

**POLİ(METİLEN MAVİSİ)/GRAFEN
NANOKOMPOZİT İNCE FİLMLEİNİN
SENTEZİ VE ELEKTROKATALİTİK
UYGULAMALARI**

Elif ERÇARIKCI

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Ana Bilim Dalı

Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

2014

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİ(METİLEN MAVİSİ)/GRAFEN NANOKOMPOZİT İNCE
FİLMLEİNİN SENTEZİ VE ELEKTROKATALİTİK
UYGULAMALARI**

Elif ERÇARIKCI

KİMYA ANA BİLİM DALI

**ERZURUM
2014**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**POLİ (METİLEN MAVİSİ)/GRAFEN NANOKOMPOZİT İNCE FİLMLEİNİN
SENTEZİ VE ELEKTROKATALİTİK UYGULAMALARI**

Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU danışmanlığında, Elif ERÇARIKCI tarafından hazırlanan bu çalışma 10/01/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ümit DEMİR

İmza :

Üye : Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

İmza :

Üye : Doç. Dr. Harun MİNDİVAN

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 2011/377

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİ(METİLEN MAVİSİ)/GRAFEN NANOKOMPOZİT İNCE FİLMLERİNİN SENTEZİ VE ELEKTROKATALİTİK UYGULAMALARI

Elif ERÇARIKCI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

Tez kapsamında, poli(metilen mavisi)/grafen nanokompozit ince filmleri, kimyasal oksidasyon prosesi ve elektrokimyasal yaklaşım olmak üzere iki farklı metot kullanılarak sentezlenen grafenin varlığında, metilen mavisinin elektropolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Sentezlenen nanokompozit ince filmleri dönüşümlü voltametri, UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, X-ışınları kırınımı ve taramalı tünelleme mikroskopisi teknikleri ile karakterize edildi. Hazırlanan poli(metilen mavisi)/grafen nanokompozit ince filmlerinin elektrokatalitik özellikleri nitritin amperometrik tayini gerçekleştirilerek kıyaslandı. Optimize koşullarda, nitritin amperometrik tayininde, kimyasal olarak sentezlenen grafen ile hazırlanan nanokompozit ince filmlerinin duyarlılığının, elektrokimyasal olarak sentezlenmiş grafen ile hazırlanan nanokompozit filmlerinin duyarlılığına kıyasla daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında elektrokimyasal olarak hazırlanan grafenin daha stabil nanokompozit poli(metilen mavisi)/grafen ince filmlerini oluşturduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan nanokompozit elektrotlar düşük tayin limit değerleri, uygun doğrusal çalışma aralıkları ve çok yüksek duyarlılık göstermiştir.

2014, 86 sayfa

Anahtar Kelimeler: Grafen, metilen mavisi, elektropolimerizasyon, nanokompozit, nitrit, elektrokataliz.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF POLY(METHYLENE BLUE)/GRAPHENE NANOCOMPOSITE THIN FILMS AND THEIR ELECTROCATALYTICAL APPLICATIONS

Elif ERÇARIKCI

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

In this study, Poly(methylene blue)/graphene nanocomposite thin films were prepared by electropolymerization of methylene blue in the presence of graphene which have been synthesized by two different methods of a chemical oxidation process and an electrochemical approach. Synthesized nanocomposite thin films were characterized by using cyclic voltammetry, UV-vis. absorption spectroscopy, powder X-ray diffraction, and scanning tunneling microscopy techniques. Electrocatalytical properties of prepared poly(methylene blue)/graphene nanocomposite films were compared toward amperometric detection of nitrite. Under optimized conditions, sensitivity of nanocomposite thin films of chemically prepared graphene for amperometric detection of nitrite was better than that of electrochemically prepared graphene. Moreover, electrochemically prepared graphene composed more stable nanocomposite poly(methylene blue)/graphene thin films. The prepared nanocomposite electrodes demonstrated low detection limit values, acceptable linear ranges, and very high sensitivities.

2014, 86 pages

Keywords: Graphene, methylene blue, electropolymerization, nanocomposite, nitrite, electrocatalysis.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışması olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

Çalışmalarımın her safhasında her türlü desteği sağlayan çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

İlgi ve yardımlarından dolayı başta Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR olmak üzere, Analitik Kimya Anabilim dalındaki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma, çalışma esnasında desteklerini ve yardımlarını gördüğüm Sayın Arş. Gör. Kader DAĞCI'ya, Sayın Arş. Gör. Ezgi TOPÇU'ya, Sayın Ümit Çağrı ÜST'e, Kimya bölümündeki tüm hocalarım ve arkadaşlarıma ve her zaman yanımda olan Sayın Fatma Nesime GELEN'e teşekkür ederim.

Her zaman beni destekleyen, gösterdikleri maddi ve manevi özveri ve sevgiden dolayı sevgili anneme ve babama sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Elif ERÇARIKCI

Ocak, 2014

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. Karbon Yapılar | 1 |
| 1.2. Grafen | 4 |
| 1.2.1. Grafenin yapısı | 5 |
| 1.2.2. Grafenin özellikleri ve kullanım alanları..... | 6 |
| 1.2.3. Grafenin sentez yöntemleri | 7 |
| 1.2.3.a. Mekanik ayrıştırma | 8 |
| 1.2.3.b. Grafitin kimyasal oksidasyon ve redüksiyonu | 9 |
| 1.2.3.c. Kimyasal buhar depozisyonu..... | 9 |
| 1.2.3.d. Epitaksiyel büyüme | 9 |
| 1.2.3.e. Elektrokimyasal yöntem | 10 |
| 1.3. Nanokompozit Yapılar | 10 |
| 1.4. Metilen Mavisi | 13 |
| 1.5. Elektropolimerizasyon..... | 13 |
| 1.6. Elektrokatalitik Uygulamalar | 15 |
| 1.6.1. Nitrit ve önemi..... | 16 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ | 18 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM..... | 40 |
| 3.1. Materyaller | 40 |
| 3.1.1. Elektrokimyasal hücreler..... | 40 |
| 3.1.2. Elektrotlar | 41 |
| 3.1.2.a. Referans elektrotlar..... | 41 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1.2.b. Karşıt elektrotlar..... | 45 |
| 3.1.2.c. Çalışma elektrotları..... | 46 |
| 3.1.2.d. Au(111) substratın hazırlanışı | 47 |
| 3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit | 48 |
| 3.1.4. Kimyasallar ve deneysel prosedür..... | 48 |
| 3.1.4.a. Grafenin elektrokimyasal sentezi | 50 |
| 3.1.4.b. Grafenin kimyasal sentezi | 50 |
| 3.1.5. Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat)..... | 51 |
| 3.2. Yöntemler..... | 52 |
| 3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler..... | 52 |
| 3.2.1.a. Voltametri..... | 52 |
| 3.2.1.b. Potansiyel kontrollü elektroliz..... | 55 |
| 3.2.2. Moleküler absorpsiyon yöntemleri..... | 55 |
| 3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) absorpsiyon spektroskopisi | 55 |
| 3.2.3. Yüzey analiz yöntemleri..... | 58 |
| 3.2.4.a. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)..... | 58 |
| 3.2.4. Kristal yapı analiz yöntemleri | 61 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA..... | 64 |
| 4.1. Elektrokimya | 64 |
| 4.2. Optik İncelemeler | 67 |
| 4.3. Morfolojik İncelemeler..... | 69 |
| 4.4. Kristal Yapı İncelemeleri | 71 |
| 4.5. Nitritin Amperometrik Tayini | 73 |
| 5. SONUÇ | 80 |
| KAYNAKLAR | 81 |
| ÖZGEÇMİŞ | 87 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|--------------------|---|
| A | Absorbans |
| A | Çekirdekleşme oran sabiti |
| Å | Angstrom |
| B | Işığın numune içinde aldığı yol uzunluğu |
| C | İletkenin bileşimine bağlı bir sabit |
| C | Konsantrasyon |
| C _A | Analit konsantrasyonu |
| d | Tipin ucundaki en alt atom ile numunedeki en yüksek atom arasındaki uzaklık |
| D | Difüzyon katsayısı |
| e | Elektron yükü |
| E | Potansiyel |
| E _p | Pik potansiyeli |
| E _{1/2} | Yarı pik potansiyeli |
| E ⁰ | Standart elektrot potansiyeli |
| F | Faraday sabiti |
| H | Planck sabiti |
| I _t | Tünelleme akımı |
| i | Akım |
| i _p | Pik akımı |
| J | Akım yoğunluğu |
| k | Hız sabiti |
| n | Elektron sayısı |
| O _x | Yükseltgenme |
| P ₀ | Gelen ışığın şiddeti |
| P | Çıkan ışığın şiddeti |
| PMB _{ok} | Poli(MB) okside |
| PMB _{red} | Poli(MB) redükte |
| Red | İndirgenme |

| | |
|------------|------------------------------|
| s | Saniye |
| T | Geçirgenlik |
| t | Zaman |
| V | Potansiyel fark |
| v | Tarama hızı |
| ϵ | Molar absorbtivite katsayısı |
| λ | Dalga boyu |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1. Farklı karbon allotroplarının kristal yapıları | 1 |
| Şekil 1.2. Grafitik formların temeli | 4 |
| Şekil 1.3. Tek tabakalı grafen yapısı..... | 5 |
| Şekil 1.4. Grafitin yapıtaşısı olan grafen | 6 |
| Şekil 1.5. Grafen sentez yöntemleri | 8 |
| Şekil 1.6. Katkılama ve ayrışma işlemleri | 10 |
| Şekil 1.7. Grafen yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonu..... | 12 |
| Şekil 1.8. MB'nin kimyasal yapısı | 13 |
| Şekil 1.9. MB'nin elektropolimerizasyonu süresince oluşumu mümkün olan ürün yapıları..... | 15 |
| Şekil 1.10. Nitritin kimyasal yapısı | 17 |
| Şekil 2.1. Toz grafit (a), 1,4 (b), 1,6 (c), 1,8 (d) ve 2,0 V (e) katkılanma potansiyellerinde hazırlanmış toz grafene ait normalize edilmiş Raman spektrumları..... | 19 |
| Şekil 2.2. 0,1 mM MB içeren 0,1 M borat tamponunda (pH: 9,0), polikristal Au elektrotta MB'nin elektropolimerizasyonunun ardışık voltametrik akımları | 21 |
| Şekil 2.3. GO ve MB arasındaki etkileşimin gösterimi | 23 |
| Şekil 2.4. Suda, MB'nin (kesikli çizgi), rGO'nun (noktalı çizgi) ve MB/rGO nanoyapılarının (düz çizgi) UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu..... | 24 |
| Şekil 2.5. MB'nin (kesikli çizgi), rGO'nun (noktalı çizgi) ve MB/rGO nanoyapılarının (düz çizgi) FT-IR spektrumu..... | 25 |
| Şekil 2.6. Cam substratlarda (a) cam substratın, (b) grafen filminin, (c) MB'nin ve (d) grafen-MB filminin Raman spektrumları | 27 |
| Şekil 2.7. G-PEDOT nanokompozit filminin TEM görüntüsü | 29 |
| Şekil 2.8. Grafit (a), GO (b) ve grafen (c) X-ışını difraktogramları | 30 |
| Şekil 2.9. MB çözeltisinin GO ile etkileşiminden önceki (MB) ve sonraki (AT) fotoğrafları..... | 31 |

| | |
|---|----|
| Şekil 2.10. (a) 0,03 mg mL ⁻¹ GO (b) 2,5 µmol L ⁻¹ MB ve (c) MB-GO dispersiyon çözeltisinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları | 34 |
| Şekil 2.11. CILE (A), Poli(MB)/CILE (B), grafen/CILE (C) ve Poli(MB)-grafen/ CILE (D)'nin SEM görüntüleri | 35 |
| Şekil 2.12. MWCNTs (A) ve MWCNTs-poli(MB) (B) kompozit filmlerin SEM görüntüleri | 36 |
| Şekil 2.13. 1,1 V potansiyelde 0,1 mol/L fosfat tamponunda (pH: 3,0) nitritin başarılı eklenmesiyle poli(BCB)/CKE'de nitritin amperometrik cevabı..... | 37 |
| Şekil 2.14. Hidrojen fosfat-sitrik asit tamponunda (pH: 3,8) 2,0x10 ⁻³ M nitrit yokluğunda (a) ve varlığında (b) çıplak CKE'nin dönüşümlü voltamogramları. Ayrıca 2,0x10 ⁻³ M nitrit varlığında poli(MB)-modifiye CKE'nin dönüşümlü voltamogramı (c)..... | 38 |
| Şekil 3.1. (a) İki elektrotlu, (b) üç elektrotlu hücreler | 40 |
| Şekil 3.2. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım potansiyel diyagramları | 41 |
| Şekil 3.3. Standart hidrojen referans elektrot..... | 42 |
| Şekil 3.4. Doygun kalomel referans elektrot | 43 |
| Şekil 3.5. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot..... | 44 |
| Şekil 3.6. Platin tel karşıt elektrotlar..... | 45 |
| Şekil 3.7. Voltametri tekniğinde kullanılan bir çalışma elektrotu | 46 |
| Şekil 3.8. Au(111) kristal yapısına sahip substratın hazırlanışı..... | 47 |
| Şekil 3.9. Au(111) yüzeyine ait STM görüntüleri | 47 |
| Şekil 3.10. Deneysel işlem basamakları (a) MB+GO ya da (b) MB+grafen tabakaları/SDS..... | 49 |
| Şekil 3.11. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat..... | 51 |
| Şekil 3.12. Dönüşümlü voltametri tekniğinde çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel (a) ve bunun sonucunda oluşan akım-potansiyel eğrisi (voltamogram) (b) | 53 |
| Şekil 3.13. Radyasyonun absorpsiyonu, yansımaları ve saçılması..... | 56 |
| Şekil 3.14. Moleküler absorpsiyon cihazları için genel şema..... | 57 |
| Şekil 3.15. Tip metali ve numune yüzeyi arasındaki elektronların tünellenmesi | 59 |
| Şekil 3.16. Tungsten tipin SEM görüntüsü | 60 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.17. STM tekniğinin sabit akım ve sabit yükseklik modlarının şematik gösterimi..... | 61 |
| Şekil 3.18. Bir X-ışını tüpü | 62 |
| Şekil 3.19. Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı..... | 63 |
| Şekil 4.1 0,1 mM MB içeren 0,1 M borat tamponunda (pH: 9,0), polikristal Au elektrotta MB'nin (a), polimerizasyon ortamına 2,5 mM SDS (b), 20 µg/ml GT / 2,5 mM SDS (c) ve 20 µg/ml GO (d) katkılıandığında elektropolimerizasyonu için alınmış 15 voltamogram. Ekte: top şeklindeki Au yüzeyinin ve poli(MB), poly(MB)/SDS, poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO modifiye Au elektrotlarının dijital fotoğrafları | 65 |
| Şekil 4.2. 0,1 mM MB, 0,1 mM MB + 2,5 mM SDS, 0,1 mM MB + 20 µg/ml GT/ 2,5 mM SDS ve 0,1 mM MB + 20 µg/ml GO'nun UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları | 67 |
| Şekil 4.3. ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde GO, poli(MB), poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO ince filmlerinin UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları | 69 |
| Şekil 4.4. Au(111) yüzeyinin (a) ve poli(MB) (b), poli(MB)/SDS (c), poli(MB)/GT (d), poli(MB)/GO (e) ince filmlerinin Au(111) elektrot üzerinde alınmış STM görüntüleri..... | 70 |
| Şekil 4.5. Au(111) elektrotun ve GO ve poli(MB), poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO ince filmlerinin Au(111) elektrot üzerinde alınmış X-ışını difraktogramları..... | 72 |
| Şekil 4.6. $1,0 \times 10^{-3}$ M NaNO_2 ve 0,1 M PBS içeren (pH: 4,0) çözeltide, KGE ve poli(MB), poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO modifiye KGE elektrotların dönüşümlü voltamogramları | 74 |
| Şekil 4.7. Nitritin oksidasyonu için pik akım yoğunluğunda poli(MB)/GT (a) ve poli(MB)/GO (b)'nin film kalınlığının etkisi | 75 |
| Şekil 4.8. 10 ml 0,1 M PBS (pH: 4,0)'ye NaNO_2 'nin farklı konsantrasyonlarda eklenmesiyle poli(MB)/GT kaplı KGE'de 850 mV'ta (a) ve poli(MB)/GO kaplı KGE'de 840 mV'ta (b), elde edilen amperometrik cevaplar | 76 |
| Şekil 4.9. Poli(MB)/GT (a) ve poli(MB)/GO (b) kaplı KGE elektrotlar için Şekil 4.8'den türetilen kalibrasyon eğrileri | 77 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.10. Poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO kaplı KGE'nin elektrotların nitritin amperometrik deteksiyonu için tekrar kullanılabilirliklerinin zamanla değişimi | 78 |
|---|----|

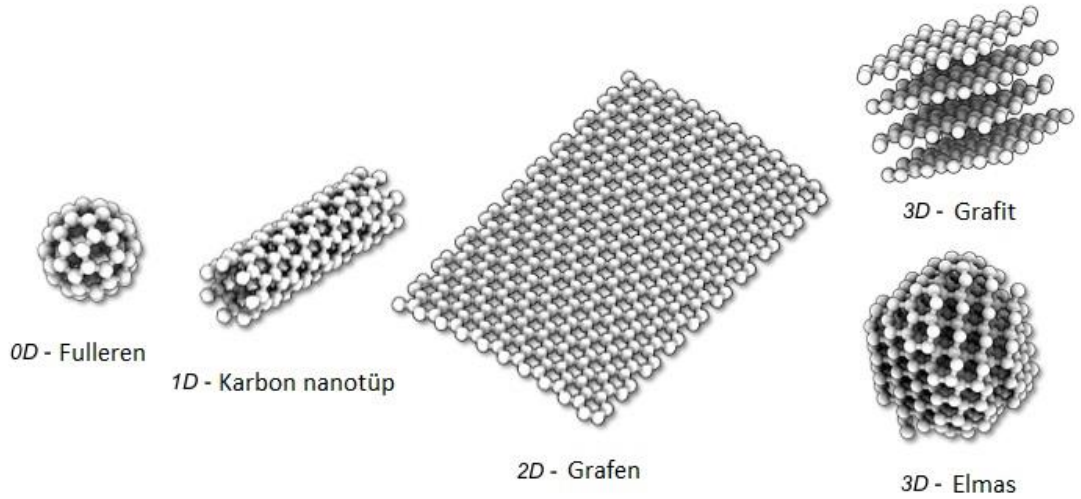
ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Çizelge 4.1. Nitritin amperometrik belirlenmesi için daha önce yayınlanan modifiye elektrotlar ile hazırlanan nanokompozit elektrotların kıyaslanması..... | 79 |
|---|----|

1. GİRİŞ

1.1. Karbon Yapılar

Karbonun allotropları doğada oldukça yaygın bulunmaktadır. Doğada en çok bulunan dördüncü element olan karbon, kömür gibi az değerli bir maddeden, en değerli maddelerden biri olan elmasa kadar çok farklı fiziksel özellikler sergileyen maddelerin temelini oluşturur. Bu farklı özellikler karbon atomlarının kendi aralarında bağlanma geometrisine bağlı olarak gelişmektedir. Karbon sp , sp^2 , sp^3 şeklinde bağlar yapar ve bu durum karbon yapılı malzemelerin boyutunu belirler. Karbonun allotropları arasında genel olarak grafit ve elmas gibi günlük hayattan çok iyi bilinen allotropların yanı sıra fulleren, karbonnanotüpler ve grafen gibi sentezlenmiş formları da mevcuttur. Bu karbon topluluğu fulleren ve nanoelmas gibi 0 boyutlu (0D); karbon nanotüpler gibi 1 boyutlu (1D); grafen gibi 2 boyutlu (2D); grafit ve elmas gibi 3 boyutlu (3D) karbon materyallerini içerir. 0D'den 3D'ye kadar allotropu olan karbon, bu özelliği ile bilinen elementler arasında tektir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Farklı karbon allotroplarının kristal yapıları

Karbon yapılar, nanoteknolojinin gelişmesiyle odak noktası olmuştur. Nanoyapılar, nanomakineler ve nanorobotlar gibi nanosistemlerin oluşturulması fikri karbon yapıların önemini daha da artırmıştır. Oluşturulan nanobileşenler, yüksek alan-hacim oranına ve kimyasal reaksiyon gerçekleştirmek için geniş yüzey alanına sahiptirler ve bu avantajlı özellikleriyle sensör gibi birçok uygulama alanı için çok uygundurlar.

Karbonun en ünlü allotropu olan elmas, her karbon atomu dört farklı karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu katı bir yapı oluşturur. Bu yapıyla elmas, bilinen en sert maddelerden biridir ve sertliğinden dolayı endüstriyel aletlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstride cam kesici, taş yontucu, delici ve perdahlayıcı aletlerde kullanılır. Elmas düşük elektrik iletkenliğine sahiptir aynı zamanda, yüksek termal iletkenliğe sahiptir.

