallerinin sırasıyla 711,2 eV ve 724,3 eV'ta bulunduğunu, Fe^{+2} yapısı için ise karakteristik piklerin 709,8 eV ve 722,8 eV'ta yer aldığını raporlamışlardır. Literatürdekine benzer olarak PM yapısında bulunan diğer elementler olan C 1s 284,18 eV'da karakteristik pik verirken, N 1s ise 397 eV'ta pik verdiği görülmüştür. Geniş ölçekli alınan XPS spektrumunda havadan gelen oksijene ait pik de tespit edilmiştir. Bu oksijen PM yapısındaki Fe^{+3} iyonlarının bir miktar okside olmasına sebep olmaktadır. PM yapısının daha detaylı olarak araştırılması için Fe ve N'a ait olan pik bölgeleri açılmıştır (Şekil 4.12 ve Şekil 4.13).

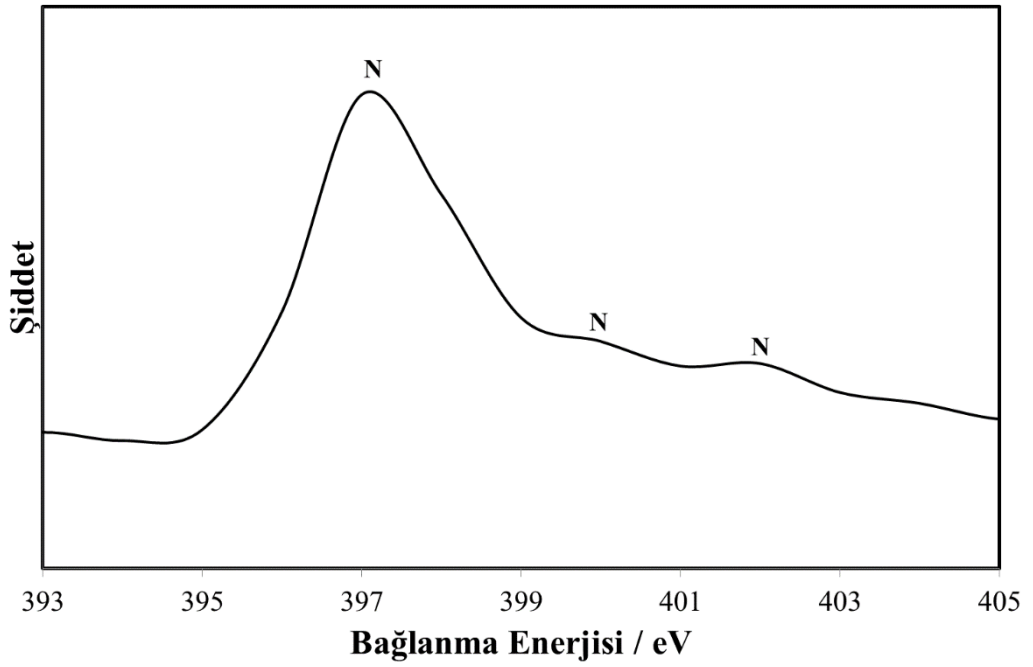


Şekil 4.11. PM nin XDS spekturumu

Şekil 4.12’de Fe 2p için alınan XPS spektrumunda 708 ve 721 eV’teki iki karakteristik pik PM yapısındaki $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ kompleksindeki Fe^{+2} iyonlarından kaynaklanır. Yine 712 eV’teki pik de PM yapısındaki Fe^{+3} iyonlarının varlığını kanıtlamaktadır. 719 eV değerinde gözlenen omuz yapısı havanın oksijeni ile kısmen okside olmuş Fe 2p_{3/2} yapısına aittir.



Şekil 4.12. PM'nin Fe⁺² 2p_{3/2}, Fe 2p_{1/2} bölgesine ve Fe⁺³ ait XPS spektrumu

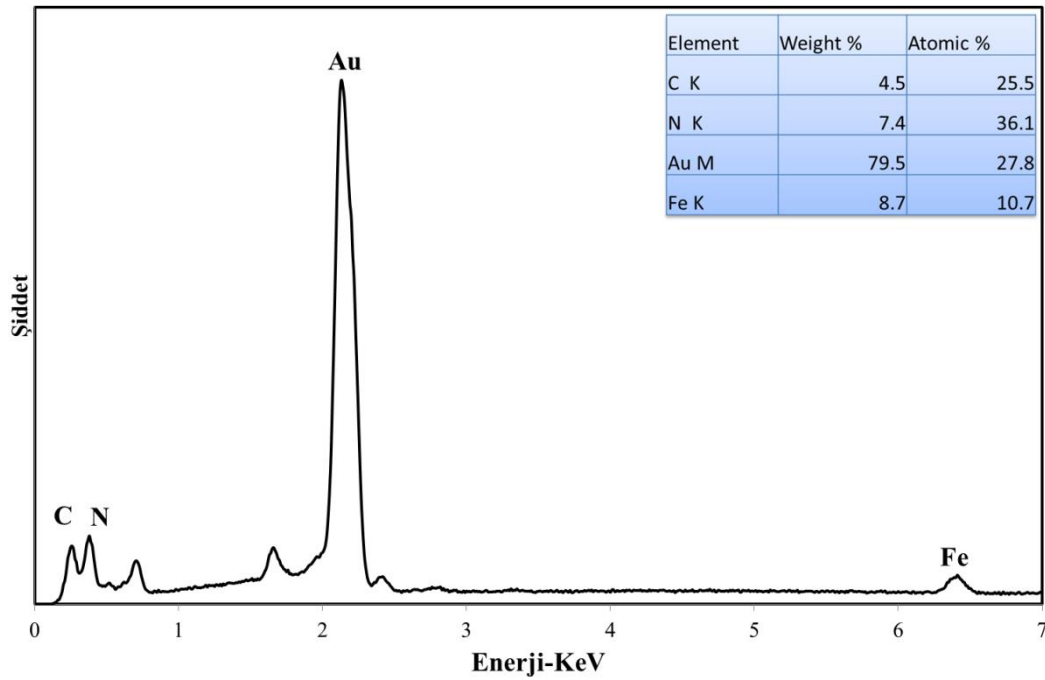


Şekil 4.13. PM'nin N 1s bölgesine ait XPS spektrumu

Şekil 4.13'te PM yapısındaki N 1s için pik bölgesi incelenmiştir. Bu spektrumda 397, 399 ve 402 eV'ta üç karakteristik pik bulunmaktadır. Bu pikler $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ kompleksindeki C-N bağının varlığından ileri gelir. Elde edilen XPS spekturumlarına göre PM'nin yapısal karakterizasyonu yapıldı ve bu karakterizasyon sonuçlarına göre PM'nin elektrokimyasal olarak Au yüzeyine deponit olabileceği görüldü.

4.3.1.b. PM'nin EDS analizi

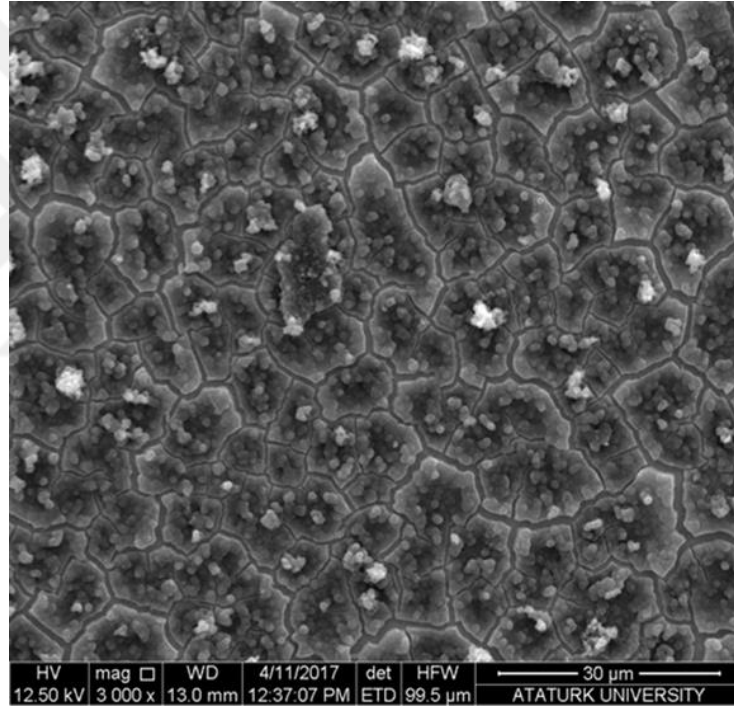
EDS spektrumu ile PM'nin yapısal analizi incelenmiş ve yapıda bulunan elementlerin enerji dağılımı Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Sentezlenmiş PM'nin EDS spektrumu, PM yapısında bulunan karbon, azot, demir ve substrat olan Au elementlerinin varlığına işaret eder. Yapıda bulunan elementlerin enerji dağılımları incelendiğinde PM'nin başarılı ve oldukça saf bir şekilde Au yüzeyinde sentezlenebileceği gösterilmiştir.



Şekil 4.14. PM'in EDS spekturumu

4.3.1.c. PM'in SEM analizi

PM filminin yüzey morfolojisi SEM tekniği kullanılarak incelenmiştir. Au yüzeyine depozisyonu gerçekleştirilen PM'nin yüzeyinde küçük partiküller bulunan kabuklu bir şekilde büyüdüğü görülmektedir (Şekil 4.15). Elde edilen PM filmi için alınan SEM görüntüsünde kabukların yaklaşık 10µm ebatlarında kare, dikdörtgen ve beşgen şekilli yapılar bulunmaktadır. Depozisyon süresi ve uygulanan potansiyel artırıldığında kabukların büyüdüğü tespit edilmiştir.



Şekil 4.15. PEDOT'un SEM görüntüsü

4.4. PEDOT-ERGO ikili kompozitinin elektrokimyasal olarak sentezi

PEDOT-ERGO kompoziti tabaka halinde elektrokimyasal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Bu amaçla öncelikle substrat yüzeyine PEDOT depozit edilmiş, sonrasında GO'in indirgenmesi ile ERGO oluşturacak şekilde ERGO'nun depozisyonu gerçekleştirilmiştir. EDOT'in, 10 mM EDOT ve 0.1 M LiClO₄ içeren asetonitril

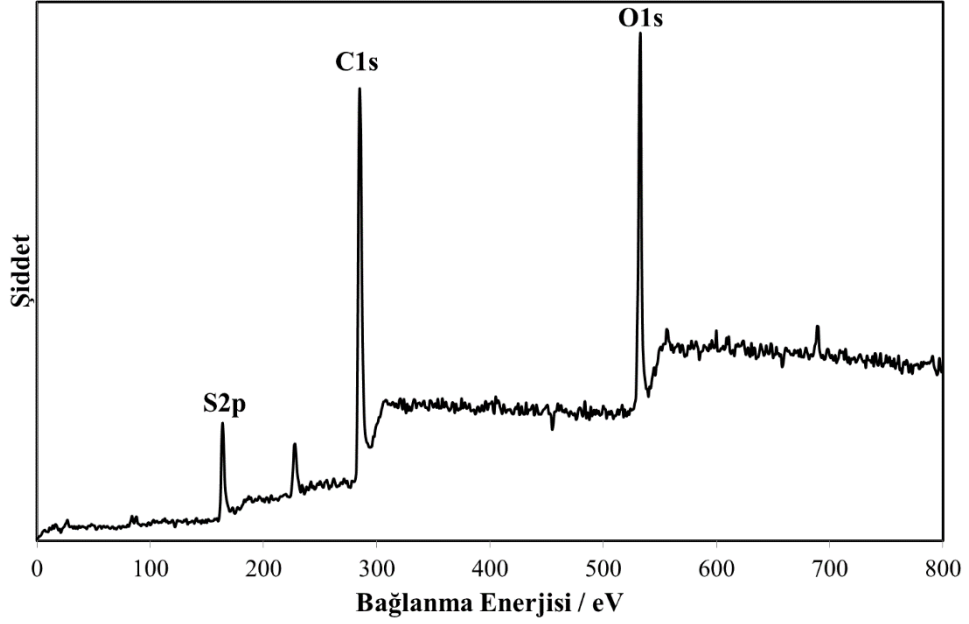
çözeltisinde beş dakika $N_{2(g)}$ geçirildikten sonra +1.3V sabit potansiyelde (vs. Ag/AgCl) 30 sn. süresince Au elektrot yüzeyinde polimerleşmesi sağlandı. PEDOT modifiye edilen Au elektrot, 0,1 M KNO_3 ve GO süspansiyon çözeltisi içerisinde doğrudan GO'in -1 V'ta elektrokimyasal olarak indirgenmesinde kullanıldı. Au elektrot PEDOT filmi ile modifiye edildiğinde çıplak elektroda göre GO'in indirgenme potansiyelinde fazla bir değişiklik göstermemiştir.

4.4.1. PEDOT-ERGO kompozitinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu

Sentezlenen PEDOT-ERGO kompozitinin yapısal ve morfolojik analizleri için XPS, EDS ve SEM karakterizasyon teknikleri kullanıldı. Bu teknikler ile kompozitteki PEDOT'a ve ERGO'ya ait karakteristik pikler ve yüzey morfolojisi incelendi.