Grafit, karbonun yaygın olarak bilinen allotroplarının en kararlı olanıdır. Grafit günlük hayatımızda yaygın olarak kullanılan kurşun kalemin içeriğini oluşturur. Saydam ve sert olan elmasın aksine grafit, ışığın geçmesine imkan vermeyen yumuşak bir maddedir. Elmas ısıyı iletir elektriği iletmezken grafit çok yüksek sıcaklıklara dayanabilir ve ısı yalıtkanı olarak kullanılır. Aynı zamanda elektriği çok iyi iletir. Bu özelliği ile pillerde, elektrotlarda kullanılmasının yanı sıra, ark lambalarında elektrot olarak kullanılır. Son zamanlarda, uzay kapsüllerinin ısı kalkanlarının yapımında da grafit kullanılmaktadır. Ayrıca grafit lastikte, otomobil balatalarında, kibritte ve motor yağlarında katkı malzemesi olarak da kullanılmaktadır.

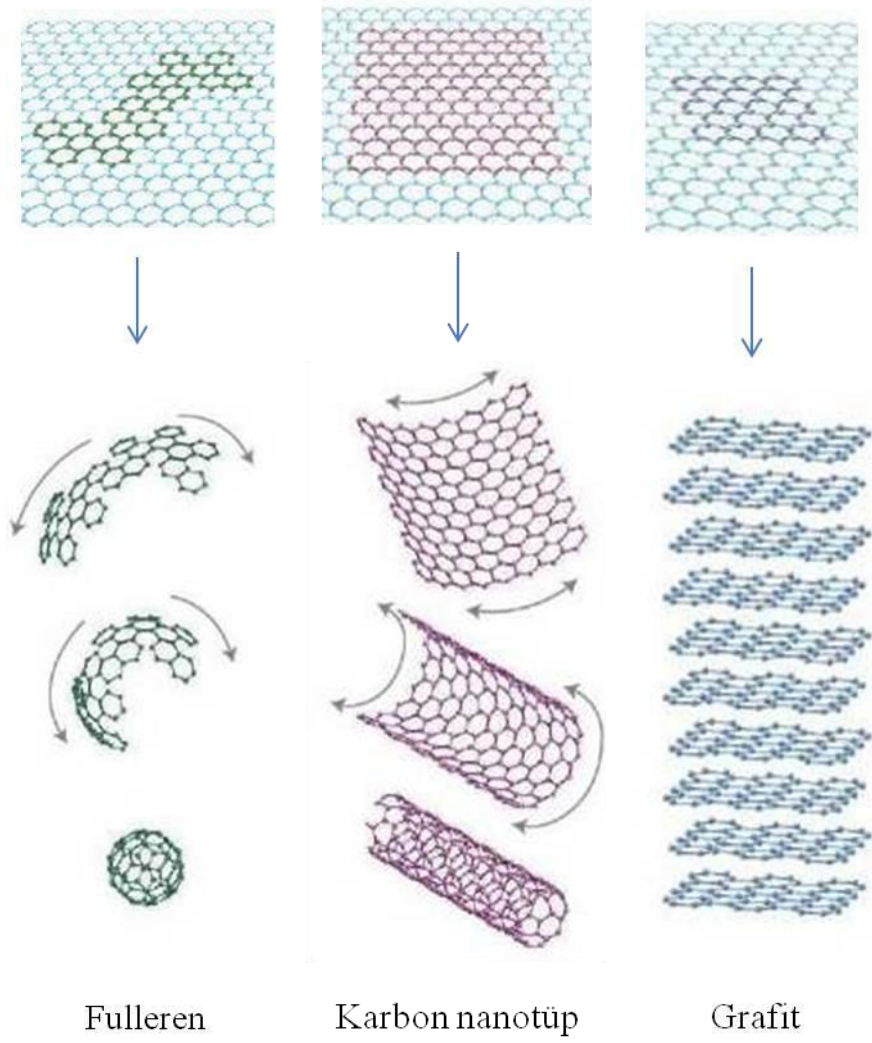
Grafitteki her karbon atomu sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. Grafit, balpeteği kristal yapısında kafesler oluşturarak pek çok tabakadan oluşan tabakalı bir yapıya sahiptir. Oluşan tabakaların her biri iki boyutludur ve bu şekilde meydana gelen tabakalar birbirine zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlıdır.

Başka bir karbon formu da son yıllarda keşfedilen, neredeyse tek boyutlu karbon formu olan karbon nanotüplerdir (Oberlin 1976). Karbon nanotüplerin yapısı, grafen tabakasının tüp şeklinde katlanmış yapılarından oluşur (Iijima 1991). Karbon nanotüpler

silindirik yapısıyla karbonun bir allotropu ve fulleren yapısal ailesinin üyelerindedir. Karbon nanotüpler, 1991 yılında keşfedildiğinden beri geniş yüzey alanı, olağanüstü optik ve elektriksel özelliklerine ek olarak, yüksek mekanik mukavemet, mükemmel kimyasal ve termal kararlılık gibi özelliklerinden dolayı çoğu alanda uygulama potansiyeline sahiptir. Tek duvarlı karbon nanotüplerin elektronik ve mekanik özellikleri grafenle benzerlikler göstermektedir.

Nanokarbon ailesinin yeni bir üyeside fullerenlerdir (Kroto *et al.* 1985). Fullerenler ilk olarak 1985 yılında Rice Üniversitesindeki araştırmacılar tarafından keşfedilmiş ve bununla birlikte yeni bir dönem başlamıştır. Fullerenlerin yapıları ve özellikleri nanomalzemeler alanında dev bir araştırma konusudur. Yapıları sadece karbon atomlarının oluşturduğu kapalı bir küre şeklindedir ve bir nanometre çapındadırlar. Bir nanometrenin, bir milimetrenin milyonda biri olduğu düşünülürse, bu bir insan tırnağının her saniyede uzadığı miktar kadardır. Bu özel yapı onlara üstün fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırmıştır. Bu özelliklerinden dolayı süperiletkenler, sensörler, optik ve elektronik cihazlar, polimerler ve biyolojik uygulamalar için geniş bir uygulama potansiyeline sahiptirler. Fullerenlerin boş küre, elips ve tüp gibi farklı formları bulunmaktadır. Fullerenler 1996 yılında Kimya alanında Nobel Ödülü ile ödüllendirilmiştir (Kroto *et al.* 1985).

İlk olarak 2004 yılında Novoselov *et al.* (2004) tarafından izole edilen grafen; karbon nanotüpler, grafit ve fulleren gibi bazı karbon allotroplarının temelini oluşturmaktadır. Şekil 1.2'de fulleren, karbon nanotüp ve grafit gibi grafitik formlar gösterilmiştir. Pek çok yeniliğe kapı açması beklenen grafende karbon atomlarının diziliminin düzlemsel, hekzagonal yapıda olması; grafit, karbon nanotüpler ve fullerenler için yapılan tüm hesaplamalarda başlangıç noktası olmuştur (Katsnelson 2007).

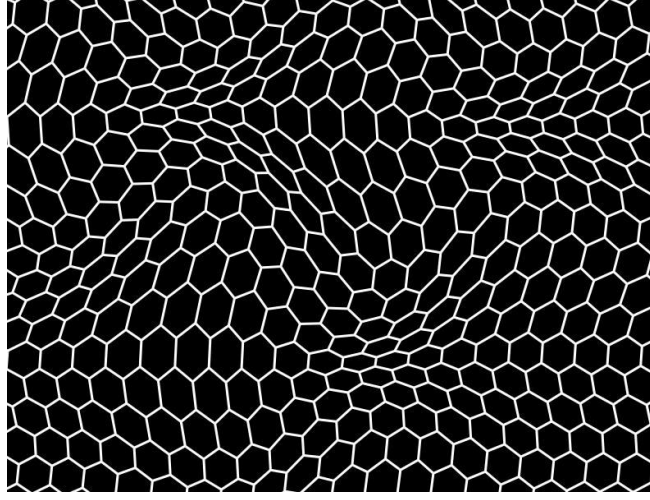


Şekil 1.2. Grafitik formların temeli

1.2. Grafen

1564'te kurşun kalemin icat edilmesiyle hayatımızda geniş bir yer kaplayan grafit kullanılarak yüzyıllar öncesinde grafen tabakaları farkında olmadan üretilebiliyordu ancak, grafenin ilk olarak izole edilmesi o tarihten itibaren yaklaşık 440 yıl sonra gerçekleşmiştir. Her ne kadar grafenin sentezlenebilmesi oldukça geç olsa da grafenin elektronik özelliklerinin araştırılmaya başlanması 1946 yılına kadar uzanmaktadır. İlk grafen çalışmalarından birini P. R. Wallace yapmıştır. Wallace (1947) "tek katmanlı yapı" dediği grafen çalışmasında grafenin enerji-bant yapısını incelemiştir. Bu çalışmasıyla üç boyutlu olan grafitin elektronik özelliklerini anlamaya çalışmıştır.

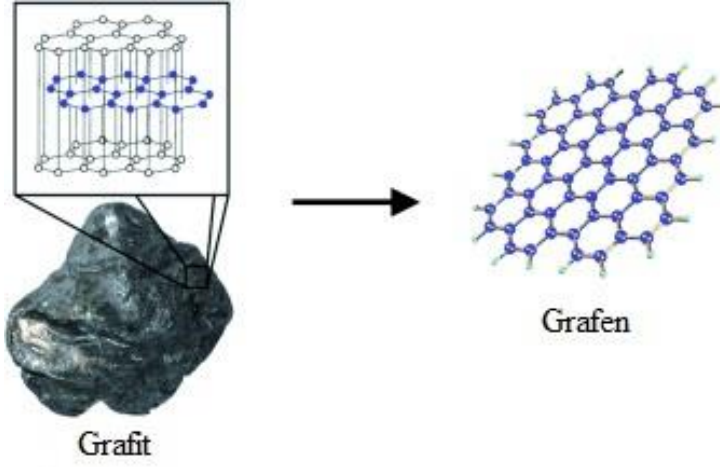
Grafen ilk olarak grafit kristallerini tanımlamak için kullanılan teorik bir yapı bloğu gibi düşünülmüş ve daha sonra onun mükemmel elektronik özellikleri araştırılmaya başlamıştır. Tek tabaka karbon tabakaları anlamına gelen grafen terimi, karbonun bu iki boyutlu atomik yapısına 1960'da Hanns-Peter Boehm tarafından verilmiştir. Grafenin yapısı Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Tek tabakalı grafen yapısı

1.2.1. Grafenin yapısı

Grafen, doğada bilinen en yumuşak elementlerden biri olan grafitin yapıtaşdır (Şekil 1.4). Grafitte, karbon atomları üst üste yığılmış levhalar halindedir. Ancak eski zamanlardan beri bilinen grafitin aksine, karbonun bir allotropu olan grafenin yapısı bir bal peteği kristal yapısında yoğun bir şekilde paketlenmiş sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının tek atom kalınlığındaki tabakalarından oluşur (Alanyalıoğlu *et al.* 2012). Bu iki boyutlu, tek atom kalınlığındaki grafen tabakası, bir başka grafen tabakasına Van der Waals kuvveti ile bağlanmıştır. Grafen bu yapısıyla karbon materyallerinin etkileyici yeni bir üyesi olmuştur. Grafen hakkında sahip olunan bilgiler son zamanlarda elde edilmiş ve çok fazla ilgiyi üzerine çekmiştir.



Şekil 1.4. Grafitin yapıtaşı olan grafen

Farklı araştırma grupları grafenin kalınlığını 0,35 nm den 1,00 nm ye kadar farklı şekilde ölçmüşlerdir. Novoselov *et al.* (2004) grafen tabakasının kalınlığını 1,00 ila 1,60 nm arası olarak belirlemiştir. Bazı kaynaklarda ise tek tabaka grafenin film kalınlığı AFM kullanarak 0,33 nm olarak ölçmüştür ve bu kalınlık insan saçınınkinden bir milyon kez daha incedir. Böyle bir inceliğe sahip olan bu muhteşem materyalin gücü, en güçlü materyal olarak test edilmiş ve gücünün çelikten iki yüz kat daha fazla olduğu belirtilmiştir.

1.2.2. Grafenin özellikleri ve kullanım alanları

1980'lere kadar karbon ailesi grafit ve elmas materyalleriyle sınırlıydı. Bu durum fullerenler, karbon nanotüpler ve grafen gibi karbon allotroplarının keşfi ile tamamen değişmiştir. Bu karbon materyaller arasında grafenin üretim maliyeti diğer karbon temelli materyallere kıyasla çok düşüktür.

Grafenin keşfi fizik, kimya, biyoteknoloji alanlarında ve materyal bilimindeki araştırmalara yeni bir boyut eklemiştir. En ince materyal olarak bilinen grafen, yüksek yük taşıma mobilitesi, yüksek mekanik mukavemet, mükemmel termal iletkenlik, büyük ve spesifik yüzey alanı, kimyasal kararlılık, üstün elektriksel ve optiksel özellikler gibi ilgi çekici özellikler gösterir. Bu eşsiz özellikleriyle mükemmel bir destekleyici

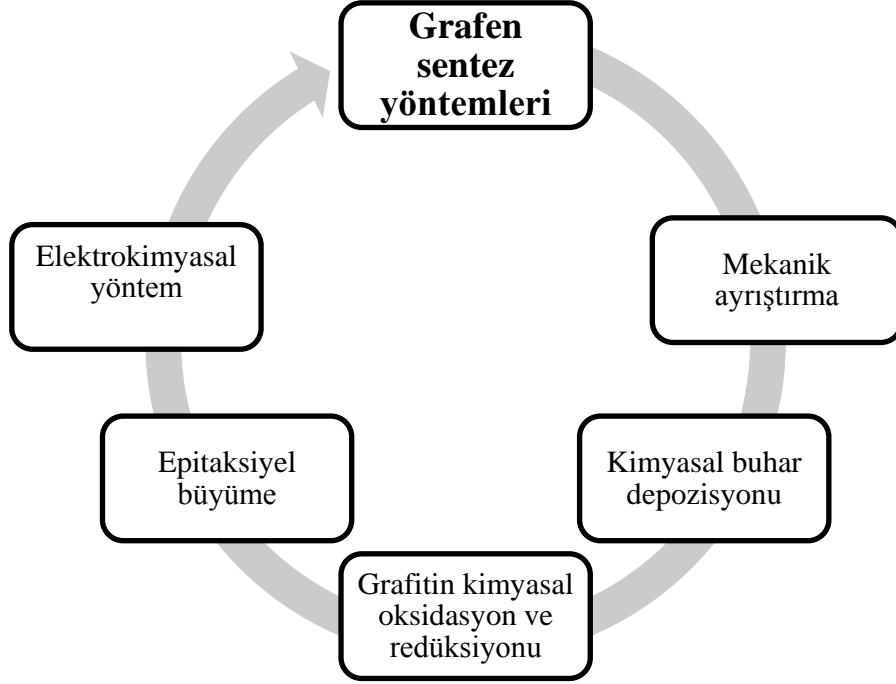
materyal olarak düşünölmekte ve hem akademik, hem de endüstriyel alanda büyük ilgi çekmektedir.

Grafen eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri ile nanokompozit sentezi, mikroelektriksel cihazların üretimi, lityum iyon pilleri, güneş pilleri, transistörler, kataliz gibi uygulamaların yanı sıra, biyosensörler ve biyoelektronikler gibi popüler uygulamalarda da kullanımıyla keşfedildiğinden beri dikkatleri üzerine toplamıştır. Grafenin yakın gelecekte biyoelektronik cihazların ve nano elektroniklerin üretiminde önemli bir rol oynayacağı beklenilmektedir. Grafenin, aynı zamanda mükemmel elektriksel iletkenliğinden dolayı elektronik ve elektriksel cihazlarda metal iletkenlerin yerini alabileceği düşünölmektedir. Bu mükemmel özellikler onun tek tabakasıyla özdeşleşmiştir. Grafenin elektriksel özellikleri tabakaların sayısı ve bitişik tabakalardaki atomların yakınlık pozisyonuyla değişiklik göstermektedir.

Elektronik kağıt ve bükülebilir iletişim cihazları gibi hızlı, esnek ve sağlam tüketici elektroniği ürünleri ve enerji verimliliği yüksek uçaklar gibi hayal gücünün el verdiği birçok uygulama grafenin ümit vaat ettiği alanlardan bazılarıdır. Ayrıca grafenin gelecekte yeni bilgisayar paradigmasını ve yapay retina gibi çığır açan tıbbi uygulamaları doğurması da beklenmektedir.

1.2.3. Grafenin sentez yöntemleri

Tek tabaka grafitin sentezi 1975'te denenmiştir. Uzun bir aradan sonra, 1999'da grafen üretimi için çalışmaların denendiği rapor edilmiştir. Ancak grafenin sentezlenmesi için bunun üzerinden beş yıl daha geçmesi gerekiyordu. Grafen sentezi için değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlere 2004 yılında keşfedilen mekanik ayrıştırma yöntemi önderlik etmiştir. Bu önderlik ışığında akademik alanda grafen sentezi geliştirilmiş olsa da, grafenin endüstriyel üretimi için çalışmalar devam etmektedir. Şekil 1.5'te grafen sentez yöntemleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Grafen sentez yöntemleri

1.2.3.a. Mekanik ayrıştırma

Grafen, ilk olarak 2004 yılında HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)'nin mekanik exfoliation (ayırışma) ile izole edilmiştir. Bu çalışmalarıyla 2010 Fizik Nobel Ödülü'ne layık görülmüşlerdir (Novoselov *et al.* 2004). Novoselov *et al.* (2004) yapıştırıcı bantı HOPG üzerine yapıştırıp çekerek ve banta aktarılan grafitte tekrar başka bant yapıştırmak ve bu işi sürekli yapmak kaydıyla grafeni izole etmişlerdir. Mekanik ayrıştırma yönteminde ayrıştırma yoluyla grafenin tekrarlanabilir sentezi ilk olarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra yapılan teknikler dünyanın hemen hemen her yerinde ki bilim adamlarına grafen tabakalarını izole etme imkanı sunmuştur. Bu sentezler sonucunda elde edilen grafenin, günümüz teknolojisinin sunduğu avantajları daha da geliştirerek teknolojinin yakın gelecekteki seyrini değiştireceği öngörülmektedir.

1.2.3.b. Grafitin kimyasal oksidasyon ve redüksiyonu

1957'de H_2SO_4 , $NaNO_3$ ve $KMnO_4$ karışımını kullanarak hızlı ve etkili bir proses olan Hummers metodunu geliştirmiştir. Hummers metoduna dayanan bu yöntemde kimyasal olarak grafit, grafit oksite yükseltgenir ve grafen, grafit oksitin hidrazin gibi güçlü bir indirgeyici ile redüksiyonu sonucu elde edilebilir. Temel olarak, grafitte $K_2S_2O_8$ ve P_2O_5 içeren konsantre H_2SO_4 çözeltisi eklenir. Belirli bir sıcaklıkta belirli bir süre bekletildikten sonra yıkama ve filtreleme işlemleri uygulanır. Elde edilen ürün kurutulur ve sıcaklık kontrolü altında H_2SO_4 ve $KMnO_4$ eklenir ardından saf su ve H_2O_2 eklenir ve daha sonra oluşan metal iyonlarını uzaklaştırmak için HCl eklendikten sonra sarı-kahverengi grafen oksit (GO) çözeltisi elde edilir (Hummers and Offeman 1958).

1.2.3.c. Kimyasal buhar depozisyonu

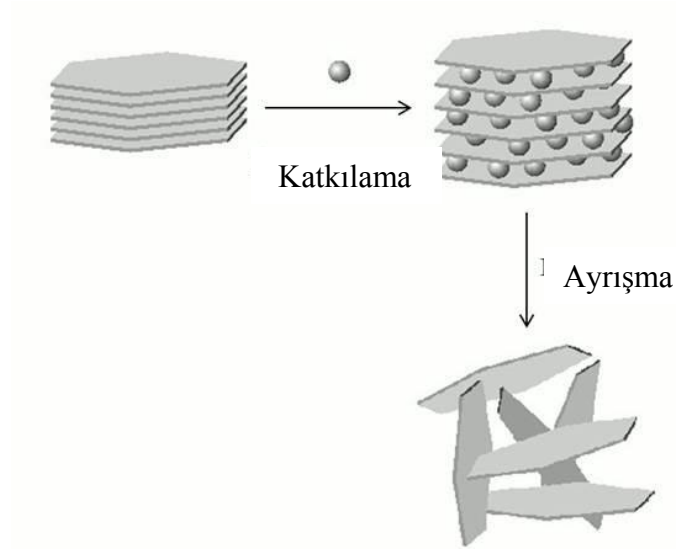
Bu yöntemde, substrat olarak silisyum ve bakır gibi bazı diğer metal tabakalar kullanılır. Temel olarak, belirli bir sıcaklıkta tavlama yapılmasının ardından, substratın bulunduğu ortamdan metan ve hidrojen gazları geçirilerek hidrojenin katalizlemesiyle metandan gelen karbon atomlarının metal yüzeyi ile reaksiyonu sağlanır ve bu şekilde grafen sentezi sağlanır. Bu işlemler sonucunda grafen sentezi gerçekleştirilmiş olur. Bu metot ile yüksek kalitede ve büyük miktarlarda grafen üretmek mümkündür (Obraztsov *et al.* 2007).