4.4.1.a. PEDOT-ERGO kompozitinin XPS analizi

XPS karakterizasyon tekniği ile kompozitini oluşturan PEDOT ve ERGO'ya ait C 1s sinyalinin piki ve O 1s sinyalinin piki sırasıyla 282 eV ve 532,65 bölgelerinde görülürken PEDOT'in yapısında bulunan S 2p sinyalinin piki 165,4 de bölgesinde pik verdiği görülmektedir (Şekil 4.16).



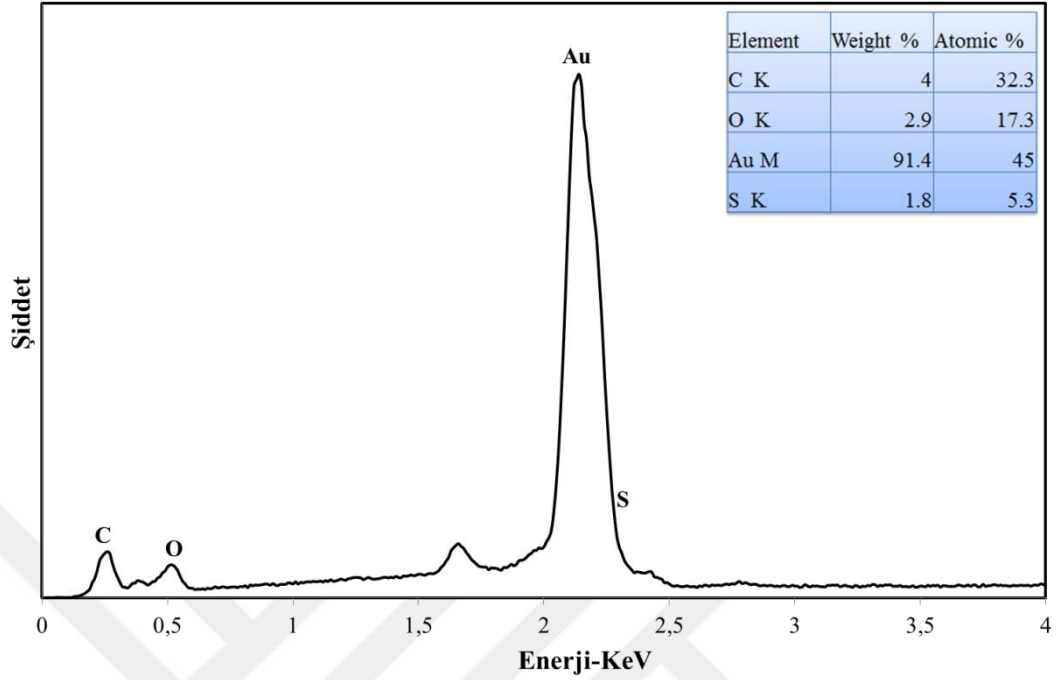
Şekil 4.16. PEDOT-ERGO kompozitin XPS spektrumu

XPS spektrumu incelendiğinde PEDOT'daki C 1s pikine kıyasla kompozite ait olan C 1s pikinin şiddetinin arttığı görülmektedir.

C 1s pikinin şiddetinin artmasına bağlı olarak da C/O pik şiddetlerinin oranı artmıştır. Bu spektrum Au substrat yüzeyine PEDOT-ERGO kompozitinin tabaka halinde oluşabileceğini göstermektedir.

4.4.1.b. PEDOT-ERGO kompozitinin EDS analizi

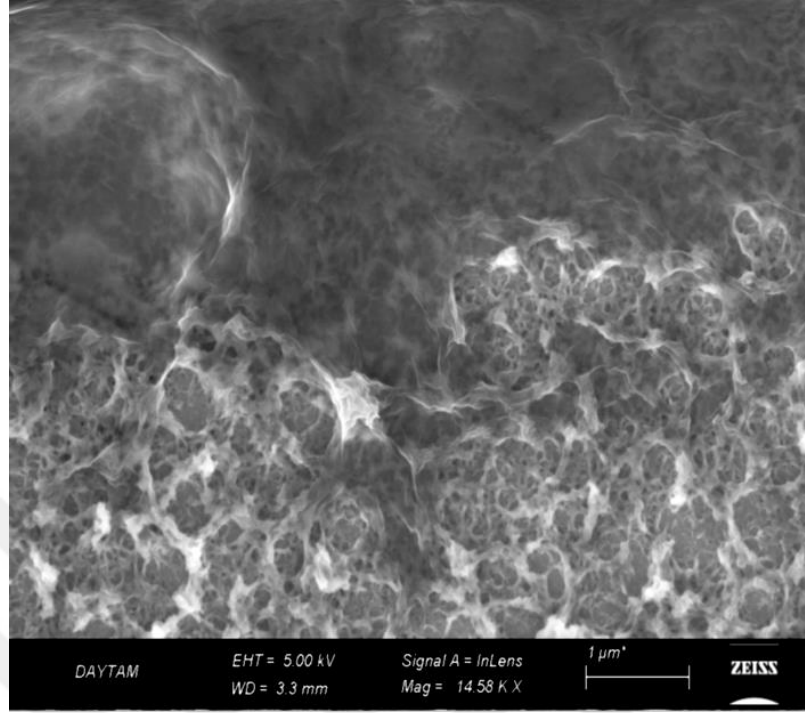
Elektrokimyasal olarak sentezi gerçekleştirilen kompozitin, EDS spektrumları incelendiğinde PEDOT ve ERGO yapılarında bulunan C,O ve S elementlerinin olduğu görülmektedir (Şekil 4.17). Elementel boyutta saf kompozit yapısının yüzdesel dağılımı da verilmiştir. Bu yüzdesel dağılımlardan C/O oranı karşılaştırıldığında sadece PEDOT yapısı için oran 1,25 olarak hesaplanırken kompozit için 1,88 olarak belirlendi. C/O oranının artması XPS spektrumu ile uyumlu olup, kompozit yapısına ERGO'in dahil edildiğini desteklemiştir.