1.2.3.d. Epitaksiyel büyüme

Grafen senteziyle ilgili yöntemlerden birisinin de tek kristal SiC'ün grafitlenmesi ve metal substratlar üzerinde büyütülmesi olduğu bildirilmiştir (Li *et al.* 2009). Yüksek kalitede tek tabaka grafen üretmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak epitaksiyel grafen, SiC tek kristal yüzeylerden Si'un desorpsiyonu ve Ru, Ni ve Cu gibi bazı geçiş metalleri üzerinde karbonun bir yüzey çökmesi ile sentezlenmektedir.

1.2.3.e. Elektrokimyasal yöntem

Grafen sentezi için elektrokimyasal yöntemler en umut verici yöntemlerdendir. Sentez sırasında herhangi bir toksik çözücü kullanılmadığından çevre dostu ayrıca, düşük maliyetli yöntemlerdir. Günümüzde uygulanan elektrokimyasal sentez yöntemlerinden birincisi; iki elektrotlu hücrede grafitin anot olarak kullanılarak, grafiti yükseltgenmesi ve ayrışması ile GO eldesidir (Luo *et al.* 2008). Bir diğer yöntem temel olarak iki basamak üzerinden gerçekleşir. Bunlar elektrokimyasal olarak katılama ve ayrışma işlemleridir (Alanyalıoğlu *et al.* 2012). Katılama işlemi uygulanmış katıya ayrışma işlemi uygulanır ve katmanlarının arasına moleküller girmiş olan katının katmanlarının dökülmesi gerçekleştirilebilir. Bu işlemler Şekil 1.6'da temsili olarak gösterilmiştir. Bu yöntem, bu prensip ışığında temel materyal olarak grafit kullanılarak gerçekleştirilir ve kısa sürede, geniş ölçekte ve yüksek kalitede grafen hazırlamak için diğer yöntemlere göre daha etkili olabilir.



Şekil 1.6. Katılama ve ayrışma işlemleri

1.3. Nanokompozit Yapılar

Nanokompozit yapılar, birbirinden farklı özelliklere sahip olan, nanometre boyutundaki en az iki farklı maddenin bir araya getirilmesi sonucu oluşan ve kendisini oluşturan

maddelerden daha üstün özellikler sergileyen yapılardır. Biyomoleküller, metal nanopartiküller ya da polimerik modifikasyon ile bir kovalent ya da non-kovalent etkileşim yoluyla yeni özelliklere sahip olan grafenin, fonksiyonel nanoyapılarının araştırılmasına ve genişleyen grafen uygulamalarına karşı ilgi bir çığ gibi büyümektedir. Bu ilgiler doğrultusunda, pratik uygulamalar için çok ilgi çekici olan mükemmel fonksiyonlara sahip, yeni birçok nanoyapıların üretilmesi amaçlanmıştır. Örneğin DNA, enzimler ve proteinler gibi biyomoleküllerin non-kovalent adsorpsiyonu, biyosensörler ve biyoelektronikler gibi biyoelektronik nanocihazlara etkili bir yol sunmaktadır. Yakın gelecekte arabaların, uyduların ve uçakların grafen temelli yeni nanokompozit malzemelerden imal edilebileceği öngörülmektedir.

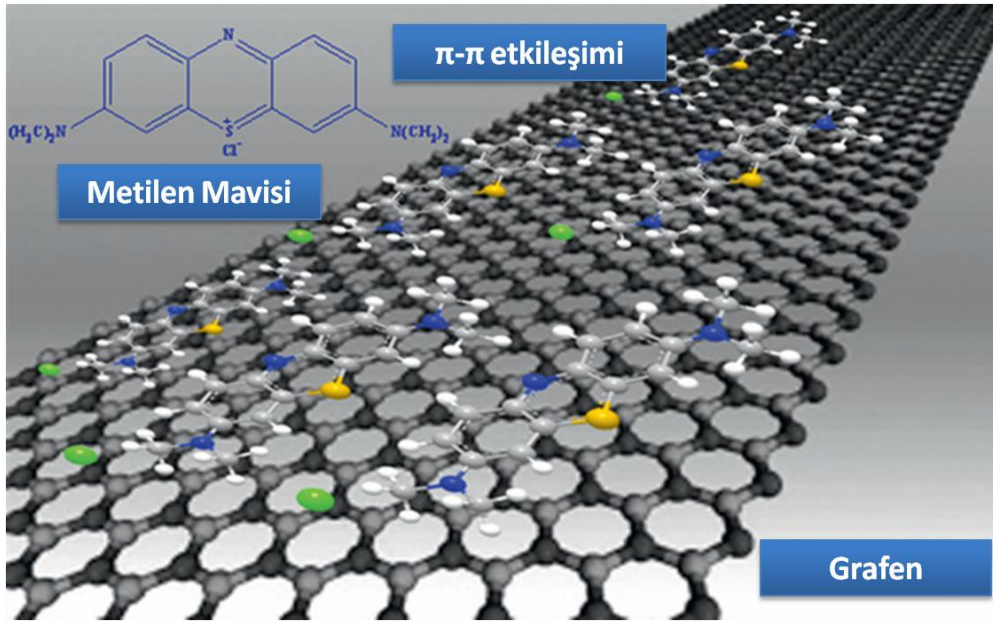
Fonksiyonel grafen için hazırlama metotlarının gelişimi özellikle grafen uygulamalarının artan potansiyelinden dolayı en önemli konulardan biri olmuştur. Grafen tabakalarının fonksiyonelleştirilmesi ve dispersiyonu onların uygulamalarında çok önemlidir. Grafenin güçlü agregasyon ve zayıf çözünürlük özelliklerinden dolayı suda ve organik çözücülerde kolay bir şekilde disperse olmadığı bilinmektedir. Suda hidrofobik grafenin agregasyonu, grafen tabakalarına polimerler ya da diğer küçük moleküllerin bağlanmasıyla azaltılabilir. Aynı zamanda grafene fonksiyonel grubun bağlanması organik polimerdekine ek olarak hidrofilik ya da hidrofobik kısımdaki dispersiyona yardım eder. Böylece grafenin yüzeyinde, negatif yüklü karboksilik ya da sülfonik gruplarının elektrostatik itme gücü kullanılarak suda grafen tabakalarını disperse etmek için ve grafen-aromatik bileşikler arasında non-kovalent etkileşim kullanılarak elektrokimyasal olarak fonksiyonel grafen nanoyapılarının sentezi için bir çok çalışma gerçekleştirilmektedir. Özellikle grafenin yüzey modifikasyonu için bilim dünyasında farklı araştırma kollarına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır.

Grafen temelli polimer nanokompozitler geliştirilmiş mekanik, termal ve elektriksel özellikler gösterirler. Süperkapasitör cihazları, ilaç iletim sistemleri, güneş pilleri, transistör cihazları ve biyosensörler gibi polimer nanokompozitlerin uygulama alanlarında grafenin üstün özelliklerinden faydalanmak amacıyla grafen/polimer nanokompozit yapıları ve bu yapıların üretimi çoğu araştırmacının odak noktası

olmuştur. Grafen, polimerin tek başına gösterdiği özellikleri daha da üstün kılmaktadır. Grafenin üstün özellikleriyle polimerlerin kendilerine has özellikleri grafen/polimer nanokompozit yapılarda yansıtılmaktadır.

Grafenin eşsiz özellikleri, aromatik birleşikler gibi bazı organik bileşiklerle etkileşimine olanak sağlar. Bu etkileşim π - π elektronik ve hidrofobik etkileşimler yoluyla kolay bir şekilde gerçekleşir ve böylece yeni nano yapılar oluşturulabilmektedir.

Grafen üzerine Metilen mavisi (MB) molekülünün iyi bir şekilde adsorbe olduğu ve grafenin düzlemsel yapısının MB polimeri (poli(MB)) için uygun zemin oluşturduğu belirlenmiştir. Bu adsorpsiyonun Şekil 1.7’de görüldüğü gibi π - π elektronik etkileşim yoluyla, non-kovalent bir şekilde meydana geldiği belirtilmiştir (Zhang *et al.* 2012).

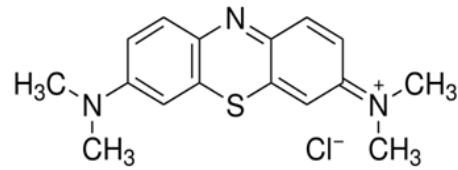


Şekil 1.7. Grafen yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonu

1.4. Metilen Mavisi

Kimyasal yapısı Şekil 1.8’de gösterilen MB molekülü fenotiyazin boyar maddelerinin bir üyesidir ve bir heterosiklik aromatik boyar maddedir. MB, 663 nm dalga boyunda maksimum absorbans gösterir. Elektroaktif olan bu boyar madde geniş ölçüde kimya, biyoloji, tıp ve endüstrinin farklı alanlarında kullanılmaktadır.

MB’nin, elektrokimyasal polimerizasyonu ile hazırlanan polimerik ince filmlerin elektrokatalitik uygulamalar, güneş pilleri ve biyosensörler gibi elektrokimyasal çalışmalarda kullanıldığı bilinmektedir. MB, bir redoks indikatörü ve fotovoltajik hücrelerde bir fotosensitizer olarak kullanılabilir. MB’nin katılar üzerine güçlü bir şekilde adsorbe olduğu bilinmektedir. Ayrıca MB, iyi bir arabolucudur. Bu özelliği ile elektrokatalitik uygulamalarda büyük bir avantaja sahiptir.



Şekil 1.8. MB’nin kimyasal yapısı

Grafen temelli polimer nanokompozitlerin özellikle elektrokatalitik uygulamalarda etkili olduğu bilinmektedir. Bu gibi nanokompozit materyallerin hazırlanması ve kullanımını günümüzde birçok bilim adamı tarafından araştırılmaktadır.

1.5. Elektropolimerizasyon

Elektropolimerizasyon, oligomer veya polimer ince film eldesinde kullanılan ve günümüzde geniş bir uygulama alanına sahip olan bir tekniktir. Çünkü bu teknik; hızlıdır, basittir, yüksek duyarlılığa sahiptir, ekonomiktir, uygulaması kolaydır ve film kalınlığı kolay bir şekilde kontrol edilebilir (Alanyalıoğlu *et al.* 2009). Modifiye elektrotların gelişiminde elektropolimerizasyon önemli bir yere sahiptir.

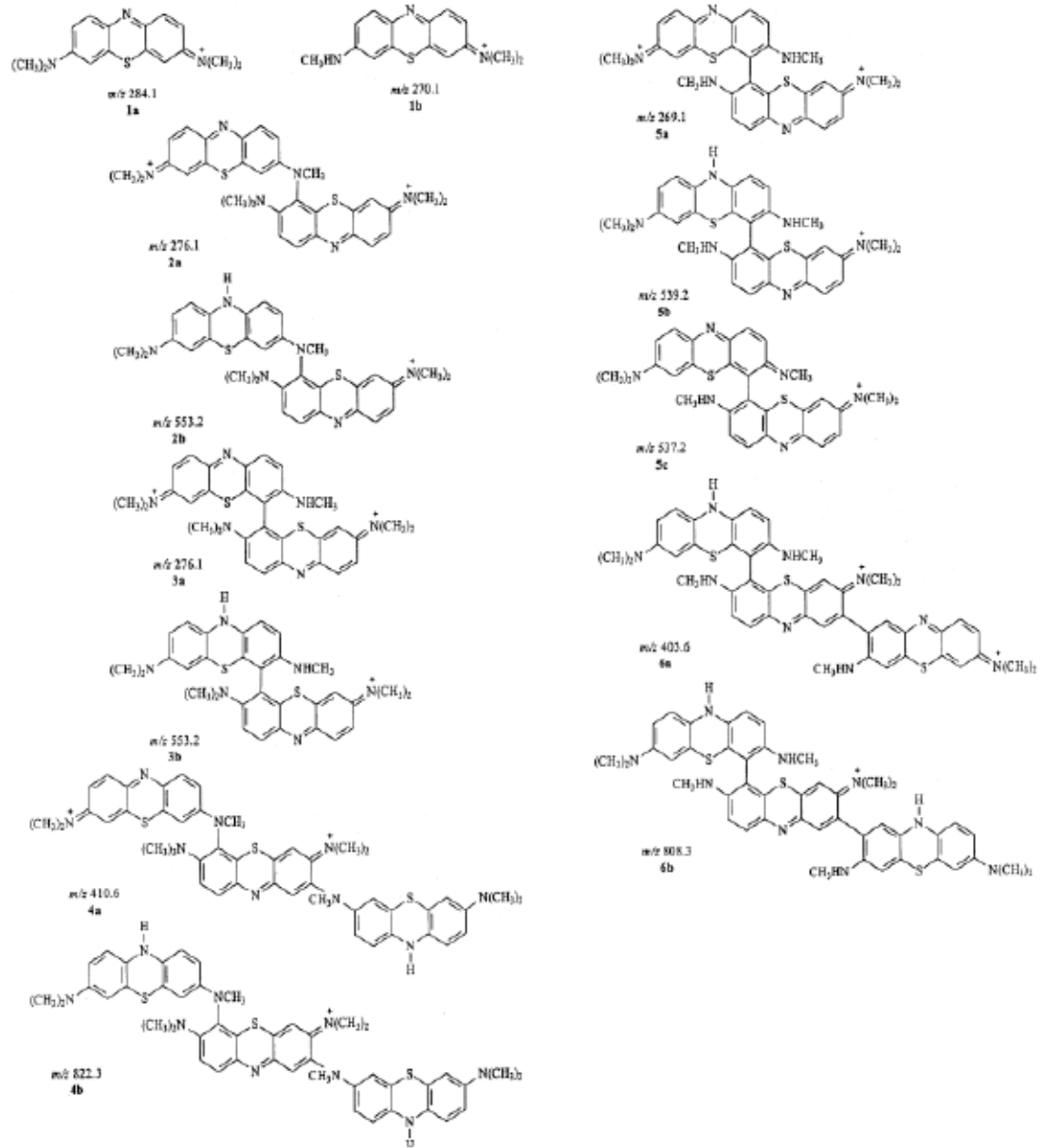
1856'da İngiltere'de William Henry Perkin, Anilin moru diye bilinen ilk yapay ya da sentetik boyar maddeyi üretmiştir. Bu önemli buluş ile birlikte bilim adamları yeni boyar maddeler üretmek için çalışmalara başlamıştır.

Boyar madde modifiye elektrotların gelişen teknolojiye birçok uygulama alanı bulunmaktadır. Boyar madde ince filmleri elektrokromik devrelerde, foto-elektroaktif yüzeylerde kullanılabileceği gibi biyosensör, kimyasal sensör ve biyokataliz uygulamalarında da kullanılabilir.

Fenotiyazin, fenoksazin ve fenazin ailesine ait olan boyar maddelerin elektrodpozit filmlerinin oluşturulması kolay olduğu için geniş kullanım alanına sahiptirler. Bu gibi alanlarda boyar madde ince filmlerinin kullanılması için boyar madde moleküllerinin yüzeye düzenli bir şekilde bağlanması yani adsorbe olması gerekir.

MB, modifiye elektrot oluşturmak için kullanıldığında farklı elektrot yüzeylerinde adsorbsiyon özelliği gösterebilmektedir. Altın (Au) elektrota MB kısmen yük transferiyle MB-Au bağıyla bağlanabilmektedir (Li *et al.* 2005). MB'nin elektron transfer hızı genellikle çok yavaştır ve dönüşümlü pik çift gözlenebilmektedir. Ayrıca MB uygun koşullar altında modifiye elektrotların hazırlanmasında kullanılarak iletken film şeklinde polimerize olabilmektedir.

3 mM pH: 6,8 olan MB çözeltisinde Camısı Karbon Elektrot (CKE) üzerinde alınan voltamogramda potansiyel taraması -0,6 V ile +1,2 V arasında gerçekleşmiş ve +0,8 V'tan sonra MB'nin oksidasyonu sonucu akımın hızlı bir şekilde artmasıyla monomerin polimerizasyonunun gerçekleştiği belirtilmiştir. MB'nin elektropolimerizasyonu boyunca oluşabilecek ürünlerin yapıları Şekil 1.9'da gösterilmiştir (Kertesz and Berkel 2001).



Şekil 1.9. MB'nin elektropolimerizasyonu süresince oluşumu mümkün olan ürün yapıları

1.6. Elektrokatalitik Uygulamalar

Katalizör, bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir. Katalizörün tepkime üzerinde yaptığı bu değişikliğe kataliz denir. Elektrokimyasal tepkimelerde katalizör görevini elektrot üstlenir ve buna

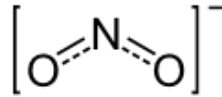
elektrokatalizör denir. Elektrokatalitik uygulamalarda elektrokatalizör kullanılarak elektrokatalitik etki incelenir. Elektrokataliz, elektrokimyasal enerji dönüşümü ve analitik tayin olmak üzere iki önemli alan ile ilişkilidir. Elektrokataliz, tayin sinyalinin yükseltilmesinde birkaç etkili metottan biridir. Birçok yavaş elektrot reaksiyonlarının istenilen şekilde gerçekleşebilmesi için genellikle yüksek redoks potansiyelleri gerekir. Böyle elektrot reaksiyonlarında elektrokatalizörler düşük aşırıpotansiyelerde reaksiyonların gerçekleşmesini sağlarlar. Çünkü katalizlenmiş elektrot, genellikle katalizin formal redoks potansiyel değerinde meydana gelir. Daha az aşırıpotansiyel uygulanarak katalizin varlığında ve yokluğunda ortaya çıkan elektrotun dedekte edebilme ve duyarlılık kabiliyeti incelenebilir. Bunun sonucunda incelenen fark elektrokatalitik etkiyi ortaya çıkarır.

Grafen geniş yüzey alanı gibi üstün özellikleri ile MB'nin iyi arabulucu ve muhteşem elektrokimyasal özelliklerini daha da üstün kılmaktadır. Poli(MB)/grafen nanokompozit yapılarının bu özelliklerin birleştirildiği yapılar olduğu öngörülmektedir. Bu yapıların nitrit için mükemmel elektrokatalitik redüksiyon kabiliyeti sergilediği düşünülmektedir. Ayrıca bu yapıların iletkenliği yüksek ve etkili geniş yüzey alanı gibi çekici özellikleri de bulunmaktadır. Bu özellikler elektrokimya temelli biyosensör uygulamalarında avantaj sağlamaktadır.

1.6.1. Nitrit ve önemi

Elektrokatalitik uygulamalarda geniş ölçüde kullanılan nitrit, yiyecek katkı maddesi olarak kullanılmaktadır ve pek çok işlenmiş et ürünlerine kırmızı rengi veren, koruyan ve tat veren maddelerden biridir. Ancak, açık yapısı Şekil 1.10'da verilen nitrit, insan sağlığına zararlı bir kimyasaldır. Nitrit, hemoglobinin methemoglobine dönüşümsüz oksidasyonuna sebep olduğu için oksijen taşınmasını zorlaştırır ve bunun sonucu olarak halk arasında mavi kan sendromu ile bilinen bir hastalığa neden olur. Ayrıca, midenin asidik koşulları altında tersiyer ve sekonder aminlerle reaksiyonu sonucu nitrit, kolay bir şekilde kanserojen nitrosoaminlere dönüşebilir ve bunun mide kanserine neden olduğu bilinmektedir. Bu zararlarına rağmen nitrit, bazı yiyeceklerde sıkça kullanılan bir

maddedir. Örneğin, antimikrobiyal davranışından dolayı nitrit geçmişteki gibi günümüzde de yiyecekleri korumak için katkı maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Zararlı etkilerinden dolayı nitritin konsantrasyonunun belirlenmesi yiyeceklerde, içme sularında ve özellikle gıda kalitesi denetiminde büyük önem taşımaktadır.



Şekil 1.10. Nitritin kimyasal yapısı

Nitritin belirlenmesi için klasik metot, Griess (1879) tarafından ilk olarak geliştirilmiş olan ve hala kullanılan Griess tahlilidir. Bu yöntem oldukça hassas ve spesifik olmasına rağmen potansiyel yan etkilerinden dolayı, nitrit miktarı oldukça fazla olduğunda metot uygulanamaz. Nitritin belirlenmesinde kemilüminesans, spektrofotometri, iyon kromatografisi ve elektroforez gibi birçok metot geliştirilmiştir. Bu alternatif metotların tümüne kıyasla oldukça hızlı, ekonomik ve çevre dostu gibi birçok avantajlı özelliklere sahip olan elektrokimyasal metotlar oldukça fazla ilgi çekmiştir.

Nitritin elektrokimyasal davranışı zayıftır ve klasik katı elektrotlarda genellikle aşırı potansiyel gerektirir. Bu zorlukların üstesinden gelebilmek amacıyla nitritin oksidasyonu için kimyasal modifiye elektrotların geliştirilmesi geniş ölçüde araştırılmış ve 1996'da bir nitrit sensörü olan modifiye edilmiş karbon fiber elektrot geliştirilmiştir. O zamandan beri nitrit sensörleri kimyasal modifiye elektrotlar üzerine temellendirilmiştir.

Bu çalışmadaki amacımız, kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenmiş grafen varlığında, poli(MB)/grafen nanokompozit yapılarının elektrokimyasal olarak sentezlenmesi, elektriksel, optiksel ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi ve sentezlenen nanokompozit yapıların nitritin amperometrik belirlenmesinde kullanılması ve iki farklı poli(MB)/grafen nanokompozit elektrotlarının elektrokatalitik aktivitelerinin kıyaslanmasıdır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

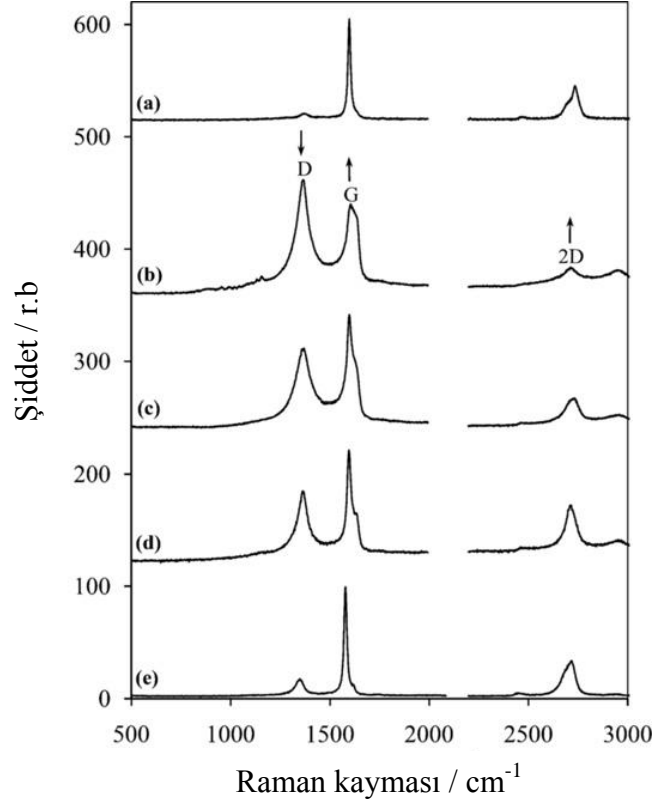
Grafen yapılarının sentezi üzerine çok farklı yöntemler kullanılarak uygulamalar yapılmıştır. Kimyasal olarak en çok kullanılan yöntem literatürde “Hummers” yöntemi olarak bilinen yöntemdir. Bu yöntemde derişik H_2SO_4 , $NaNO_3$ ve $KMnO_4$ 'den oluşan karışımın grafit ile muamele edilmesiyle grafitin grafit oksite oksidasyonu yapılmaktadır (Hummers and Offeman 1958).

Elektrokimyasal yöntemler de alternatif olarak grafen yapılarının sentezinde kullanılmıştır. Grafitten yola çıkılarak, etkili bir elektrolit olarak poli(sodium-4-styrenesulfonate) (PSS) kullanılarak katkılama ile oldukça etkili ve büyük ölçüde grafenin sentezlenmesi çalışılmıştır. Morfolojik çalışmalar sonucunda, birkaç grafen tabakası içeren kümeler ve tek tabaka grafenin oluşturulduğu rapor edilmiştir. Raman spektroskopisinin hazırlanan grafen tabakalarının kusurlarının düşük olduğunu gösterdiği belirtilmiştir. Alınan FT-IR spektrumundan elektroliz boyunca grafit elektrotun katkılanmasıyla grafenin üretilmesinden, grafen yüzeyi ve PSS'nin aromatik halkaları arasındaki π - π etkileşimin temel olarak sorumlu olduğu rapor edilmiştir. Mikromekanik katkılamanın aksine, elektrolitik katkılamanın büyük ölçüde ve devamlı grafen üretimi gibi avantajı vardır (Wang *et al.* 2009).

Üç elektrotlu hücrede SDS (sodyum dodesil sülfat)'nin grafit çalışma elektrotuna elektrokimyasal katkılanması ve SDS-katkılanmış grafit elektrotun elektrokimyasal ayrışması adımları uygulanarak grafen tabakalarının elektrokimyasal olarak üretimi çalışılmıştır. Bu elektrokimyasal prosesler ile stabil kolloidal grafen/SDS süspansiyonu elde edilmiştir. Hazırlanan grafen tabakalarının kalınlığı ve morfolojisi AFM tekniği kullanılarak incelenmiştir.

Raman spektroskopisi (Şekil 2.1) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) sonuçları ile yüksek katkılanma potansiyelleri kullanılarak en yüksek yapısal düzende ve en ince tabakalarla grafen yapılarının elde edilebileceği rapor edilmiştir. Grafen numunesine ait

XRD (X-ışınları kırınımı) verisinde 14° ile 36° 2θ açısı arasında bulunan bir bant ve $26,35^\circ$ 2θ açısında keskin bir pik gözlenmiştir. Geniş bantın, toz karışımında farklı sayıda tabakalı grafen yapısından ileri geldiği belirtilmiştir (Alanyalıoğlu *et al.* 2012).



Şekil 2.1. Toz grafit (a), 1,4 (b), 1,6 (c), 1,8 (d) ve 2,0 V (e) katılanma potansiyellerinde hazırlanmış toz grafene ait normalize edilmiş Raman spektrumları

Elektrokimyasal olarak indirgenen grafen oksit (GO) tabakalarının özelliklerinin incelenmesi çalışılmıştır. Dönüşümlü voltametri ölçümleri ile belirlenen katodik potansiyellerde Au çalışma elektrotu kullanılarak GO'nun sulu dispersiyonundan GO'nun elektrokimyasal redüksiyonu yoluyla grafen sentezi yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda elektrokimyasal tekniğin indirgenmiş GO (rGO)'nun ve grafen temelli nanomateryallerin sentezi için kullanılabileceği rapor edilmiştir. Ayrıca elde edilen bulguların elektrokimyasal uygulamalarda ek modifikasyonlar olmaksızın, rGO elektrotların doğrudan oluşturulması amacıyla

elektrokimyasal uygulamanın gelişimi için umut verici olabileceği rapor edilmiştir (Öztürk Doğan *et al.* 2013).

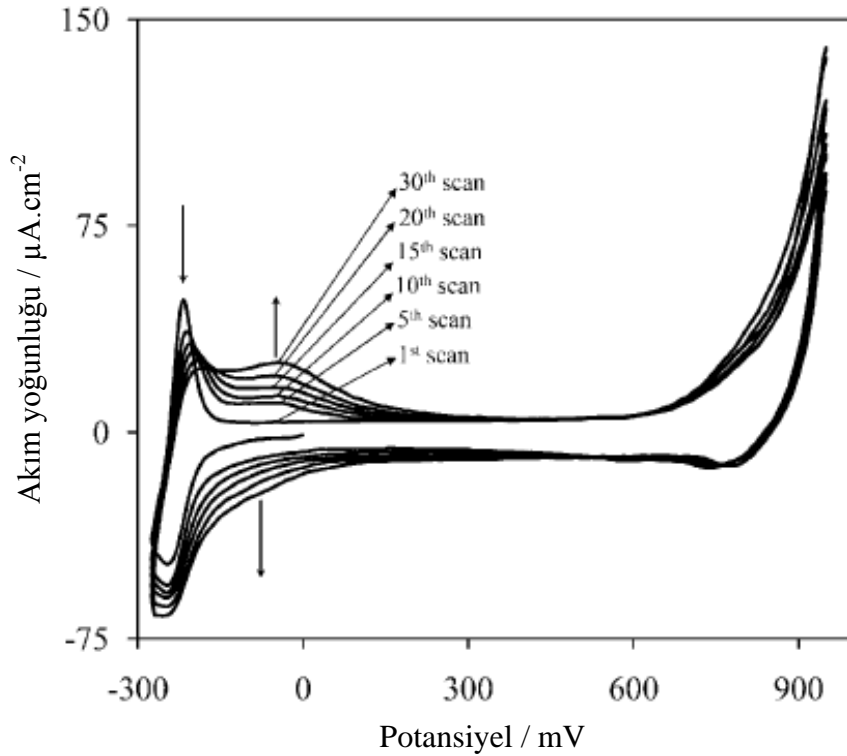
Poli(MB)'nin film büyümesi üzerine dönüşüm potansiyeli boyunca çözeltinin pH değeri ve hazırlama potansiyelinin etkisi incelenmiştir (Liu and Mu 1999).

Poli(MB) filmlerinin elektroaktifliğinde boyar madde içeren çözelti pH'sının etkisi çalışılmış ve düşük pH değerlerinde anyonların katılımının daha önemli olduğu rapor edilmiştir (Pfaffen *et al.* 2010).

MB'nin elektrokimyasal polimerizasyonu ve polimerizasyon üzerine farklı elektrolitlerin ve pH'nın etkisi çalışılmıştır. MB çözeltisinde, CKE üzerinde polimerik filmin büyümesi araştırılmıştır. Anodik tarama potansiyelinin değeri 1,0 V'un üzerine çıktığı zaman elektrokimyasal polimerizasyonun olduğu belirlenmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon süresince voltamogramda yeni bir pikin oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan yeni pikin monomerin redoks çiftine ait olmadığı, yarıiletken polimer filme ait olduğu belirlenmiştir. MB polimeri monomer ile karşılaştırıldığında ilave bir konjuge zincir içerdiği tespit edilmiş, bu konjuge zincir -0,4 ve +0,5 V redoks aktif bölgesinde hareketli ve delokalize olan yüklerden oluştuğu belirtilmiştir. MB polimeri ile kaplanmış olan CKE'nin borat tampon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı incelenmiştir. Bu voltamogramda iki redoks çiftinin oluştuğu gözlenmiştir. Negatif bölgede bulunan pik çiftinin monomerin redoks aktivitesine, pozitif bölgede bulunan çiftin ise polimerin redoks aktivitesine uygun olduğu belirtilmiştir. Polimer film içerisinde monomere ait redoks çiftinin bulunmasının sebebi iki şekilde açıklanmıştır. Birincisi, polimerizasyon süresince monomerin polimere adsorbe olacağı, ikincisi ise monomer tipi konjugasyonun MB polimerinde de bulunabileceği şeklinde belirtilmiştir. Polimer filmin büyümesi üzerine pH'nın etkisi incelenmiş ve polimerizasyon oranının pH'nın artışıyla arttığı ve MB'nin elektropolimerizasyonu için bazik çözeltilerin optimal olduğu rapor edilmiştir. Ek olarak güçlü nükleofilik ajanlar olduğu bilinen hidroksil iyonlarının polimerin büyümesi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu iyonların hem pozitif yüklü MB iyonlarını nötralize etmek için hem de koruyucu ajanlar olarak

kullanıldığı ayrıca MB'nin elektrokimyasal polimerizasyonu üzerine katalitik etki yaptığı belirlenmiştir. Ayrıca koruyucu ajan olarak bilinen sülfid (SO_3^{2-}) ve nitrat (NO_3^-) anyonlarının MB polimeri oluşumu üzerine katalitik etki yaptığı ve bu etkinin SO_3^{2-} 'de daha az olduğu rapor edilmiştir (Karyakin *et al.* 1993).

MB'nin elektropolimerizasyonu üzerine mekanistik incelemeler yapılmıştır. 0,1 mM MB içeren 0,1 M borat tampon çözeltisi (pH: 9,0) içerisinde polikristal Au çalışma elektrotunda MB'nin elektropolimerizasyonu için ardışık olarak alınan voltamogramlar gösterilmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. 0,1 mM MB içeren 0,1 M borat tamponunda (pH: 9,0), polikristal Au elektrotta MB'nin elektropolimerizasyonunun ardışık voltametrik akımları
* Hücre sıcaklığı: 30 °C, tarama hızı: 50 mV s⁻¹

Potansiyel taraması 0 mV'tan başlamış ve -275 mV'a doğru tarama yapıldığında, katodik bir pik -235 mV'ta elde edilmiştir. Pozitif yöne doğru tarama yapıldığında ise, oksidatif bir pik -220 mV'ta görülmüştür. Bu redoks pik çiftleri çözeltideki MB

monomer türlerinin sırasıyla redüksiyonu ve oksidasyonu ile ilişkilidir. Eğer çalışma elektrotunun potansiyeli daha pozitif potansiyellere doğru taranırsa, akım yoğunluğu yaklaşık +800 mV'ta hızlı bir şekilde artar ve bu da MB'nin oksidasyonu ile ilişkilidir. Bu potansiyel değerinden sonra, MB monomerlerinin radikalik karbokatyonu oluşur. -220 mV'ta anodik pikin akım yoğunluğu düzenli olarak azalmış ve ilk taramadan sonra yaklaşık -50 mV'ta yeni bir pik oluşumu gözlenmiştir. Artan dönüşüm sayısı ile oluşan yeni pikin akım yoğunluğu artmış, bu da elektrot yüzeyinde poli(MB) filminin oluşumuna dayandırılmıştır. MB'nin elektropolimerizasyonundan dolayı otuzuncu potansiyodinamik taramadan sonra polikristal Au elektrot yüzeyinde mavimsi rengi ile poli(MB) filmi elde edilmiştir.

Morfolojik çalışmalar için AFM ve STM teknikleri kullanılmıştır. 900, 950, 100, 1050 ve 1100 mV'ta hazırlanan poli(MB) filmleri için alınan AFM görüntüleri sonucunda, 900 ve 950 mV hazırlama potansiyellerinde poli(MB)'nin oluşumundan sonra iyi düzenlenmiş bir yüzey elde edilmiş ve bu potansiyellerden daha yüksek oksidasyon potansiyel değerlerinde ise düzensiz bir yüzey gözlenmiştir.

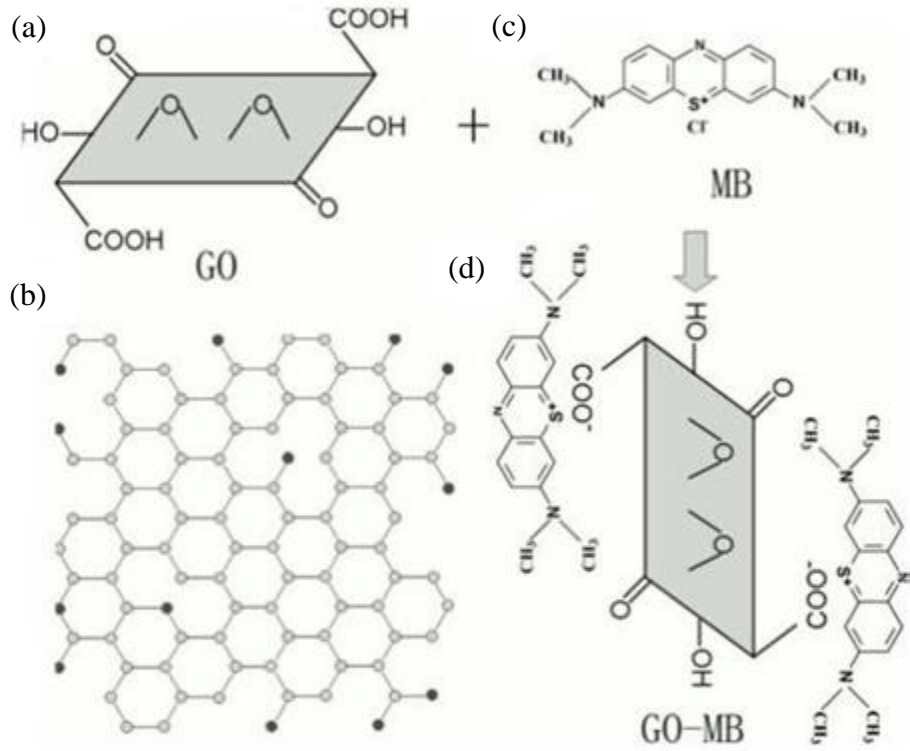
Poli(MB) film yapısının oksidasyon potansiyeline bağlı olarak değiştiği, 900 ve 950 mV potansiyellerinde hazırlanan poli(MB) filmlerinin düzgün bir yüzeye sahip olduğu dönüşümlü voltametri ve morfolojik çalışmalar ile bulunmuştur.

Morfolojik çalışmalar ve akım-zaman eğrileri poli(MB)'nin çekirdeklenme ve gelişim mekanizmasının gelişen tabaka tabaka çekirdeklenme ile birlikte rastgele adsorpsiyon prosesini izlediği belirtilmiştir (Kaplan *et al.* 2010).

Grafenin boyar maddeler ile nanokompozit oluşturmasından ve boyar madde ince filmlerinin özelliklerini iyileştirmesinden yola çıkılarak, grafen ve MB'nin iyi etkileşimlerinden dolayı birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Grafen/MB nanokompoziti üzerinde yapılan literatür taramalarında, grafen/MB nanokompozitinin etkileşimi ve biyosensör olarak kullanılması üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan çalışmanın çoğunda

grafen ile MB arasındaki etkileşimin π - π etkileşiminden veya elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığı belirtilmiştir.

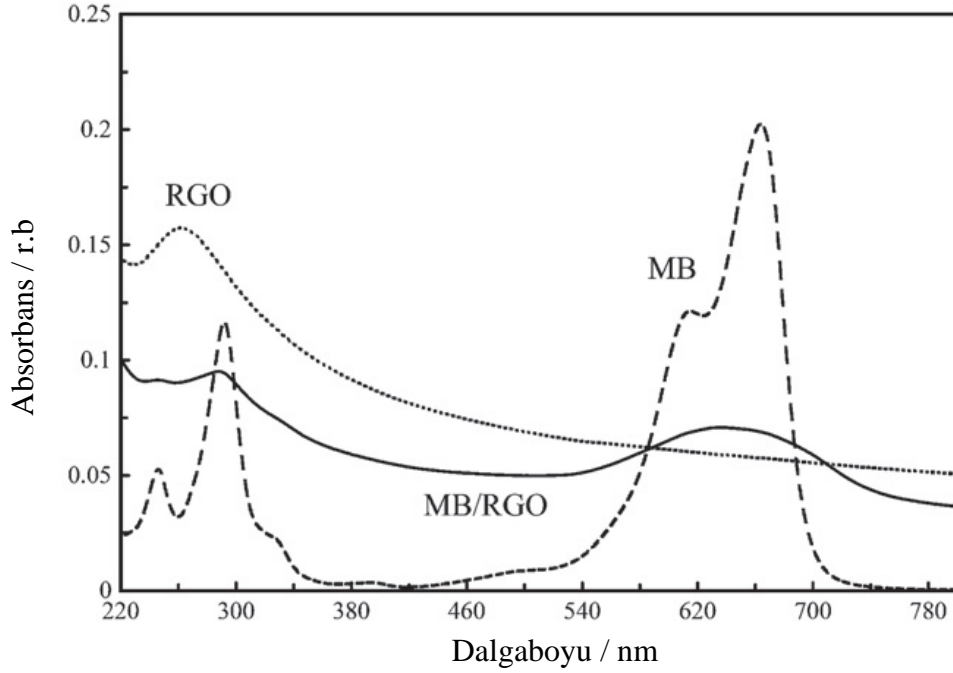
MB boyar maddesinin sulu çözeltilerden GO ile etkili adsorpsiyonu çalışılmıştır. Grafenin oksidasyon ürünü olan hidroksi, karbonil ve epoksi oksijen içeren fonksiyonel grupları ihtiva eden GO (Şekil 2.3.a,b) ile MB (Şekil 2.3.c) arasındaki reaksiyon Şekil 2.3.d'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. GO ve MB arasındaki etkileşimin gösterimi

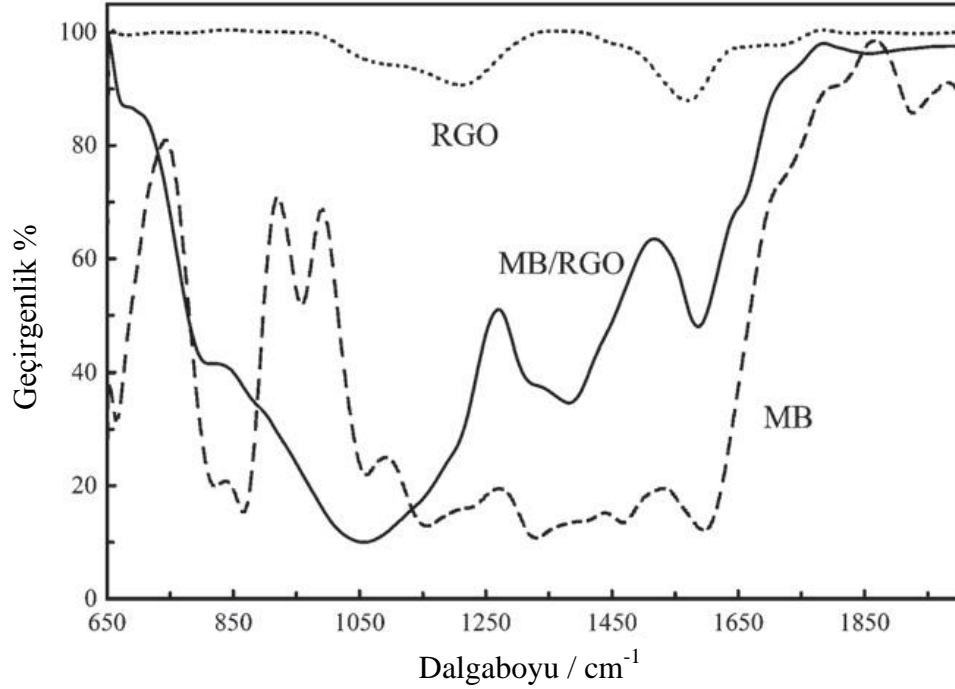
MB ve GO arasındaki temel etkileşimin elektrostatik etkileşim olduğu rapor edilmiştir. GO, negatif yüklü yüzeye sahip olduğu için pozitif yüklü olan MB moleküllerinin kolay bir şekilde GO'ya adsorbe olabildiği belirtilmiştir. MB'nin GO'ya maksimum adsorpsiyonu 1,939 mg/mg olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon miktarının çözeltinin pH artışıyla arttığı rapor edilmiştir. GO'nun, hızlı ve önemli adsorpsiyonundan dolayı, katyonik bir boyar maddeyi atık sulardan uzaklaştırmak için bir potansiyel adsorbent olarak kullanılabilirliği belirtilmiştir (Zhang *et al.* 2011).