Şekil 4.17. PEDOT-ERGO kompozitinin EDS spekturumu

4.4.1.c. PEDOT-ERGO kompozitinin SEM analizi

Sentezlenen PEDOT-ERGO yapısının yüzey morfolojisini SEM tekniği ile incelenerek XPS ve EDS sonuçlarının doğruluğu ispatlanmıştır. Şekil 4.18'deki SEM görüntüsü incelendiğinde Au yüzeyinde porlu karnabahar yapısında olan PEDOT'un olduğu görülürken transparan yapısına sahip ERGO'nun PEDOT üzerine tabaka halinde başarılı bir şekilde depozit olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18. PEDOT-ERGO kompozitine ait SEM görüntüsü

4.5. ERGO-PM kompozitinin elektrokimyasal olarak sentezi

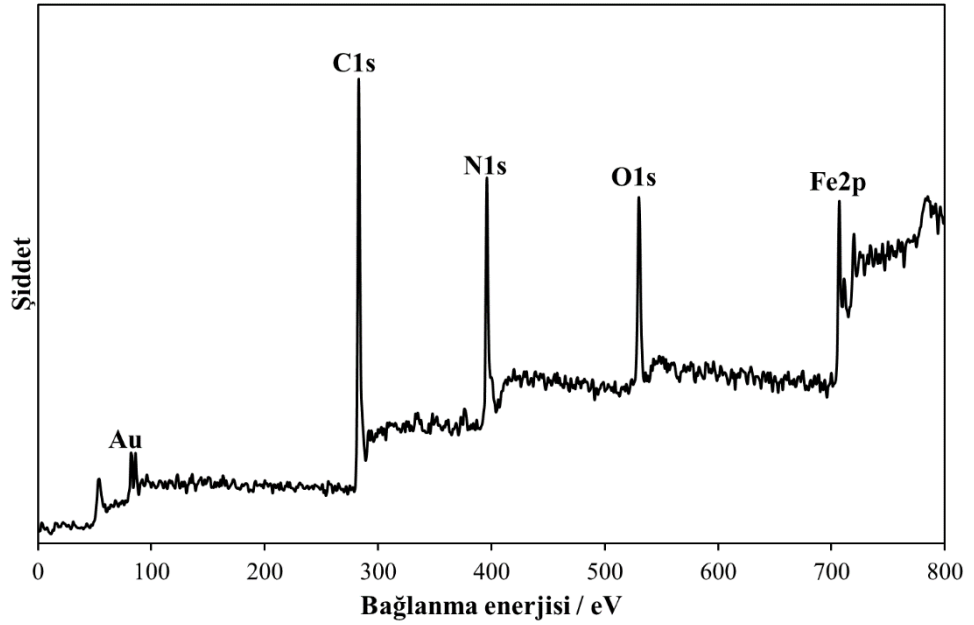
ERGO-PM kompozitini sentezlemek için ilk olarak Au yüzeyinde -1 V'ta GO'in elektrokimyasal olarak indirgenmesi gerçekleştirildi. Daha sonra sentezlenen ERGO modifiye elektrot, 5mM $K_3[Fe(CN)_6]$, 5mM $FeCl_3$ ve 0.1M KCl ile hazırlanan PM çözeltisine daldırıldı. ERGO filmi yüzeyine PM +0.7 V sabit potansiyelde 2 dakika boyunca depozisyon yapılarak ERGO-PM kompoziti tabaka halinde sentezlendi.

4.5.1. ERGO-PM kompozitinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu

Hazırlanan ERGO-PM kompozitindeki ERGO ve PM'ye ait karakteristik pikler XPS ve EDS teknikleri kullanılarak yapısal karakterize edildi. SEM tekniği kullanılarak da morfolojik karakterizasyonu gerçekleştirildi.

4.5.1.a. ERGO-PM kompozitinin XPS analizi

Elektrokimyasal olarak hazırlanan ERGO-PM yapısına ait olan elementlerin varlığı XPS karakterizasyon tekniği ile incelendi. PM yapısında bulunan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ kompleksinden kaynaklanan N 1s'in 402,38 eV'taki Fe^{+3} 'ün Fe 2p_{3/2} ve Fe 2p_{1/2} sinyallerinin sırasıyla 711,2 eV ve 724,3 eV'taki ve Fe^{+2} 'den kaynaklanan 709,8 eV ve 722,8 eV bölgelerindeki pikleri görülmüştür (Şekil 4.19). Alınan XPS spektrumunda GO'in kısmen indirgenmesinden gelebilecek oksijen piki görülmüştür.

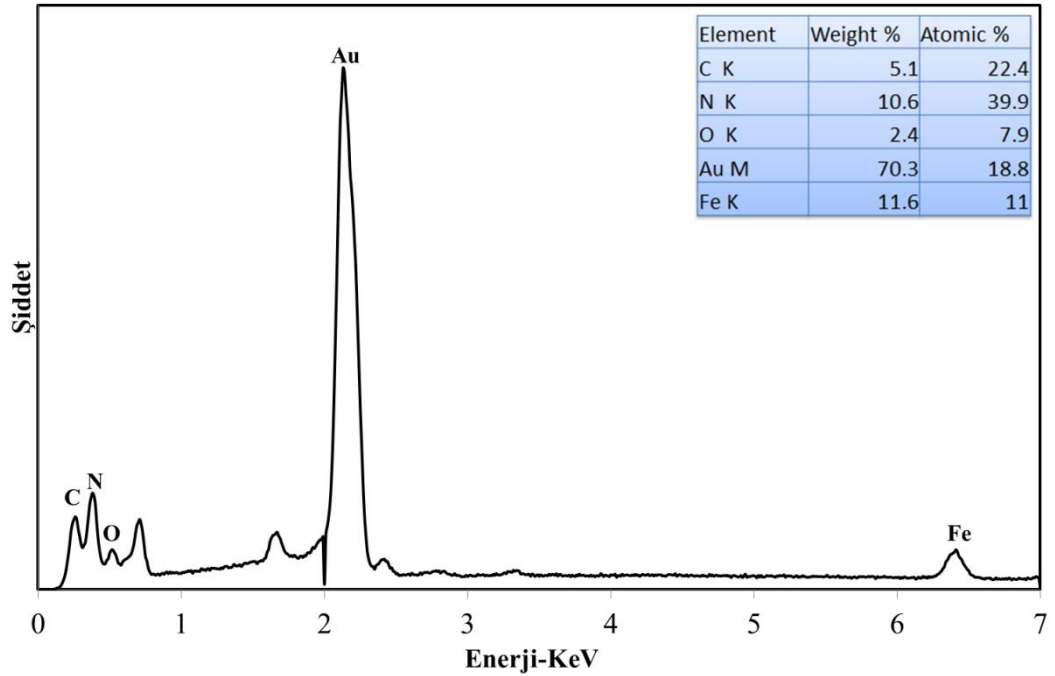


Şekil 4.19. ERGO-PM kompozitin XPS spektrumu

ERGO-PM kompozitinin yapısında bulunan tüm elementlerin literatürde belirtildiği bölgelerde pik verdikleri belirlenmiş ve Au yüzeyinde ERGO-PM kompozit sentezinin gerçekleşebileceği görülmüştür.