MB ve grafen ile tabaka tabaka nanokompozit oluşumu çalışılmıştır. MB/rGO nanokompozit yapılarını hazırlamak için GO, Hummers metoduyla hazırlanmış ve kimyasal indirgenme yöntemi ile indirgenmiştir.



Şekil 2.4. Suda, MB'nin (kesikli çizgi), rGO'nun (noktalı çizgi) ve MB/rGO nanoyapılarının (düz çizgi) UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

MB/rGO nanoyapılarının oluşumu UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ile incelenmiştir. UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ölçümleri için hazırlanan MB/rGO nanoyapıları distile su ile disperse edilmiştir. Şekil 2.4'te, 263 nm'de görülen bantın suda disperse olmuş rGO'nun absorpsiyon piki olduğu belirtilmiştir. 292 ve 663 nm'de görülen piklerin, MB monomerine ait karakteristik absorpsiyon pikleri olduğu rapor edilmiştir. 246 ve 617 nm'deki omuzların dimer MB'ye ait olduğu belirtilmiştir. MB/rGO'nun spektrumu, 220 nm'den 310 nm'ye ve 580 nm'den 700 nm'ye iki geniş absorpsiyon pikleri göstermiştir. MB/rGO nanoyapıları MB'nin, rGO'ya adsorpsiyonundan sonra onun spektrumunda bir değişimin olduğunu göstermiştir. MB sulu çözeltisinde, iki adsorpsiyon pikinin görülmediği ve 663 nm'deki pikin grafen üzerine MB adsorbe olduktan sonra 650 nm'ye kaydığı belirlenmiştir. Sonuçların grafen üzerine MB'nin adsorpsiyonuyla alakalı olduğu belirlenmiştir.



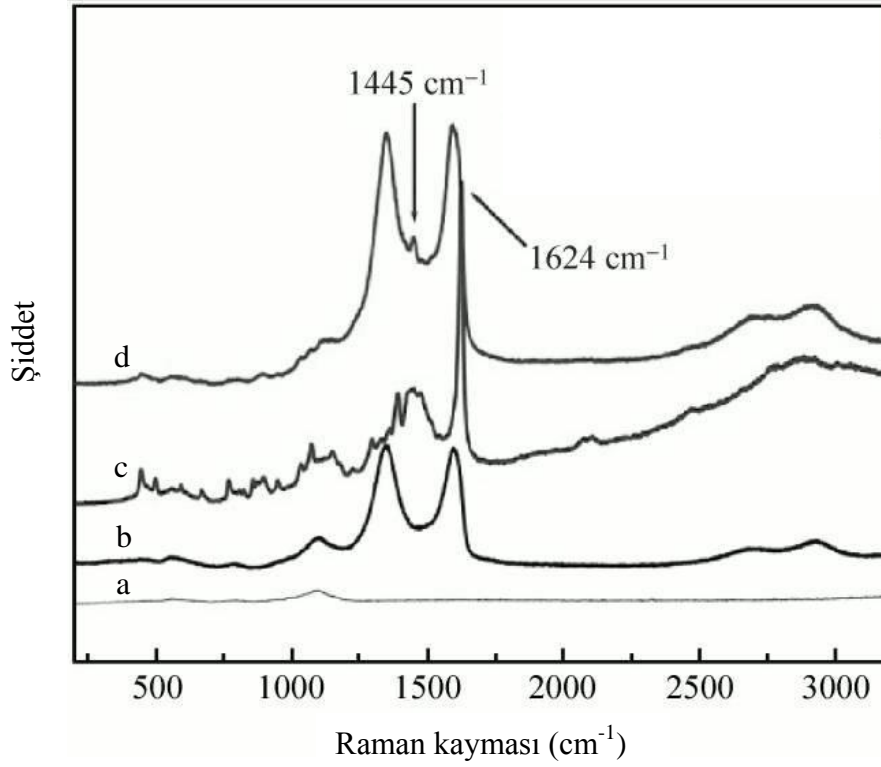
Şekil 2.5. MB'nin (kesikli çizgi), rGO'nun (noktalı çizgi) ve MB/rGO nanoyapılarının (düz çizgi) FT-IR spektrumu

MB, rGO ve MB/rGO'nun FT-IR spektrumu Şekil 2.5'te gösterilmiştir. rGO'nun FT-IR spektrumunda, C-O gerilme titreşimleri 1060 cm^{-1} 'de ve C-OH gerilme titreşimleri 1220 cm^{-1} 'de elde edilmiştir ve bu spektruma, rGO'nun hidrazin ile redüksiyonundan sonra karboksil gruplarının etki ettiği belirtilmiştir. MB'nin FT-IR spektrumu, halka gerilimi 1603 cm^{-1} 'de, C-N'nin simetrik gerilimi 1398 cm^{-1} 'de ve CH_3 'ün simetrik deformasyonu 1354 cm^{-1} 'de geldiği belirtilmiştir. UV-görünür bölge spektrumundaki gibi FT-IR spektrumunda da, rGO'nunki ile kıyaslandığında MB/rGO'nun karakteristik spektrumunun değiştiği belirtilmiştir. Genellikle π - π etkileşimi ile desteklenen elektron donör-akseptör etkileşimini içeren UV-görünür bölge ve FT-IR spektrumlarında elde edilen değişimler, MB ve rGO arasındaki yapı ile ilgili etkileşimi kapsadığı belirtilmiştir. Ek olarak, MB/rGO nanoyapısının oluşumu π - π etkileşimi (Şekil 1.7) ve hidrofobik etkileşim yoluyla açıklanmıştır. Spektroskopik çalışmalar ile fonksiyonel MB/rGO nanoyapılarının oluştuğu ve rGO üzerine MB'nin adsorpsiyonunun gerçekleştiği rapor edilmiştir. Ayrıca grafen üzerine adsorbe olan MB'nin, grafenin sulu ortamda dispersiyon kabiliyetini artırabildiği belirtilmiştir.

MB'nin rGO ve GO elektrotlarına ve GCE'ye adsorpsiyonunun kıyaslanması için voltametrik çalışmalar yapılmış ve rGO üzerinde MB'nin adsorpsiyon yoğunluğunun GO'dan daha fazla ve CKE'den çok daha fazla olduğu rapor edilmiştir. Dönüşümlü voltametri sonuçları ile elektroaktif MB'nin grafen üzerine elektrokimyasal fonksiyonel nano yapı oluşturarak adsorbe olabildiği belirtilmiştir (Zhang *et al.* 2012).

Grafen/MB ince filmlerinin, NADH (nicotinamide adenine dinucleotide)'ın elektrokimyasal oksidasyonu için elektrokatalitik elektrot olarak kullanılması çalışmıştır. Grafen üzerine aromatik bileşikler tutturmak için basit bir batırma prosesi kullanılmıştır. Grafen/MB ince filmlerinin biyosensörler ve biyoyakıt hücreleri uygulamalarında elektron transferini geliştirdiği için umut verici olduğu belirtilmiştir. GO, modifiye Hummers metodu ile sentezlenmiş ve kimyasal yolla indirgenmiştir. Grafen filminin oluşturulması için vakum filtrasyon metodu kullanılmış ve cam substrat üzerinde grafen filmi elde edilmiştir. Grafen filmi 0,2 mg/mL MB çözeltisine batırılmış, bir gece boyunca bekletilmiş ve grafen/MB ince filmi elde edilmiştir.

Cam substratta grafen filminin, grafen/MB filminin ve MB molekülünün özellikleri Şekil 2.6'da Raman spektroskopisi ile gösterilmiştir. Grafenin G bandının ve MB'nin 1624 cm^{-1} 'deki Raman pikinin çakışmasının, grafen filmindeki ile karşılaştırıldığında grafen/MB'nin D/G oranının daha düşük olmasına neden olduğu belirtilmiştir. 1145 cm^{-1} 'deki MB'nin Raman sinyali aynı zamanda grafen/MB filminin spektrumunda görülmüştür. Ayrıca Raman spektroskopisinin, grafen/MB nanokompozitinin oluşumunu desteklediği belirtilmiştir. MB'nin, grafen filminin üzerine π - π etkileşimi ile tutturulduğu rapor edilmiştir.



Şekil 2.6. Cam substratlarda (a) cam substratın, (b) grafen filminin, (c) MB'nin ve (d) grafen-MB filminin Raman spektrumları

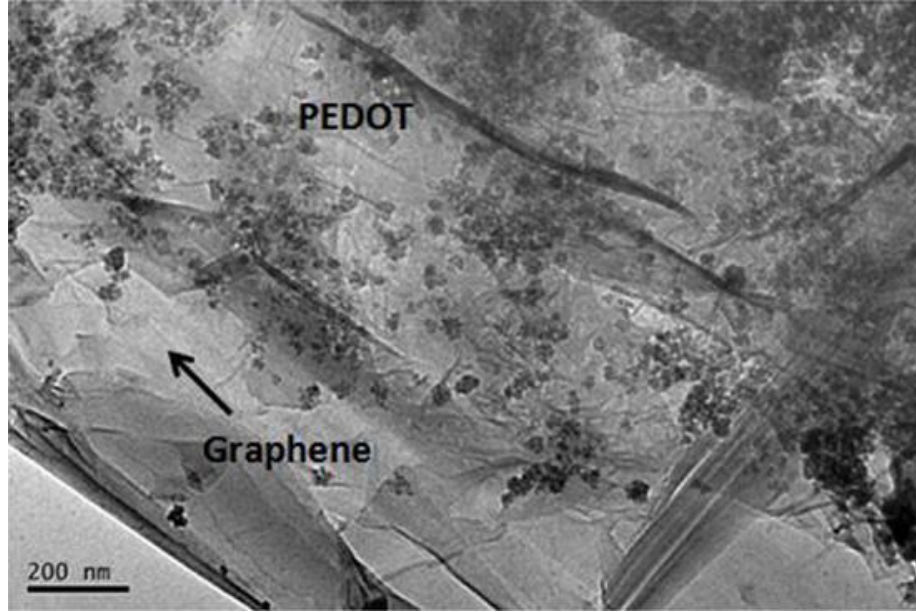
Hazırlanan geniş alanlı elektroaktif grafen/MB ince filmleri, NADH'ın oksidasyonu için geliştirilmiştir. Grafen/MB ince filmde, NADH'ın oksidasyon potansiyeli Titanyum (Ti) metal elektrotuyla kıyaslandığında, 530 mV'luk bir azalışın olduğu rapor edilmiştir (Wang *et al.* 2011).

Peptid tayini için grafen/polielektrolit (PSS-G) ve MB/polielektrolitin (PDDA-MB) adsorpsiyonu yoluyla biriktirilmiş iletken film üzerine, aptamerin fiziksel adsorpsiyonuyla yüksek duyarlılıkta ve seçicilikte bir elektrokimyasal aptasensör çalışılmıştır. Burada grafen çoklütakaları ile kaplı elektroaktif molekülün dedektör olarak, aptamerin molekül tanımlayıcı ajan olarak, arginine vassopressinin (D-VP) D enantiomerini dedekte etmek için yeni bir aptasensör geliştirilmiştir. PDDA-MB/PSS-G multilayersını elde etmek için, öncelikle GO modifiye Hummers metodu ile hazırlanmış ve PSS-Grafen sentezlenmiştir. ITO (indiyum kalay oksit) kaplı kuartz elektrot sodyum hidroksit, aseton, etanol ve saf su ile sırasıyla yıkanmış ve negatif

yüklenmesi sağlanmıştır. Ardından ITO-kaplı kuartz elektrot sırasıyla MB-PDDA ve PSS-G sulu çözeltilerine batırılmış ve PDDA-MB/PSS-G çoklütakası elde edilmiştir. Grafenin MB için adsorpsiyon alanı ve çoklütakası film için kolay elektron transferi sağlaması beklenmiş ve bu durum dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Sonuç olarak grafenin yokluğunda elde edilen pik akımının, grafenin varlığında elde edilen pik akımından çok daha düşük olduğu görülmüştür. Üst üste biriken grafen tabakaları, MB'nin birikmesi için fazla adsorpsiyon alanı sağlamaktadır. Elektrokimyasal aptasensörün algılama girişimi diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanılarak değerlendirilmiştir. Arginine vassopressinin D enantiomerinin varlığında, aptamere peptidin bağlanması MB'nin elektron transferini bloklamış ve bu durum DPV'nin pik akımının azalmasına neden olmuştur. Bu yolla aptasensör, 1 ng mL^{-1} olan en düşük dedekte edilebilir konsantrasyon ve 1 den 265 ng mL^{-1} 'ye kadar geniş tayin alanıyla D-VP'nin oldukça duyarlı ve spesifik tayinini sağlamıştır (Qin *et al.* 2012).

CKE üzerinde grafen/poli(3,4-ethylenedioxythiophene) (G/PEDOT)'un yeni bir destek matriksine karıştırılmış cytochrome (Cy-c)'nin doğrudan elektrokimyası çalışılmıştır. Hazırlanan G/PEDOT filminin TEM görüntüsünden (Şekil 2.7), PEDOT'un hafif bir şekilde buruşmuş grafen yüzeyinde düzenli olduğu rapor edilmiştir.

Hazırlanan G/PEDOT filmi, biyoelektrokimyasal sensörün yapımında destek matriks olarak kullanılmıştır. G/PEDOT nanokompozitinin, biyosensörlerin ve diğer elektronik cihazların kullanımında umut verici olduğu belirtilmiştir (Wang *et al.* 2012).

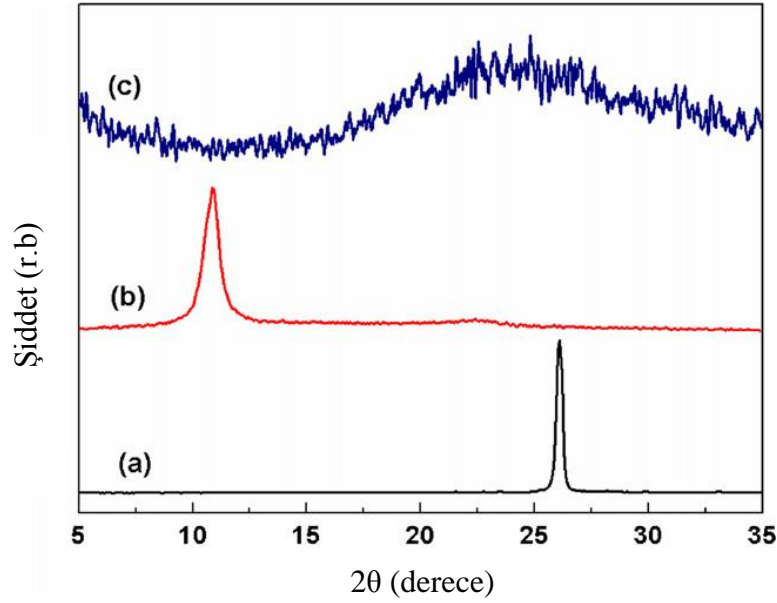


Şekil 2.7. G-PEDOT nanokompozit filminin TEM görüntüsü

MB'nin grafen üzerine adsorpsiyonunun kinetik prosesi çalışılmıştır. Grafen, modifiye Hummers metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Grafenin fizikokimyasal özellikleri TEM, BET spesifik yüzey alanı, FT-IR, Raman ve XRD teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen grafenin birkaç tabakadan oluştuğu ve temel olarak transparan olduğu rapor edilmiştir. Sonuç olarak, grafenin MB'nin adsorpsiyonu için iyi bir adsorbent olduğu belirtilmiştir (Liu *et al.* 2012).

Grafen nanotabakaları (GNS)/magnetik (Fe_3O_4) kompozitin kolay tek adımlı solvotermal metod ile sentezi çalışılmıştır. Solvotermal muamele boyunca, in situ olarak FeCl_3 'nin Fe_3O_4 'e dönüşümü ve etilen glikol çözeltisinde grafen içinde GO'nun redüksiyonu eşzamanlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Elektron mikroskopi çalışması yaklaşık 200 nm boyutunda eşit olarak dağılmış ve oldukça yoğun kırış kırış grafen tabakalarıyla çevrili Fe_3O_4 kürelerinin varlığını desteklemiştir.



Şekil 2.8. Grafit (a), GO (b) ve grafen (c) X-ışını difraktogramları

Grafitin, GO'nun ve solvotermal sentezlenmiş grafenin X-ışını difraktogramları Şekil 2.8'de verilmiştir. $2\theta=26,1^\circ$ 'de grafitin keskin piki (002), 0,34 nm tabaka aralığını tanımlamıştır. Oksidasyondan sonra karakteristik grafit piki görülmemiştir ve 0,81 nm d-aralığı ile $2\theta=10,8^\circ$ 'de iyi tanımlanmış bir pike dönüşmüştür. GO tabakalarının d-aralığının artması, grafen tabakalarında atomik boyutta pürüzlülüğe neden olan grafen tabakalarının her iki tarafındaki bol oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığından kaynaklanmaktadır. Solvotermal sentezlenmiş grafenin X-ışını difraktogramı 0,36 nm tabaka aralığı ile ilgili olan $2\theta=24,4^\circ$ 'de geniş bir pik göstermiştir. Bu pikin solvotermal muameleden sonra düzenli grafitik kristal yapının geri dönüşümünü doğrulayan GO (0,81 nm)'nunkinden çok daha düşük olduğu görülmüştür.

Elde edilen GNS/Fe₃O₄ kompoziti, organik bir boyar madde olan MB'nin sudan uzaklaştırılması için olağanüstü adsorpsiyon kapasitesi ve hızlı adsorpsiyon oranı göstermiştir. Bu çalışma hazırlanan GNS/Fe₃O₄ kompozitinin çevresel temizlik için magnetik olarak ayrılabilir adsorbent kadar etkili olarak kullanılabildiğini göstermiştir (Ai *et al.* 2011).

Tek adımlı hidrotermal proses ile oluşturulan silindirik grafen-karbon nanotüp (G-CNT) hibritinin sentezlenmesi ve sentezlenen bu hibrit ile sulu çözeltilerden MB'nin uzaklaştırılması incelenmiştir. Elde edilen G-CNT hibritinin, MB boyar maddesi model olarak seçilerek adsorpsiyon kabiliyeti değerlendirilmiş ve hibrit, MB'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için 81,97 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesiyle iyi bir performans göstermiştir (Ai and Jiang 2012).

GO kullanılarak MB'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için MB'nin adsorpsiyon kapasitesi çalışılmıştır.



Şekil 2.9. MB çözeltisinin GO ile etkileşiminden önceki (MB) ve sonraki (AT) fotoğrafları

714 mg/g gibi çok büyük bir adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Başlangıç MB çözeltisi ile MB'nin uzaklaştırılmasının sonucunda elde edilen çözelti karşılaştırıldığında, sonuç çözeltinin neredeyse renksiz olduğu (Şekil 2.9) ve GO'nun MB'yi taşıma kapasitesinin %99 olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca uzaklaştırma prosesinin hızlı olduğu ve daha düşük sıcaklıklarda, daha yüksek pH değerlerinde daha etkili olduğu rapor edilmiştir. Sonuç olarak GO'nun, MB'nin uzaklaştırılması için mükemmel bir adsorbent olduğu belirtilmiştir. π - π etkileşimi tüm etkileşimde rol

oyarken, adsorpsiyonun temelini elektrostatik etkileşim olduğu rapor edilmiştir (Yang *et al.* 2011)

Grafen nanomateriyallerinin yüzeyde güçlü π - π etkileşimi ve oldukça geniş yüzey alanının karakteristik özellikleri ile çevresel kirlenme için absorbent olarak potansiyeli incelenmiştir. GO süspansiyonundan basit bir santrifüj vakumu buharlaşma metoduyla üç boyutlu GO sünger üretilmiş ve hem MB hem de MV (metil viyole) i sularan uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesi, MB'nin % 99,1'inin, MV'nin ise % 98,8'inin sularan uzaklaştırıldığını göstermiştir. Sonuç olarak, çalışmada grafen nanomateriyallerinin hem nanoelektroniklerde hem de çevre ile ilgili alanlarda uygulanabilirliği belirtilmiştir (Liu *et al.* 2012).

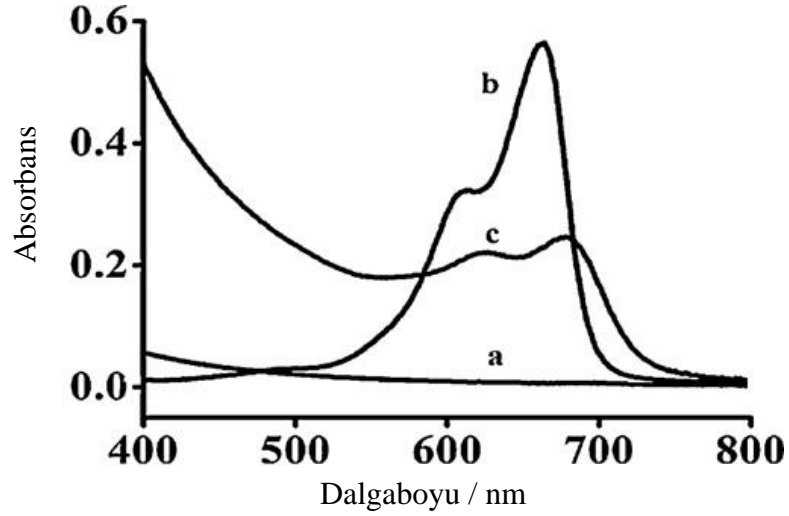
Grafen/MB/kitosan nanokompozit filminin oluşturulması ve prostat spesifik antijenini (PSA) dedekte edebilmek için elektrot materyali olarak kullanılması çalışılmıştır. İmmunosensörün oluşturulmasında öncelikle farklı konsantrasyonlarda grafen, MB ve kitosan karıştırılmış ve grafen/MB/kitosan karışımı elde edilmiştir. Ardından bu karışım CKE yüzeyine damlatılmıştır. Daha sonra elektrot yüzeyine antibody damlatılmıştır. Nanokompozit film CKE'ye yüksek bağlanma ilgisi göstermiştir. Son olarak, PSA elektrot yüzeyine immobilize edilmiş ve elektrot ölçüme hazır hale getirilmiştir. Kitosan, daha fazla amino grubu sağlamak ve MB-grafen yapısının daha iyi disperse olmasını sağlamak amacıyla bir dispartant olarak kullanılmıştır.

Grafen, MB ve kitosanın rollerini ayırt etmek için CKE/grafen, CKE/MB, CKE/grafen-MB, CKE/grafen-MB-kitosan gibi farklı elektrotlar hazırlanmıştır. Modifikasyon prosesleri dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Hazırlanan elektrotların dönüşümlü voltamogramları kıyaslandığında grafenin, MB'nin pik akımını yaklaşık iki kat artırdığı ve bu durumun da grafenin, MB'nin elektroaktifliğinin artırdığı rapor edilmiştir. Oluşum prosesini karakterize etmek için yapılan dönüşümlü voltamogramlarda PSA'nın elektrota tutunmasıyla amperometrik pik akımında azalma görülmüştür. Sonuçlara göre immunosensörün PSA'yı dedekte etmek kullanılabileceği rapor edilmiştir. Optimum koşullar altında, PSA'nın konsantrasyonu ($0,05-5 \text{ ng.mL}^{-1}$) ile amperometrik sinyalin

doğrusal bir şekilde azaldığı bulunmuştur. 13 pg.mL^{-1} olan düşük tayin limit değeri ve yüksek duyarlılık elde edilmiştir. Ayrıca hazırlanan immunosensör, PSA'nın analizi için serum örneklerinde uygulanmış ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir (Mao *et al.* 2012).

Substrat olarak iyonik likid 1-butilpyridinium hekzafluorohosphate temelli karbon iyonik likid eletrot (CILE) kullanılarak, poli(MB) fonksiyonelleştirilmiş grafen kompozit filminin elektrokimyasal depozisyonu gerçekleştirilmiş ve bu elektrot kullanılarak dopaminin elektrokimyasal tayini çalışılmıştır. Dönüşümlü voltametri ile GO ve MB'nin elektrokimyasal depozisyonunun poli(MB)/grafen nanokompozit filminin oluşumuyla sonuçlandığı belirtilmiştir. Elektrotun hazırlanması için CILE, MB-GO dispersiyon çözeltisine batırılmış, $-1,4 \text{ V}$ 'tan $0,2 \text{ V}$ potansiyele, 50 mV/s tarama hızında, 20 dönüşüm yapılmıştır. Poli(MB)/CILE ve grafen/CILE de aynı prosedür ile hazırlanmıştır. Poli(MB) ve grafen arasındaki π - π etkileşimi ile polimer fonksiyonelleştirilmiş grafen kompozit filminin oluşturduğu belirtilmiştir.

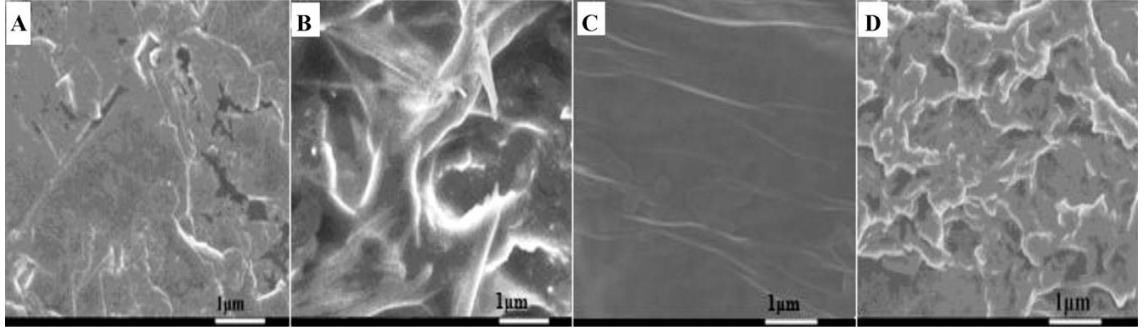
UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi GO ile MB'nin etkileşimini açıklamak için kullanılmıştır. GO, MB ve MB-GO dispersiyon çözeltilerinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 2.10'da verilmiştir. GO, 400-800 nm alanında absorpsiyon piki göstermemiştir. MB 613 nm'de bir omuz pikiyle 666 nm'de tipik bir absorpsiyon piki göstermiştir. Bu piklerin çözeltideki MB'nin dimeri ile ilgili olabileceği ve sonuçların literatür ile desteklendiği belirtilmiştir (Sagara and Niki 1993). MB-GO karışımının spektrumunda absorpsiyon pikinin oldukça azaldığı, genişlediği ve MB'nin absorpsiyon pikine göre kırmızıya kaydığı belirtilmiştir. Bu durum ile GO ve MB arasında güçlü bir π - π etkileşiminin olduğu belirtilmiştir. MB katodik bir boyar maddedir ve çözeltide GO negatif olarak yüklüdür böylece elektrostatik çekim ile MB'nin GO'yla kolayca etkileşebildiği ileri sürülmüştür. MB'nin π - π etkileşimi ile GO üzerine güçlü bir şekilde tutunabilen düz aromatik yapıya sahip olduğu ayrıca, MB'nin heterosiklik konjuge sistem yapısı GO ile π - π non-kovalent etkileşimini oluşturduğu belirtilmiştir. Sonuçlar, karışım çözeltisinde MB moleküllerinin GO nanotabakalarının üzerine adsorbe olduğunu desteklemiştir.



Şekil 2.10. (a) 0,03 mg mL⁻¹ GO (b) 2,5 μmol L⁻¹ MB ve (c) MB-GO dispersiyon çözeltisinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları

CILE'nin yüzeyinde farklı modifiye elektrotların morfoloji çalışmaları taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği ile çalışılmıştır. Şekil 2.11.A, CILE'nin görüntüsüdür. Poli(MB)/CILE'nin görüntüsü CILE'ninki ile kıyaslandığında, belirgin değişiklikler görülmüştür (Şekil 2.11.B). Bu değişiklikler sonucunda, MB'nin elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde elektropolimerizasyonun gerçekleştiği belirtilmiştir. Grafen/CILE görüntüsü belirgin bir şekilde kıvrımlı şekilde görülmüştür (Şekil 2.11.C). Poli(MB)-grafen/CILE görüntüsünde ise, kaba ve tekdüze bir yüzey görülmüştür (Şekil 2.11.D). Aynı zamanda, bu görüntünün diğer üç görüntüden farklı olduğu belirtilmiştir. Sonuçların, polimerde grafen nanotabakalarının birleşimine katkıda bulunabileceği belirtilmiştir.

Hazırlanan poli(MB)-grafen/CILE, dopaminin elektrokimyasal tayini için kullanılmış ve düşük tayin limit değerleri göstermiştir. Bundan yola çıkılarak, grafen ve polimer kompozit modifiye elektrotların elektrokimyasal tayinde mükemmel potansiyel uygulamalara sahip olduğu rapor edilmiştir (Sun *et al.* 2012).

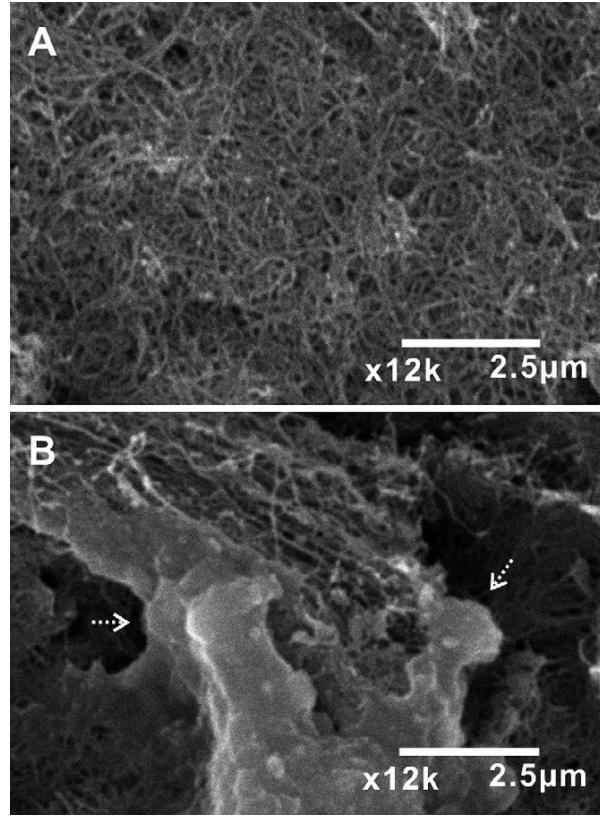


Şekil 2.11. CILE (A), Poli(MB)/CILE (B), grafen/CILE (C) ve Poli(MB)-grafen/CILE (D)'nin SEM görüntüleri

Poli(MB) ile çoklu duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) içeren bir iletken kompozit filmin sentezlenmesi ve askorbik asit, epinefrin ve dopaminin elektrokatalitik oksidasyonlarında etkisi çalışılmıştır.

MWCNTs-poli(MB) filmi oluşturmak için, ITO-kaplı kuartz elektrot yüzeyine homojen disperse edilmiş MWCNTs damlatılarak elektrot yüzeyine kaplanması sağlanmıştır. Ardından, $1,0 \times 10^{-3}$ M MB içeren fosfat tamponuna MWCNTs modifiye elektrot batırılarak, 1,2 V/-0,4 V arasında dönüşümlü voltametri taraması yapılmıştır. Bu prosedürle hazırlanan MWCNTs ve MWCNTs-poli(MB) filmleri SEM ile karakterize edilmiştir (Şekil 2.12). MWCNTs ve MWCNTs-poli(MB) filmlerinin görüntüleri arasında önemli morfolojik farklılıklar gözlenmiştir. Şekil 2.12.B'de iki ok MWCNTs üzerine kaplanmış olan poli(MB)'nin depozisyonunu tanımlamıştır. Bunun da kompozit filmin oluştuğunu gösterdiği belirtilmiştir.

Elektrokimyasal çalışmaların sonucunda, MWCNTs-poli(MB) kompozit filminin mükemmel fonksiyonel özelliklere sahip olduğu ve biyokimyasal bileşenlerde iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir (Yogeswaran and Chen 2008).



Şekil 2.12. MWCNTs (A) ve MWCNTs-poli(MB) (B) kompozit filmlerin SEM görüntüleri

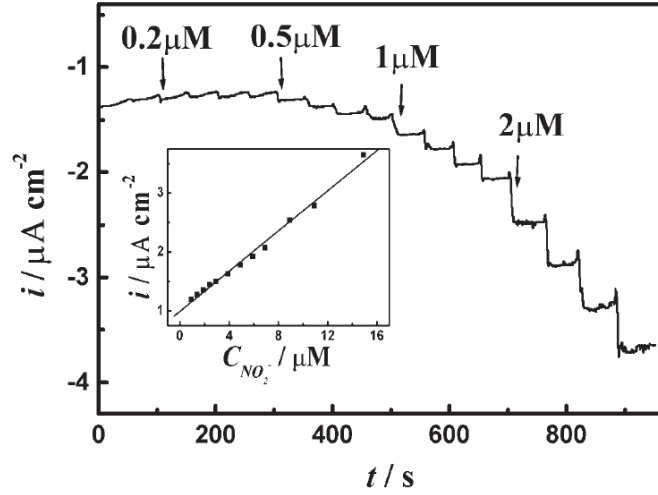
* Beyaz noktalı alanlar MWCNTs üzerine poli(MB)'nin varlığını temsil eder (B).

Fenotiyozin boyar maddelerinden olan brilliant kresil mavisi (BCB), CKE'de elektropolimerize edilmiş, poli(BCB) modifiye CKE geliştirilmiş ve geliştirilen elektrotta nitritin elektrokimyasal oksidasyonu incelenmiştir.

Hazırlanan elektroaktif polimer filmin, nitritin oksidasyonu için daha aktif alanlar sağlayabileceği belirtilmiştir.

Poli(BCB)/CKE hazırlamak için BCB'nin elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. 5 ml fosfat tamponunda (pH: 3,0), 1,1 V uygulama potansiyelinde, nitritin farklı konsantrasyonlarının çözeltiye eklenmesiyle sensörün amperometrik cevabı Şekil 2.13'te gösterilmiştir. Elektrokimyasal hücreye nitritin belirli bir miktarının eklenmesiyle oksidasyon akımının sabit bir değere ulaşması için adım adım azaldığı

görülmüştür. Sensör, 5 sn'den daha az bir zamanda % 90 sabit bir akıma ulaşmıştır. Bu durumun, elektrokatalitik cevabın çok hızlı gerçekleştiğini açıkladığı belirtilmiştir.



Şekil 2.13. 1,1 V potansiyelde 0,1 mol/L fosfat tamponunda (pH: 3,0) nitritin başarılı eklenmesiyle poli(BCB)/CKE’de nitritin amperometrik cevabı

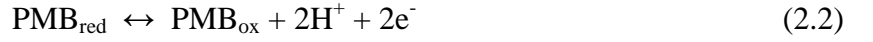
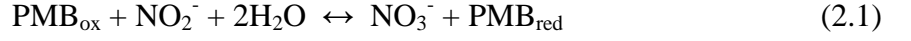
* Nitrit konsantrasyonlarında ölçülen akımın kalibrasyon eğrisi ek olarak şeklin içinde verilmiştir.

Sensörün duyarlılığı 12,13 nA/ μM ve tayin limiti $1,0 \times 10^{-7}$ M olarak ölçülmüştür. Optimum koşullar altında, doğrusal amperometrik cevap ile ve $9,0 \times 10^{-7}$ 'den $1,49 \times 10^{-5}$ mol/L nitrit konsantrasyonu ile sensörün, nitritin elektrokimyasal oksidasyonunda, yüksek duyarlılık ve düşük tayin limiti sergilediği belirtilmiştir. Hazırlanan elektroaktif polimer filmin, nitritin oksidasyonu için daha aktif alanlar sağlayabileceği belirtilmiştir. Aynı zamanda hazırlanan sensör bazı gıda örneklerinde uygulanmış ve başarılı sonuçların elde edildiği rapor edilmiştir (Yang *et al.* 2006).

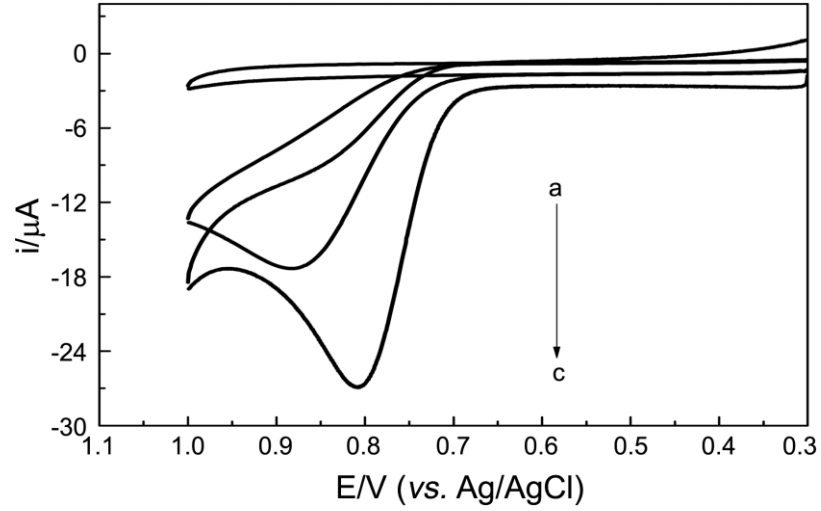
Poli(MB) modifiye CKE hazırlanmış ve hazırlanan elektrotun, nitrit iyonunun elektrokimyasal oksidasyonu üzerinde elektrokimyasal davranışı karakterize edilmiştir.

Poli(MB) modifiye elektrotu hazırlamak için 1 mM MB içeren $2,5 \times 10^{-3}$ M fosfat çözeltisinde (pH: 6,8), -1 V'tan +0,6 V'a 100 mV/s tarama hızında MB'nin elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Poli(MB) modifiye CKE ve çıplak CKE için $2,0 \times 10^{-3}$ M nitrit içeren $2,5 \times 10^{-2}$ M fosfat tamponunda (pH: 3,8) alınan

voltamogramlar Şekil 2.14'te verilmiştir. Çıplak CKE'de nitritin voltametrik davranışı, dönüşümsüz elektrot reaksiyonu +0,88 V'ta küçük cevap gösterir. Bu reaksiyon, nitritin nitrata iki elektron oksidasyon prosesi olarak aşağıda gösterilmiştir.