4.5.1.b. ERGO-PM kompozitinin EDS analizi

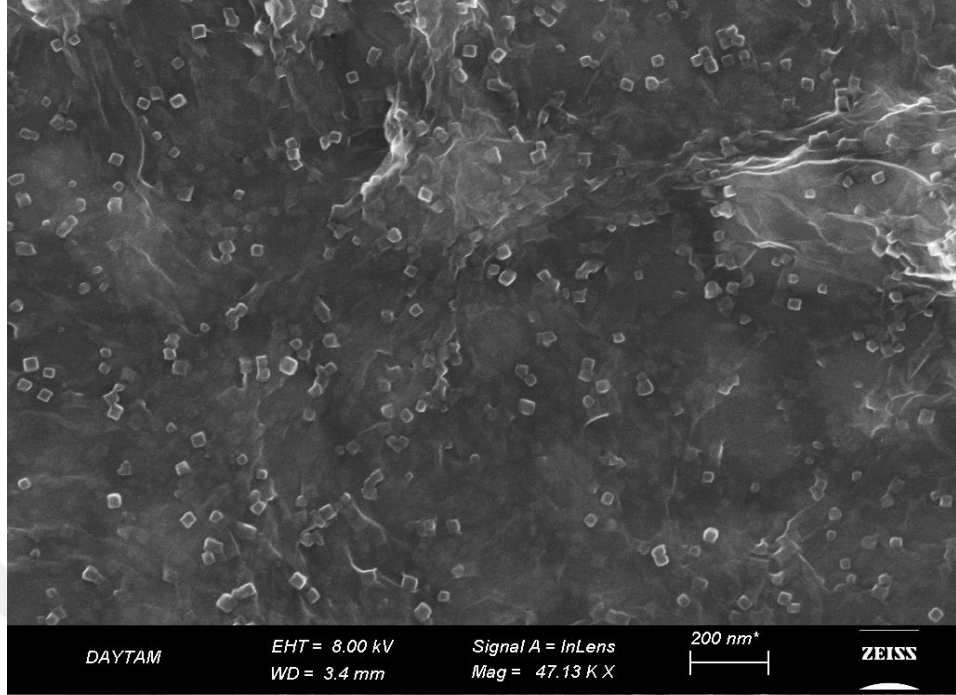
Au yüzeyine tabaka halinde biriktirilen ERGO-PM kompozitinin EDS spektrumlarını ve yapıda bulunan tüm elementlerin atomik ve ağırlık yüzdelerinin var olduğunu inceleyerek ERGO-PM sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.20). XPS spektrumuna benzer olarak GO yapısından gelen oksijen piki EDS spektrumunda da görülmüştür.



Şekil 4.20. ERGO-PM kompozitinin EDS spektrumu

4.5.1.c. ERGO-PM kompozitinin SEM analizi

SEM görüntüleme tekniği ile ERGO-PM yapısının yüzey morfoloji incelendi. Au yüzeyinde ERGO'in transparan halinde biriktirildiği gözlenirken onun üzerinde ise PM'in literatürde belirtildiği gibi nanoküp halinde büyüdüğü görülmektedir (Qian *et al.* 2013). Bu tez kapsamında Şekil 4.21'de görüldüğü gibi ERGO üzerine PM nanoküp halinde büyümesi gerçekleştirilerek ERGO-PM kompoziti sentezlenmiştir.



Şekil 4.21. PEDOT-ERGO kompozitine ait SEM görüntüsü

4.6. PEDOT-ERGO-PM kompozitinin elektrokimyasal olarak sentezi

PEDOT-ERGO-PM üçlü kompozitini sentezlemek için ilk olarak EDOT monomeri içeren elektrolitten +1.3 V sabit potansiyelin 30 sn uygulanması ile Au yüzeyinde PEDOT sentezlendi. Daha sonra hazırlanan PEDOT modifiye edilmiş elektrot 0,1 M KNO_3 ve GO süspansiyonundan oluşan çözeltiliye daldırılarak GO'in -1 V sabit potansiyelde 40 dk süre boyunca elektrokimyasal indirgemesi ile PEDOT yüzeyinde ERGO filminin oluşumu sağlandı. Son olarak sentezlenen PEDOT-ERGO elektrotu, 5mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 5mM FeCl_3 ve 0.1M KCl ile hazırlanan PM çözeltisi içerisinde +0.6 V sabit potansiyelde 2 dakika süreyle depozisyon işlemi yapılarak tabakalı üçlü kompozit yapının sentezi gerçekleştirildi.

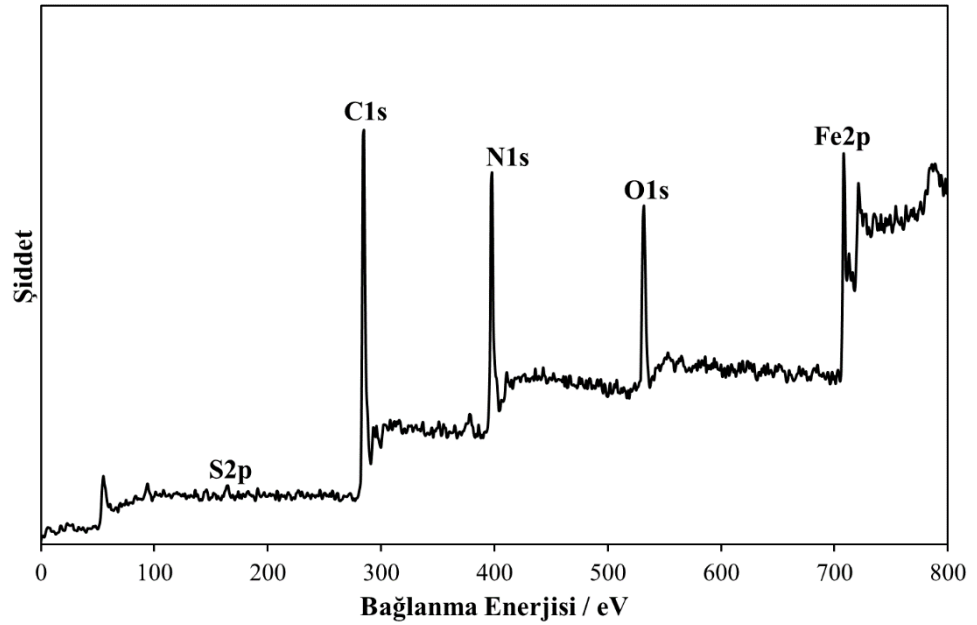
4.6.1. PEDOT-ERGO-PM kompozitinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu

PEDOT-ERGO-PM üçlü kompozitinin karakterizasyonunda dikkat edilmesi gereken spesifik elementlerin yapıda belirlenebilmesidir. PEDOT, ERGO ve PM yapılarının her

üçü için de C elementi ortaktır. Ancak PEDOT ile yapıya S, PM ile de yapıya Fe ve N elementleri dahil olmaktadır. Bu nedenle XPS ve EDS spektrumlarında bu element piklerine odaklanılmıştır.

4.6.1.a. PEDOT-ERGO-PM kompozitinin XPS analizi

Üçlü kompozit filmi tabakalı olarak elektrokimyasal yöntem ile sentezlenmiş ve XPS spektrumu Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Bu spektrumda üçlü kompozit yapıda bulunması tahmin edilen elementlerin tamamı görülmektedir.

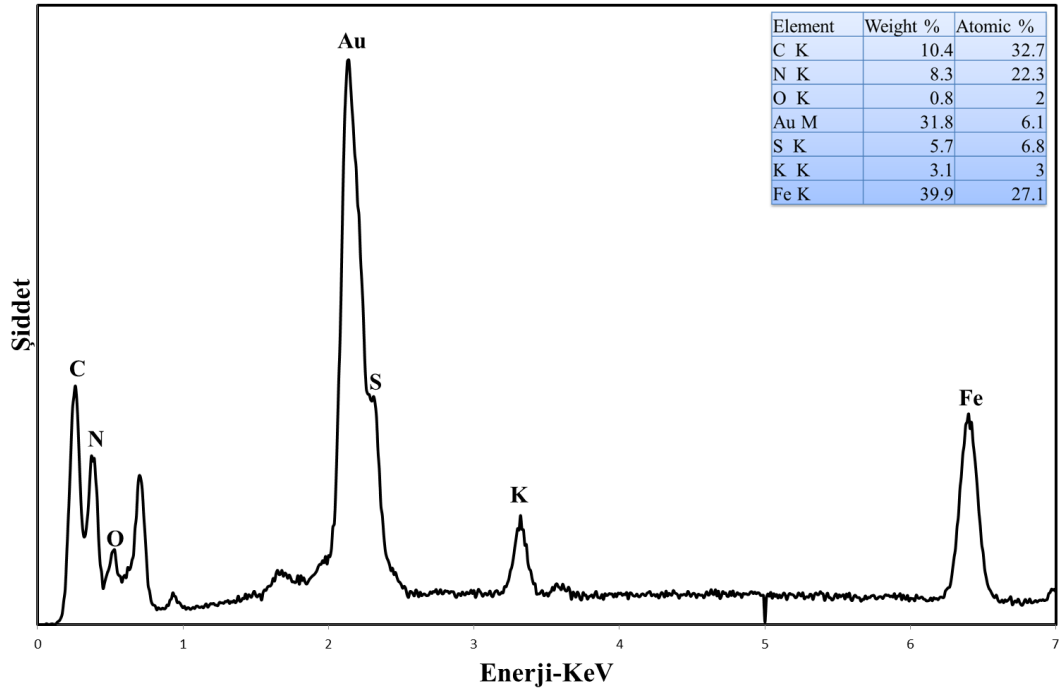


Şekil 4.22. PEDOT-ERGO-PM tabakalı üçlü kompozit yapısının XPS spektrumu

Şekil 4.22’de alınan spektrumda PEDOT yapısından kaynaklı S ve O elementlerinin yanı sıra PM yapısındaki $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ kompleksinden kaynaklı N, Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarına ait pikler de mevcuttur. Ayrıca bu spektrum, her bir malzemenin tek başına elektrot yüzeyinde biriktirildiğinde alınan XPS spektrumları ile uyum içerisindedir.

4.6.1.b. PEDOT-ERGO-PM kompozitinin EDS analizi

Üçlü kompozit yapı için alınan XPS spektrumuna benzer olarak EDS spektrumunda da spesifik piklere odaklanılmıştır (Şekil 4.23). Alınan EDS spektrumunda substrat olmasından dolayı Au'na ait pik ile çözeltilerden kaynaklanan K piki de tespit edilmiştir. K elementi hem PM çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan $K_3[Fe(CN)_6]$ ve KCl tuzlarından hem de GO'in KNO_3 içerisinde hazırlanmasından gelebilmektedir.

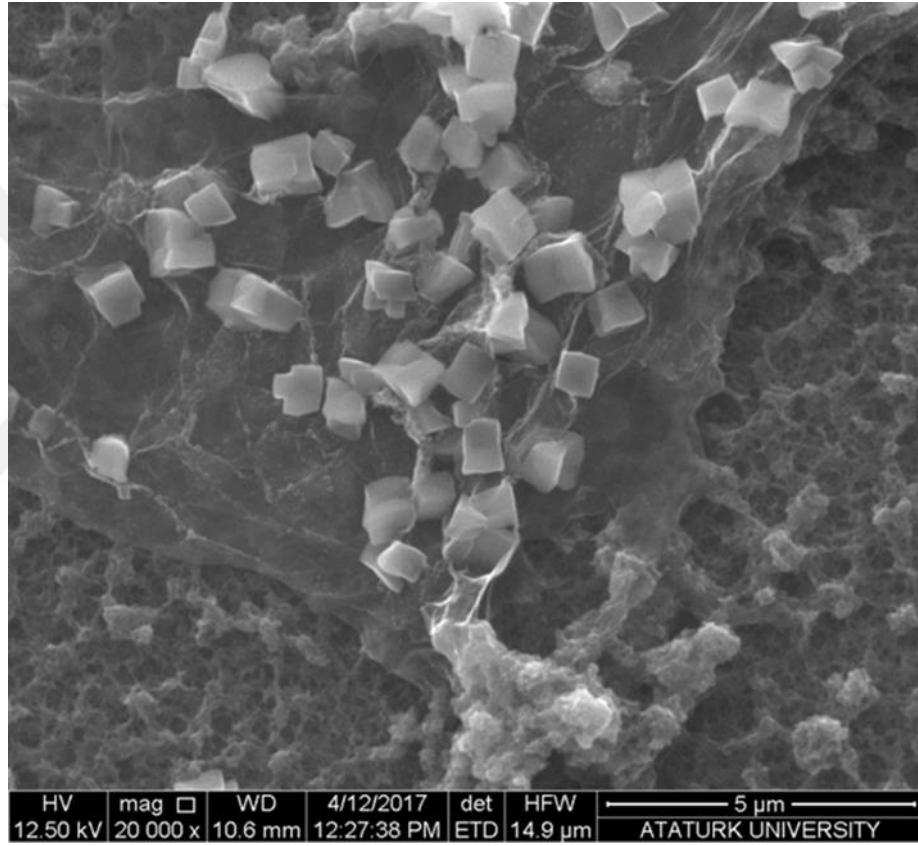


Şekil 4.23. PEDOT-ERGO-PM kompozitinin EDS spektrumu

4.6.1.c. PEDOT-ERGO-PM kompozitinin SEM analizi

Tabakalı kompozit yapının morfolojik karakterizasyonu SEM tekniği kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenmek istenen üçlü kompozit yapı tabakalı şekilde elektrot yüzeyinde depozit edildiği için her madde kendi yapısını göstermelidir. Şekil 4.24'de alınan SEM görüntüsünde en alt tabaka PEDOT yapısı olup porlu karnabahar şekilleri belli olmaktadır. İkinci tabaka olan ERGO yapısında ise PEDOT yüzeyi üzerine

homojen olarak kaplanmış ve kıvrım kısımları görülmüştür. En üst tabaka olan PM moleküllerinin ERGO tabakası üzerinde büyütüldüğünde nanoküp şeklinde büyüdüğü bilinmektedir. Yine üçlü kompozit yapının en üst tabakası olan PM moleküllerinin ERGO filmi üzerinde nanoküp şeklinde büyüme gösterdiği görülmüştür. Ayrıca ERGO filminin yüksek spesifik yüzey alanı ve buruşuk yapısı PM'nin bağlanabilmesini ve hareketsiz kalmasını kolaylaştırır.