Poli(MB) modifiye CKE'de dönüşümsüz oksidasyon pik potansiyeli +0,81 V gibi daha düşük potansiyele kaymıştır ve çıplak CKE'nin anodik pik akımı ile kıyaslandığında poli(MB)'nin anodik pik akımının en az iki kat daha büyük olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 2.14. Hidrojen fosfat-sitrik asit tamponunda (pH: 3,8) $2,0 \times 10^{-3}$ M nitrit yokluğunda (a) ve varlığında (b) çıplak CKE'nin dönüşümlü voltamogramları. Ayrıca $2,0 \times 10^{-3}$ M nitrit varlığında poli(MB)-modifiye CKE'nin dönüşümlü voltamogramı (c)

* Tarama hızı: 20 mV/s; batırma zamanı: 45 s; oda sıcaklığı; elektrot boyutu: 2,0 mm

Aşırıpotansiyeldeki azalış ve pik akımındaki artışın, poli(MB) modifiye CKE'nin nitritin elektrooksidasyonunu etkili bir şekilde geliştireceği belirtilmiştir. Optimum koşullar altında, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotun $2,0 \times 10^{-6}$ M'dan $5,0 \times 10^{-4}$

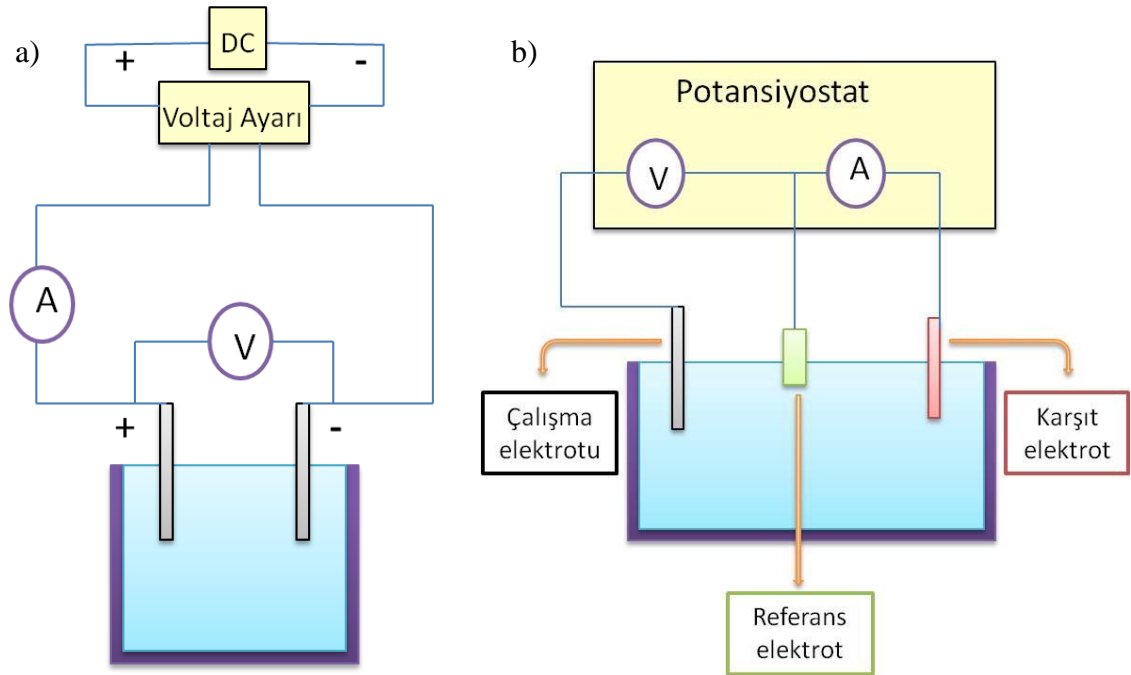
M konsantrasyon oranında, $2,0 \times 10^{-6}$ M tayin limiti ile ve 0,999 korelasyon katsayısı ile nitriti tayin edebildiği belirlenmiştir (Xu *et al.* 2012).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimya, elektronik bir iletken ile iyonik bir iletken (elektrolit) arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları inceler. Elektrokimyasal hücre, elektroaktif bileşen, destekleyici elektrolit içeren çözelti ve çalışma elektrotu, karşıt elektrot, referans elektrot olmak üzere üç ayrı elektrotu içeren bir sistemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyon iki elektrotlu veya üç elektrotlu hücrelerde yapılabilir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. (a) İki elektrotlu, (b) üç elektrotlu hücreler

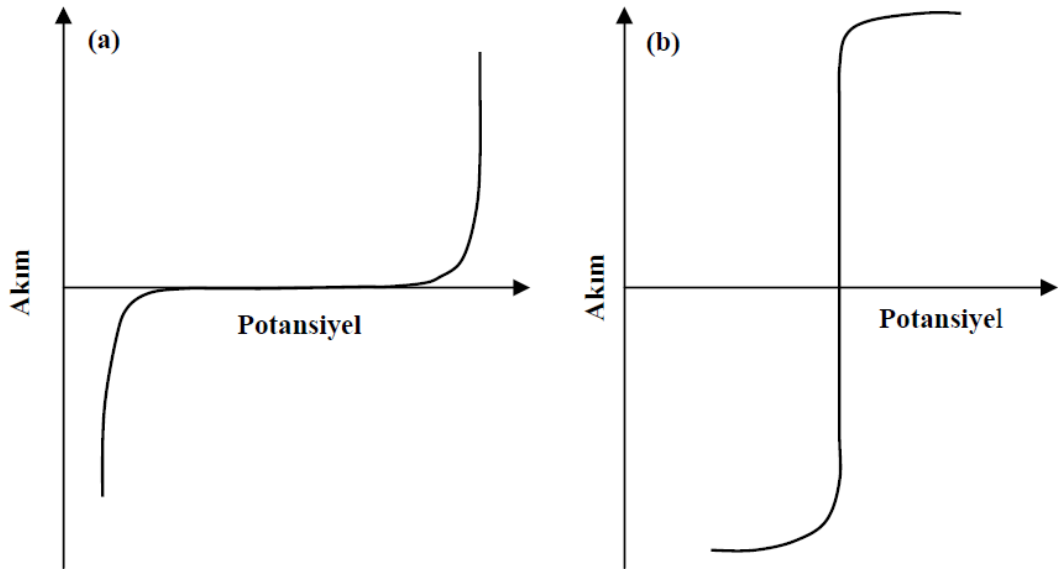
Bu çalışmada, üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanıldı ve çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için inert argon gazı atmosferinde çalışıldı.

3.1.2. Elektrotlar

Üç elektrotlu sistemlerde referans elektrot, çalışma elektrotu ve karşıt elektrot vardır.

3.1.2.a. Referans elektrotlar

Yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlara referans elektrotlar denilmektedir. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile herhangi bir ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Şekil 3.2’de ideal polarize ve polarize olmayan elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları verilmiştir. Genellikle referans elektrotlar polarize olmayan elektrotlardan seçilir.

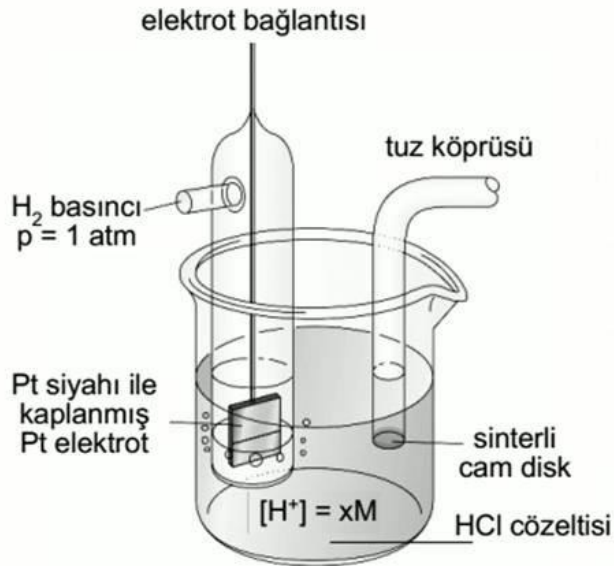


Şekil 3.2. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım potansiyel diyagramları

İdeal bir referans elektrot;

- i. Tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar.
- ii. Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır (az bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner).
- iii. Sıcaklık değişimiyle potansiyelde çok küçük bir histerisis gösterir.

Bilinen temel referans elektrot, standart hidrojen referans elektrottur (SHE). SHE bağlı yarı-hücre potansiyelleri hakkında bilgi veren genel bir referans elektrotudur. SHE'ler geçmişte referans elektrot olarak kullanılmalarının yanı sıra pH ölçümlerinde indikatör elektrot olarak da kullanılmışlardır. Geleneksel olarak SHE'nin potansiyeli tüm sıcaklıklarda sıfır volt olarak kabul edilir. Şekil 3.3'ün sol tarafındaki yarı hücre SHE olup SHE ve başka bir elektrot içeren bir galvanik hücrenin potansiyeli, diğer elektrotun potansiyeli olarak kabul edilir.



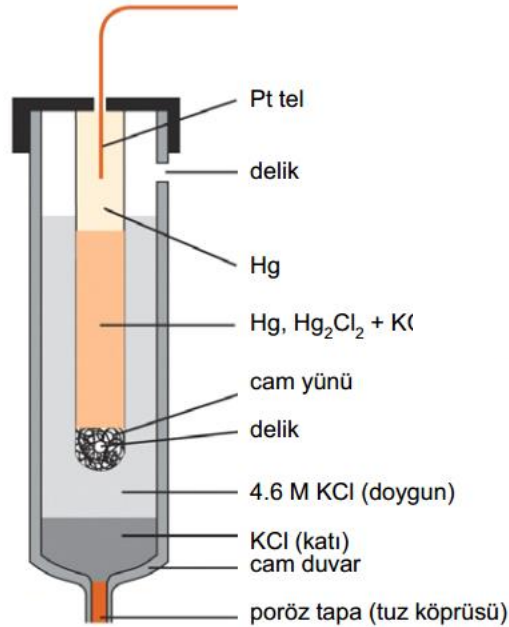
Şekil 3.3. Standart hidrojen referans elektrot

SHE'nin potansiyeli sıcaklık, çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu ve elektrot yüzeyindeki hidrojenin basıncına bağlıdır. Yarı hücre reaksiyonunun referans konumunda olması için bu parametrelerin çok dikkatli seçilmesi gerekir. SHE temelde

çok önemli olmasına rağmen, elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlük nedeniyle uygulamada pek kullanışlı değildir.

SHE'nin yerini Hg, Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması ve kullanımı daha kolay referans elektrotlar almıştır. En çok kullanılan referans elektrotlar, doymuş kalomel referans elektrot (DKE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrotlardır (Ag/AgCl).

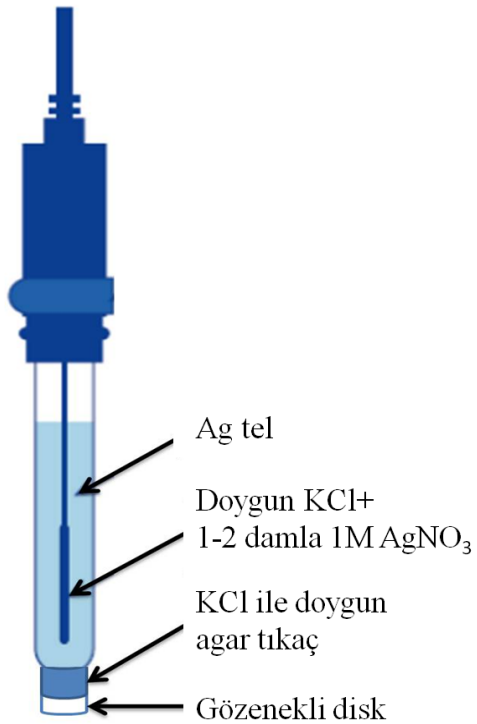
DKE, hazırlanması kolay olduğundan çok kullanılan bir elektrottur (Şekil 3.4). DKE, Hg_2Cl_2 ve metalik cıvadan oluşturulmuş bir karışım ve KCl çözeltisinden oluşur. DKE'nin potansiyeli standart hidrojen elektrotuna karşı, 25°C 'de $0,244\text{ V}$ 'tur. DKE'de aşağıdaki dönüşümlü reaksiyon meydana gelir.



Şekil 3.4. Doymuş kalomel referans elektrot

60°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilmesi Ag/AgCl referans elektrotların DKE'ye göre bir avantajıdır. Ayrıca, cıva(I) iyonları, gümüş iyonlarına göre daha fazla numune bileşeniyle reaksiyona girerler ve bu tür reaksiyonlar elektrotla analit çözeltisi arasındaki bağlantının tıkanmasına neden olabilir.

Çalışmalarımızda referans elektrot olarak laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanabilen ve en kullanışlı referans elektrotlardan birisi olan Ag/AgCl elektrotunu kullandık (Şekil 3.5). Bu elektrot, bir Ag telin elektrolitik yoldan AgCl ile kaplandıktan sonra hem AgCl hem de KCl yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilmiştir. Seyreltik hidroklorik asit çözeltisine batırılmış bir Ag tele yükseltgeyici bir potansiyel uygulanırsa Ag tele sıkıca bağlanmış ince bir tabaka AgCl elde edilir.



Şekil 3.5. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot

Ag/AgCl elektrota ait yarı hücre tepkimesi,



şeklindedir ve elektrot potansiyeli,

$$E = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - 0,059 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.3)$$

eşitliği ile verilir. Gümüş-gümüş klorür elektrotun potansiyeli, SHE'a karşı 25°C'de 0,199 V'tur.

3.1.2.b. Karşıt elektrotlar

Karşıt elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Çalışmalarımızda karşıt elektrot olarak Platin tel elektrotlar (Şekil 3.6) kullanıldı.



Şekil 3.6. Platin tel karşıt elektrotlar

3.1.2.c. Çalışma elektrotları

Çalışma elektrotu, üzerinde istenilen elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. Bu durumlarda çalışma elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir yüzey görevi görür. İdeal bir çalışma elektrotu, analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Elektrokimyasal deneylerin birçoğu için, çalışma elektrotu altın, platin ve camsı karbon gibi "inert" bir materyaldir. Şekil 3.7’de voltametrik çalışmalarda kullanılan bir çalışma elektrotu görülmektedir.

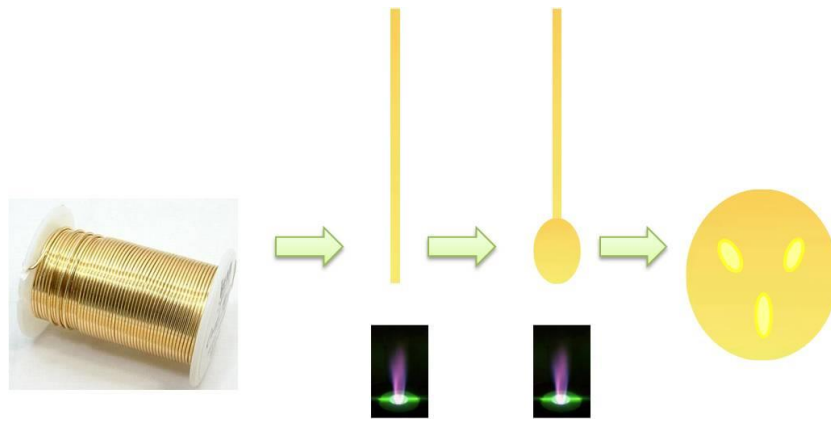


Şekil 3.7. Voltametri tekniğinde kullanılan bir çalışma elektrotu

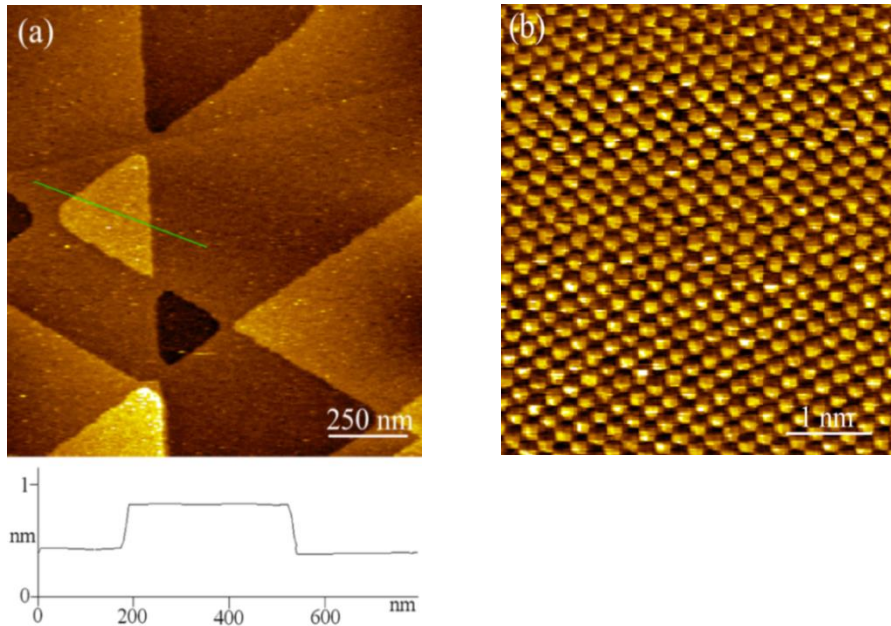
Mikroelektrolar genellikle, çalışma elektrotu görevi görecek metalin birkaç mm^2 çapındaki diskinin, bir iletken tel ile bağlantısı sağlanacak şekilde teflon veya cam tüpün uç kısmına yerleştirilmesi ile hazırlanır. Yapılan çalışmaların ve karakterizasyon işlemlerinin sağlıklı olarak yürütülebilmesi için çalışma elektrotunun özellikleri ve morfolojisinin bilinmesi önemlidir. Bu amaçla, elektrokimyasal çalışmalarda polikristal Au ve kalem grafit elektrot (KGE) kullanıldı. Morfolojik çalışmalarda (111) tek kristal yönelimine sahip Au elektrot hazırlanarak kullanıldı. Au(111), daha yüksek atom yoğunluğuna ve daha düşük yüzey enerjisine sahiptir (Woll *et al.* 1989). Dolayısıyla hazırlanması diğer Au kristal yapılarına göre daha kolaydır. Optik incelemeler için ise ITO- kaplı kuartz elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır.

3.1.2.d. Au(111) substratın hazırlanışı

Yaklaşık olarak 1,0 mm çapında polikristalin Au telin (% 99,999 saflıkta) ucu H₂ alevinde eritilip damla formu oluşturulduktan sonra, eritilip soğutularak damla üzerinde yaklaşık 1000-500 µm çaplarında birkaç eliptik (111) yüzeyleri elde edildi (Şekil 3.8). Şekil 3.9'da bu yüzeylere ait STM görüntüsü verilmektedir (Alanyalıoğlu *et al.* 2009).



Şekil 3.8. Au(111) kristal yapısına sahip substratın hazırlanışı



Şekil 3.9. Au(111) yüzeyine ait STM görüntüleri

* (a) Moleküler boyutta ve (b) atomik boyutta

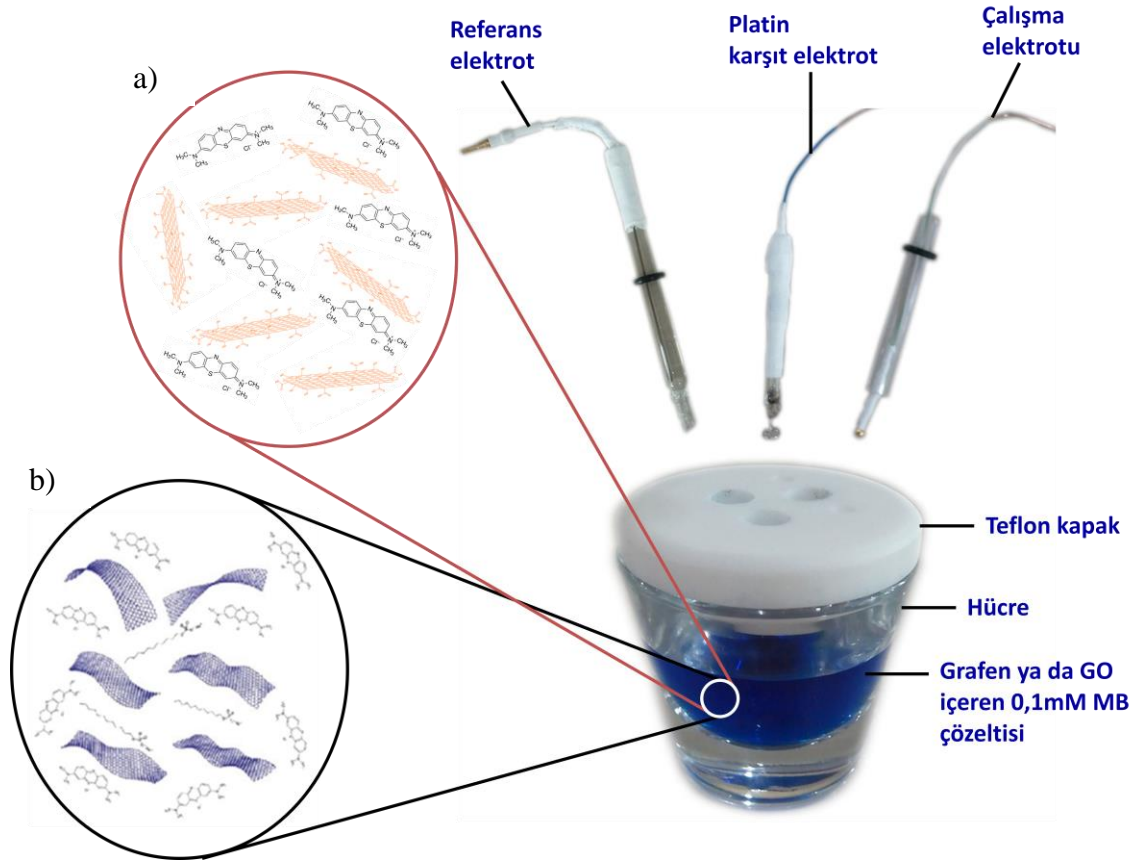
Bu yüzeyler atomik seviyede düz olup, üçgensel biçimler hekzagonal altın yüzeyine has atomik basamaklardır ve bu basamakların kalınlığı yaklaşık bir Au atomunun çapı kadardır. Bu yüzeyler morfolojik incelemelerde referans yüzeyler olarak kullanılmaktadır.

3.1.3. Çözücü ve destekleyici elektrolit

Elektrokimyasal reaksiyonda, elektroaktif maddeyi çözecek çözücünün yüksek dielektrik sabitine sahip olması gerekir. Diğer önemli hususta, çözücünün parçalanma potansiyelinin elektroaktif bileşiğinkinden büyük olmasıdır. Aksi halde çözücünün kendisi reaksiyona girer. Aynı durum destekleyici elektrolit için de geçerlidir. Bu yüzden destekleyici elektrolit inert olarak seçilmelidir. Protik (sulu) ortamda böyle bir problem yoktur. Çalışmalarımız sulu ortamda gerçekleştirildiğinden destekleyici elektrolit kullanılmamıştır.