Şekil 4.24. PEDOT-ERGO-PM tabakalı üçlü kompozitinin SEM görüntüsü

SEM görüntüsünde her malzemenin sıralı bir şekilde kendi yapısının açıkça görülmesi elektrokimyasal teknik ile PEDOT-ERGO-PM üçlü kompozitinin elektrot yüzeyinde kolaylıkla biriktirilebileceğini göstermektedir.

5. SONUÇ

Tez çalışmalarımızda Au substrat yüzeyinde PEDOT-ERGO-PM üçlü kompozit yapısının elektrokimyasal sentezi incelendi. Bu amaçla elektrot yüzeyine öncelikle sadece PEDOT, ERGO ve PM molekülleri depozit edildi. Her bir yapı XPS, EDS ve SEM teknikleri kullanılarak karakterize edildi. PEDOT'un elektrokimyasal polimerleşme sürecinde monomer malzemesinin tamamen okside olduğu +1.3 V sabit potansiyelde bütün monomer türlerinin polimerleşebilmesi için sabit potansiyel elektrolizi yapıldı. PEDOT filminin XPS ve EDS spektrumlarındaki karakterizasyonunda tiyofen molekülünden kaynaklı S elementinin tespit edilmesi substrat yüzeyinde depozisyonun olduğunu gösterdi. Elektropolimerizasyon ile elde edilen PEDOT'un elektrot yüzeyinde oldukça kararlı ve çözünmeyen bir polimer filmi oluşturduğu görüldü. Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen GO'in doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi ile ERGO filmi sentezlendi. GO süspansiyonunda yapılan voltametrik çalışmada elektrot yüzeyinde doğrudan GO türlerinin indirgenebilmesi için -1 V sabit potansiyelin uygun olduğu belirlendi. 5mM $K_3[Fe(CN)_6]$, 5mM $FeCl_3$ ve 0.1M KCl çözeltileri karıştırıldığında PM yapısının oluştuğu ve +0.6 V potansiyel değerinde de elektrot yüzeyinde PM filminin depozit olduğu görüldü. Au substrat yüzeyinde alınan PM filminin SEM görüntüsünde kabuk şeklinde yüzeyde depozit olduğu belirlendi. Ayrıca XPS spektrumu PM yapısındaki $[Fe(CN)_6]^{4-}$ kompleks yapısının oluşumunu doğruladı. PEDOT-ERGO ve ERGO-PM ikili kompozitleri de elektrokimyasal olarak başarılı bir şekilde sentezlendi. Her bir malzemenin depozisyon şartlarında bekletilerek tabakalı kompozit yapıların oluşması sağlandı. PEDOT-ERGO kompozitinin karakterizasyonunda hem XPS hem de EDS spektrumlarında C/O oranındaki artış yapıya ERGO'den dolayı karbonun dahil olduğunu gösterdi. ERGO-PM filminin karakterizasyonunda ise ilk tabaka olarak biriktirilen ERGO yapısında indirgenmeden kalan oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığından dolayı oksijen piki tespit edildi. Ayrıca morfolojik karakterizasyonunda çıplak Au yüzeyinde kabuk şeklinde büyüme gösteren PM filmi, ERGO yüzeyinde nanoküp şeklinde büyüme gösterdi. PEDOT-ERGO-PM üçlü kompoziti de tabakalı yöntem ile elektrokimyasal olarak sentezlendi. Kompozit malzemeler için alınan XPS ve EDS spektrumlarında

PEDOT, ERGO ve PM yapılarının bulunması elektrokimyasal yöntem ile kompozit malzemenin başarılı bir şekilde sentezlenebileceğini gösterdi.



KAYNAKLAR

- Ahmad, S., Deepa M., Singh S., 2007. Electrochemical Synthesis and Surface Characterization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Grown in an Ionic Liquid. *Langmuir* 2007, 23, 11430-11433.
- Alwarappan, S., Boyapalle, S., Kumar, A., Li, C. and Mohapatra, S., 2012. Comparative study of single-, few-, and multilayered graphene toward enzyme conjugation and electrochemical response. *J. Phys. Chem. C*, 116, 6556–6559.
- Basirun, W. J., Sookhakian M., Baradaran S., Mahmoudian M. R., Ebadi M., 2013. Solid-phase electrochemical reduction of graphene oxide films in alkaline solution. *Nanoscale Research Letters*, 8,397.
- Bikkarolla, S. K., Cumpson P., Josephc P., Papakonstantinou P., 2014. Oxygen reduction reaction by electrochemically reduced grapheme oxide. *Faraday Discuss.* 173, 415.
- Chen, L., Tang Y., Wang K., Liu C., Liu C., Luo S., 2011. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application. *Electrochemistry Communications.* 13,133–137.
- Chu, Chun-Yu., Tsai Jin-Ting., Sun Chia-Liang., 2012. Synthesis of PEDOT-modified graphene composite materials as flexible electrodes for energy storage and conversion applications. 37,13880-13886.
- Coakley, K. M. ve McGehee M. D., 2004. Conjugated Polymer Photovoltaic Cells. *Chem. Mater.* 16 (23): 4533–4542.
- Coşkun, K., 2009. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle İletken polimerlerin sentezi ve Membran Uygulamaları . Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Damlin, P., Kvarnstrom C., Ivaska A., 2004. Electrochemical synthesis and in situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in room temperature ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 570, 113–122.
- Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., Geiss, R.H., Gill, William D.J., Kwak, F., Logan, J.A., Rabolt J.F., Street G. B. 1997. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979;854 – 855.
- Dimitrakopoulos, C. ve Malenfant P., 2002. Organic Thin Film Transistors For Large Area Electronics. *Adv. Mater.*, 14 (2): 99.
- Dobbelin, M., Pozo-Gonzalo C., Marcilla R., Blanco R., Segura J. L., Pomposo J.A., Mecerreyes D., 2009. Electrochemical Synthesis of PEDOT Derivatives Bearing Imidazolium-Ionic Liquid Moieties. *Journal of Polymer Science*, 47, 3010–3021.
- Friend, R., Gymer R. ve Holmes A., 1999. Electroluminescence In Conjugated Polymers. *Nature*, 397 (6715): 121–128.
- Guo, H.L., Wang, X.F., Qian, O.Y., Wang, F.B. and Xia, X.H., 2009. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 3, 2653.
- Harimaa, Y., Setodoia S., Imaea I., Komaguchia K., Ooyamaa Y., Ohshitaa J., Mizotab H., Yanoc J., 2011. Electrochemical reduction of graphene oxide in organic solvents. *Electrochimica Acta.* 56, 5363–5368.
- Heeger, A. J. J. (2001). *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth*

- Generation of Polymeric Materials. *The Journal of Physical Chemistry*, 105, 8475.
- Hoppe, H. ve Sariciftci N. S., 2004. Organic Solar Cells: An Overview, *J. Mater. Res.*, 19 (7): 1924–1944.
- Hummers, W.S. and Offeman, R.E., 1958. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339.
- Jiang, F., Yao Z., Yue R., Du Y., Xu J., Yang P., Wang C., 2012. Electrochemical fabrication of long-term stable Pt-loaded PEDOT/graphene composites for ethanol electrooxidation. *international journal of hydrogen energy of hydrogen energy*, 37, 14085-14093.
- Jiang, Y., Zhang X., Shan C., Hua S., Zhang Q., Bai X., Dan L., Niu Li., 2011. Functionalization of graphene with electrodeposited Prussian blue towards amperometric sensing application. *Talanta*, 85, 76–81.
- Katz, H. E. ve Bao Z., 2000. The Physical Chemistry Of Organic Field-Effect Transistors. *J. Phys. Chem. B.*, 104 (4): 671–678. Horowitz G., 2004. Organic Thin Film Transistors: From Theory To Real Devices. *J. Mater. Res*, 19 (7): 1946–1962.
- Kobayashi, T., Watanabe, M., Togo, M., Sanui, K., Ogata, N., Ohtaki, Z. 1984. Ionic Conductivity of Polymer Complexes Formed by Poly(propiolactone) and Lithium Perchlorate. American Chemical Society, 0024-9297; 2217-2908.
- Lin, P., Chai F., Zhang R., Xu G., Fan X., Luo X., 2016. Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with gold nanoparticles, and its application to nitrite sensing. *Microchim Acta*. 183, 1235–1241.
- Liu, C., Wang K., Luo S., Tong Y., Chen L., 2011 Direct electrodeposition of reduced graphene oxide enabling the one-step synthesis of graphene-metal nano composite films. *Small*. 7, 1203.
- Lu, L., Zhang O., Xua J., Wena Y., Duana X., Yua H., Wua L., Niea T., 2013. A facile one-step redox route for the synthesis of graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposite and their applications in biosensing. *Sensors and Actuators*, 181, 567– 574.
- Manassen, J. and Wallach, J. 1965. Organic polymers. Correlation between their structure and catalytic activity in heterogeneous systems. I. Pyrolyzed Polyacrylonitrile Polycyanoacetylene. *J. Am. Chem. Soc.*, 87; 2671-2677.
- Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. and Tour, J.M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4 (8), 4806-4814.
- Martin., Wu Jinghang., Shaw C.M., King Zachary., Spanning S. A., Richardson-Burns S., 2010. The Morphology of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Journal Polymer Reviews*, 50, 340-384.
- Öztürk, Doğan, H., Ekinci, D. and Demir, Ü., 2013. Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. *Surface Science*, 611, 54-59.
- Plieth, W., 2008, *Electrochemistry for Materials Science*, 323-359.
- Qian, L., Zheng R., Zheng L., 2013. Fabrication of Prussian blue nanocubes through reducing a single-source precursor with graphene oxide and their electrocatalytic activity for H₂O₂. *J. Nanopart Res.*, 15, 1806.
- Rajendran, S., Rathish R. J., Prabha S. S., Anandan A., 2016. Green Electrochemistry-

- A Versatile Tool in Green Synthesis: an Overview, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 34(5), 321-342.
- Rao, C.N.R., Sood, A.K., Subrahmanyam, K.S. and Govindaraj, A., 2009. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, 7752-7777.
- Salazarar, P., Martina M., O'Neil R.D., Rochea R., Gonzalez-Moraa J.L., 2012. Surfactant-promoted Prussian Blue-modified carbon electrodes: Enhancement of electro-deposition step, stabilization, electrochemical properties and application to lactate microbiosensors for the neurosciences. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92,180– 189.
- Shirakawa, H., Louis, E.M., Macdiarmid, A.G., Chiang, C.K. Heeger, A.J. Synthesis of electrically Conducting organic polymers: Halogen derivates polyacetylene, $(\text{CH}_2)_x$. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 578-580.
- Singh, S., Jain D. V. S., Singla M. L., 2015. In-situ electrochemical synthesis of prussian blue composite with gold nanoparticles and its application in hydrogen peroxide biosensor. *Adv. Mater. Lett.*, 6(9), 760-767.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S., 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442 (20), 282-286.
- Tsai, T.-H., Lin K.-C., Chen S.-M., 2011. Electrochemical Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Gold Nanocomposite and Its Application for Hypochlorite Sensor, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 2672 – 2687.
- Winter, M., J. Brodd R., 2004. What are batteries, fuel cells, supercapacitors, *Chemical Reviews*, 104,4245-4269. Timpanaro, S.; Kemerink, M.; Touwslager, F. J.; Kok, M. M. D.; Schrader, S. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 394, 339–343.
- Xiao, Y., CuiX., Martin D.C., 2004. Electrochemical polymerization and properties of PEDOT/S-EDOT on neural microelectrode arrays. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 573, 43–48.
- Xu, J., Wang K., Zu Sheng-Zhen., Hang Bao-Hang., Z Wei., 2010. Hierarchical nanocomposites of Polyaniline Nanowire Arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage. *ACS Nano*. 4(9), 5019-5026
- Yamato, H., Ohwa M., Wernet W., 1995. Stability of polypyrrole and poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) for biosensor application, *J. Electroanal. Chem.*, 397,163–170.
- Yang, J., Gunasekaran S., 2013. Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitor. *Carbon* 51, 36-44.
- Zhong, X., Yuan R., Chai Ya-Qin., 2012. Synthesis of chitosan-Prussian blue-graphene composite nanosheets for electrochemical detection of glucose based on pseudobienzyme channeling. *Sensors and Actuators*, 162, 334– 340.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Sakarya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde 2009 yılında tamamladı. 2010 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden, 2014 yılında mezun oldu. 2015 yılında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nın Analitik Kimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisansa başladı.