3.1.4. Kimyasallar ve deneysel prosedür

Elektrokimyasal çalışmalar 0,1 M borat tampon ortamında (pH: 9,0) gerçekleştirilmiştir. 0,1 M borat tamponu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak hazırlanmış ve çözeltinin pH'sı pH-metre ile 9,0'a ayarlanmıştır. Borat tamponunda MB çözülerek 0,1 mM konsantrasyonunda MB çözeltisi elde edilmiştir. Poli(MB)/grafen nanokompozit yapılarını elde edebilmek amacıyla ise, hazırlanan MB çözeltisine belli oranda grafen katkılanmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda çözeltide bulunan MB'nin çözünürlüğünü artırmak için hücre sıcaklığı termostat sistemi ile 30°C'ye sabitlenmiştir. Çözeltide bulunan çözünmüş oksijenin etkisini yok etmek için her çalışmadan önce hücre çözeltisi Argon gazı ile 15 dakika muamele edilmiştir. Genel hücre dizaynı Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Deneysel işlem basamakları (a) MB+GO ya da (b) MB+grafen tabakaları/SDS süspansiyonu

Yapılan çalışmada kullanılan kimyasalların listesi aşağıda verilmiştir.

- i. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Fluka)
- ii. Metilen mavisi (Merck)
- iii. SDS (Sigma Aldrich)
- iv. Etil alkol (Riedel-de Haën)
- v. KNO_3 (Merck)
- vi. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Merck)
- vii. H_2SO_4 (Fluka)
- viii. HCl (Sigma Aldrich)
- ix. H_2O_2 (Sigma Aldrich)
- x. KMnO_4 (Sigma Aldrich)

- xi. $K_2S_2O_8$ (Sigma Aldrich)
- xii. P_2O_5 (Sigma Aldrich)
- xiii. Toz grafit (325 mesh, Alfa Aesar)
- xiv. $NaNO_2$ (Sigma Aldrich)

3.1.4.a. Grafenin elektrokimyasal sentezi

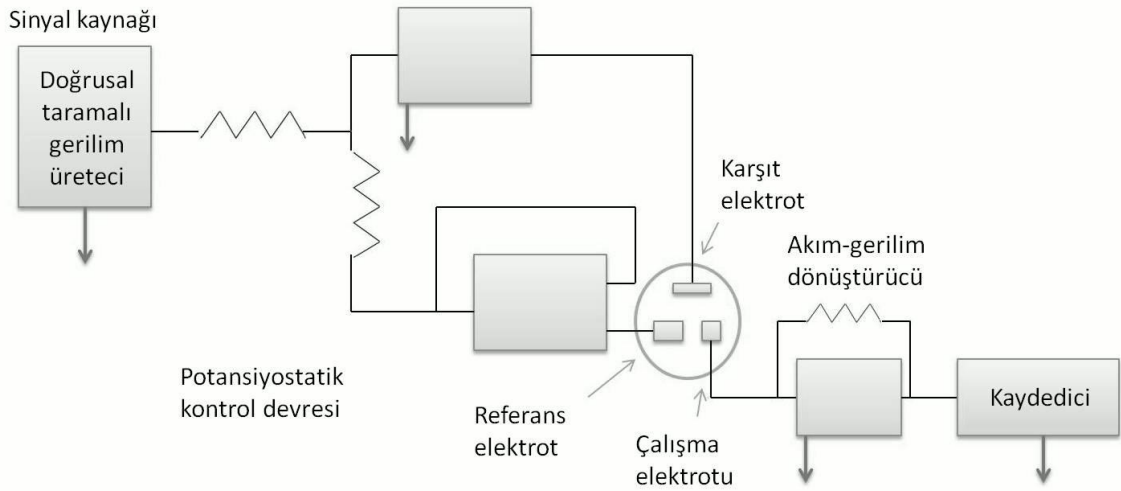
Grafen tabakaları (GT) içeren SDS süspansiyonu, ard arda gerçekleştirilen iki adımla üretilmiştir: İlk adım, 24 saat 2 V sabit potansiyelde oksidasyon ile grafit elektrotun içine SDS'nin elektrokimyasal katkılmasından ibarettir. Bu elektrokimyasal prosedür, çalışma elektrotu olarak grafit bir çubuk (Goodfellow, İngiltere, 1 cm çapında, %99.997 saflıkta) kullanılarak 0.1 M SDS çözeltisinde yapıldı. Referans elektrot olarak Platin (Pt) tel yarı referans elektrot ve karşıt elektrot olarak Pt folyo elektrot kullanıldı. İkinci adım, aynı çözeltide 2 saat -1 V sabit potansiyelde redüksiyon ile bu SDS-katkılanmış grafit elektrotun ayrışmasıdır (Alanyalıoğlu *et al.* 2012). Elektrokimyasal çalışmalar, Epsilon potansiyostat sisteminde yapılmıştır. Elde edilen GT/SDS dispersiyonu, büyük grafitik yığınları uzaklaştırmak için 15 dakika 1000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Bu prosedürler ile çok kararlı GT/SDS süspansiyonu elde edilmiştir.

3.1.4.b. Grafenin kimyasal sentezi

GO'yu hazırlamak için modifiye Hummer's metodu kullanıldı (Hummers and Offeman 1958). Tipik olarak, 3 g grafit tozu (Alfa Aesar), 2,5 g $K_2S_2O_8$ ve 2,5 g P_2O_5 içeren 12 ml konsantre H_2SO_4 çözeltisine eklendi. Çözeltinin sıcaklığı 5 saat $80^\circ C$ 'de sabitlenmiştir. Daha sonra çözelti, sıcaklığı hemen hemen oda sıcaklığına düşüncüye kadar soğutuldu ve 500 ml Milli-Q ultra-saf su (iletkenlik: $5,5 \mu S m^{-1}$) ile seyreltildi. Karışım 0,2 μm nylon66 membran (Supelco) ile filtrelendi ve artık kimyasalları uzaklaştırmak için yıkandı. Elde edilen ürün kurutuldu ve ilk oksitlenmiş grafit toplandı. İlk oksitlenmiş grafit, karıştırma ve soğutma koşulları altında 15 g $KMnO_4$ 'ün aşamalı olarak eklenmesiyle $0^\circ C$ 'de 12 ml konsantre H_2SO_4 ile tekrar okside edildi. Karışımın sıcaklığı 3 saat $35^\circ C$ 'de sabitlendi ve 250 ml ultra-saf su ile buz banyosunda aşamalı

olarak seyreltildi. Karışım ultra-saf su ile tekrar seyreltildi. Daha sonra 20 ml H_2O_2 eklendi. Karışım 15 dakika bekletildi ve rengi brilliant sarısına dönüştü. Karışım filtrelendi ve 1:10 sulu HCl çözeltisi ve ultra-saf su ile yıkandı. Elde edilen GO tozu kurutuldu ve %0,5 grafit oksit dispersiyonunda 1 hafta diyaliz edildi. Stabil GO dispersiyonunu elde etmek için 200 mg katı grafit oksit ultrasonik muamele ile 400 ml ultra-saf suda oda sıcaklığında 2 saat dispers edildi. Dispersiyon, siyah-kahverengi GO sulu koloidinde oluşan az miktarda çökmeyi uzaklaştırmak için 15 dakika 1000 rpm'de santrifüj edildi. Bu homojen GO dispersiyonunun kararlı olduğu birkaç ay test edildi.

3.1.5. Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat)



Şekil 3.11. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat

Elektroanalitik amaçlı cihazlar genel olarak dört ana bölümden oluşur (Şekil 3.11). Elektrokimyasal analiz cihazı (potansiyostat), referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan ve özellikle potansiyel kontrollü elektroliz için kullanılan elektronik bir aygıttır. Elektrokimyasal hücrede, potansiyelleri zamanla doğrusal bir şekilde değişen ve iletken tuz içeren çözelti içine daldırılmış çalışma, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunmaktadır. Gürültüleri en aza indirmek amacıyla hücreye Faraday kafesi ilave edilmiştir. Sinyal kaynağı, integrasyon devrelerine benzer doğrusal taramalı potansiyel üreticidir. Kaynaktan gelen çıkış sinyali bir potansiyostatik devreye beslenir, yani sinyal ilk olarak potansiyel kontrol devresine gelir.

Çalışmalarda, GAMRY Instruments Reference 600 tipi işlemsel yükselteçli potansiyostat kullanılmıştır. Ayrıca bu potansiyostatlar yardımıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri, polarografi, potansiyel kontrollü kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi değişik teknikler kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizler yapılabilir.

3.2. Yöntemler

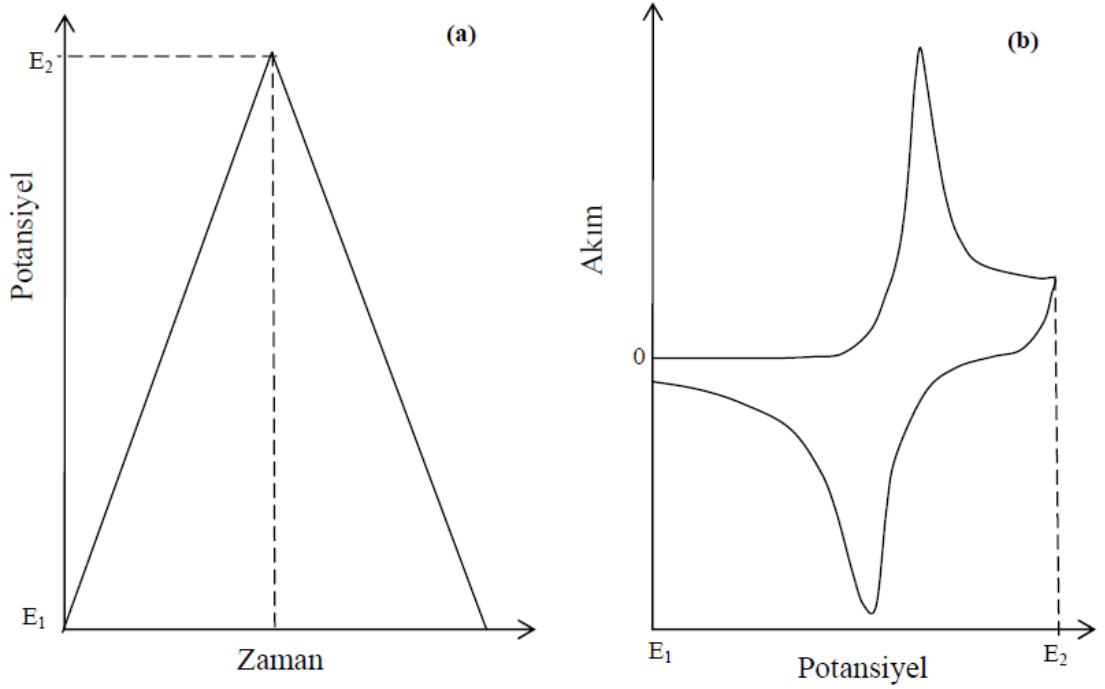
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler

3.2.1.a. Voltametri

Voltametri, özellikle voltametrimin özel bir tipi olan polarografi, Nobel ödüllü araştırmacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilmiştir. Voltametri, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanılarak, analit hakkında bilgi edilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Voltametriye elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyel uyarma sinyalleri uygulanır ve bu uyarma sinyalleri, yönteme göre karakteristik akım oluşturur. Bu teknik genel olarak; elektrokimyasal hücredeki polarize olabilen bir çalışma elektrotu ile bir referans elektrot arasına değeri zamanla değiştirilen gerilim uyarma sinyali uygulanıp, üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akımın ölçülmesine ve iki elektrotlu hücrelerde ise iki elektrot arasındaki akımın ölçülmesine dayanır.

Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler arasında çok yaygın kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltametri tekniğinde, çalışma elektrotunun potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak, E1 potansiyelinden E2 potansiyeline doğru sabit bir tarama hızında değiştirilir ve E2 dönüşüm potansiyeline erişildikten sonra tarama yönü değiştirilerek aynı tarama hızında, E2 potansiyelinden E1 potansiyeline doğru potansiyel taraması yapılır. Bu şekilde tarama istenildiği kadar

tekrarlanır ve tarama hızı 0,01 mV/s'den 100000 V/s'e kadar değiştirilebilir. Tüm bu potansiyel taraması sonucunda çalışma elektrotunda meydana gelen akım, potansiyele karşı grafik edilir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Dönüşümlü voltametri tekniğinde çalışma elektrotuna zamanla uygulanan potansiyel (a) ve bunun sonucunda oluşan akım-potansiyel eğrisi (voltamogram) (b)

Voltamogramlar genellikle voltametrik dalga adı verilen sigmoidal şekilli (S şeklinde) eğrilerdir. Dik artıştan sonra meydana gelen sabit akıma “Difüzyon kontrollü akım” veya “Limit akım (i_l)” denir. Bu akım, analitin kütle transferiyle elektrot yüzeyine taşınma hızındaki sınırlamadan kaynaklanır. Akımın bu noktadan sonraki azalışı, potansiyel taraması durdurulsa bile aynı şekilde devam eder. Karıştırılan bir çözeltide limit akım genellikle analitin derişimiyle doğru orantılıdır. Bu yüzden;

$$\dot{I}_{\text{Limit}} = k.C_A \quad (3.4)$$

Burada, CA , analit konsantrasyonu; k , bir sabittir. Kantitatif voltametri bu ilişkiye dayanır. Akımın limit akımın yarısına eşit olduğu potansiyele “Yarı pik potansiyeli” denir ($E_{1/2}$). Yarı pik potansiyelleri bazen bir çözeltideki bileşenlerin belirlenmesinde faydalıdır.

Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü (önce elektron transferi daha sonrada kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği EC tipi dönüşümlü) olabilir. Genel olarak elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar, reaksiyon mekanizması bir voltamogramın şeklini belirleyici unsurlardır.

Dönüşümlü bir sistem için temsili reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Dönüşümsüz reaksiyonlarda dönüşüm taramasında herhangi bir pik akımı gözlenmeyip temsili reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Önce elektron transferi daha sonra kimyasal reaksiyondan kaynaklanan (yarı-dönüşümlü) voltamogramlarda küçük bir dönüşüm piki görmek mümkündür.



Ürünün kararlı olmadığı durumlarda, anodik pik akımının değeri, katodik pik akımının değerine göre daha küçük olur ve ürün çok hızlı bir biçimde tüketildiğinde dönüşüm piki tamamen kaybolur.

Dönüşümlü voltametri tekniğinde pik akımları Randles-Sevcik eşitliği ile verilir (Malachuk 1969).

$$i_p = 2,687 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte, I_p , pik akımı (Amper); C , elektroaktif türün çözelti konsantrasyonu (mol/cm^3); A , çalışma elektrotunun yüzey alanı (cm^2); D , elektroaktif türün difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); v , tarama hızı (V/s) olarak verilmiştir Sabit bir tarama hızı uygulandığında, I_p değeri maddenin derişimi ile doğru orantılıdır ve bundan yararlanılarak kantitatif analiz yapılabilir.

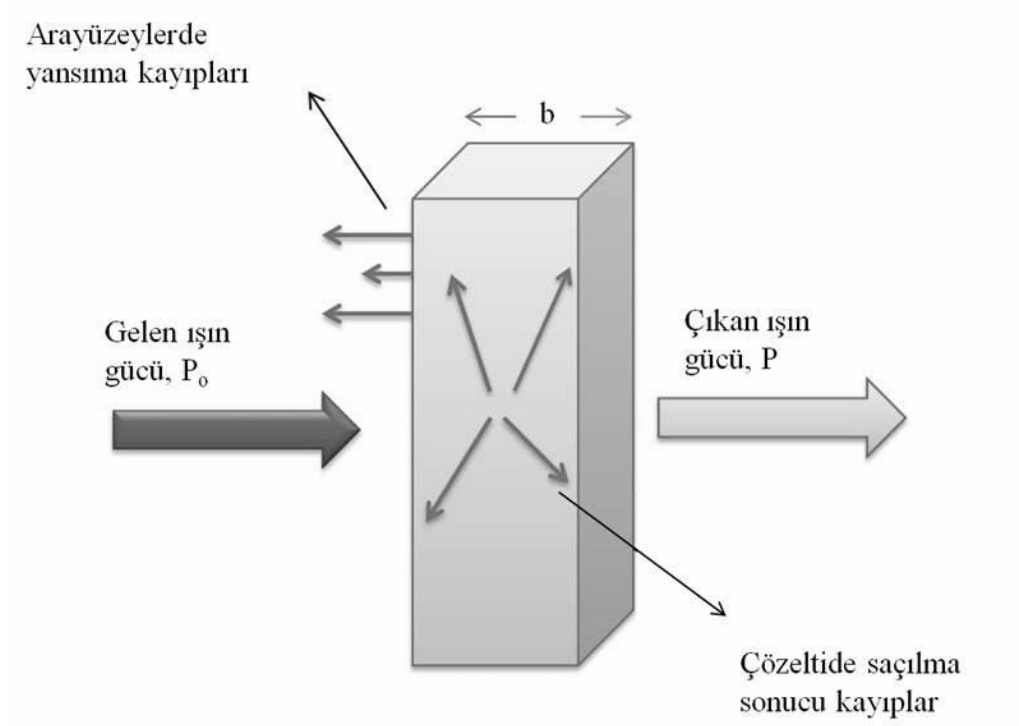
3.2.1.b. Potansiyel kontrollü elektroliz

Bu yöntemde elektrot potansiyeli sabit tutularak reaksiyon yapılır. Elektroaktif türün yükseltgenme veya indirgenmesi reaksiyonunda, yüzeye gelen elektroaktif tür miktarı zamanla azalacak, zamana bağlı olarak akım da düşecek ve reaksiyon sona erecektir. Bu teknik sayesinde akım da kontrol edilerek elektroaktif türler yüzeyde istenilen kalınlıkta elektrokimyasal olarak biriktirilebilir. Potansiyel kontrollü elektroliz ancak üç elektrotlu sistemlerde uygulanabilmektedir.

3.2.2. Moleküler absorpsiyon yöntemleri

3.2.2.a. Ultraviyole-görünür bölge (UV-visible) absorpsiyon spektroskopisi

Elektromanyetik ışının katı, sıvı, gaz ortamdan geçtiğinde bazı frekanslarının ortam tarafından seçici olarak tutulması absorpsiyon prosesidir. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşimin analizinde kullanılmaktadır. Absorpsiyon prosesi, Lambert-Beer kanunu ile açıklanmaktadır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. Radyasyonun absorpsiyonu, yansımaları ve saçılması

Lambert-Beer kanununa göre

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte, A; Absorbans, T; geçirgenlik, P₀; gelen ışının gücü, P; çıkan ışının gücü, ε; molar absorbtivite katsayısı (L.mol⁻¹.cm⁻¹), b; ışının madde içinde aldığı yol uzunluğu (cm) ve c; numune konsantrasyonu (mol.L⁻¹)'dur.

Absorbans ile geçirgenlik arasında,

$$A = -\log T = -\log \%T \quad (3.10)$$

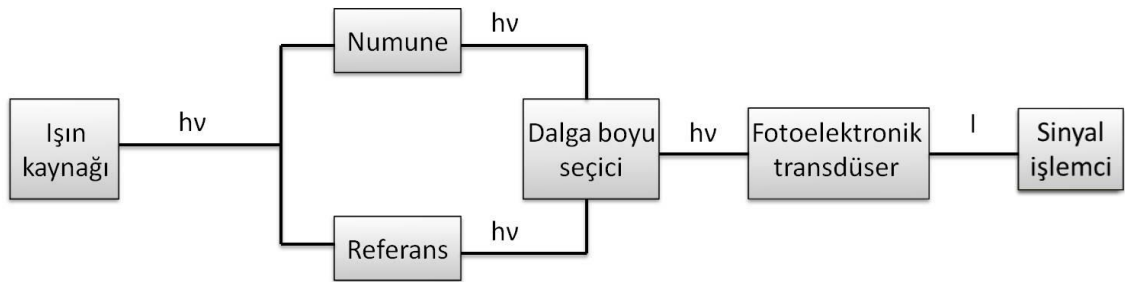
İlişkisi vardır ve %T, yüzde geçirgenlik adını alır.

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Radyasyonu absorblayan türler bir üst enerji seviyelerine uyarılırlar. Her bir molekül için absorpsiyon piklerinin dalga boyları (enerjileri) farklıdır ve bu yüzden uyarılma dalga boyları incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Uyarılmış türlerin yaşam süreleri kısa olup çeşitli ışımali ve ışımsız durulmalar ile absorplanan enerjiler dışarı verilir. Moleküler bir M türünün ultraviyole veya görünür ışını absorplaması iki basamakta gerçekleşen bir olaydır. Bunlardan ilki, o türün elektronik uyarılmasıdır (3.11).



M ile hv fotonu arasındaki reaksiyon ürünü, elektronik olarak uyarılmış M* ile gösterilen türdür. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup çeşitli durulma süreçleriyle başka türlere dönüşürler. En yaygın durulma tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü durumdur.

Moleküler absorpsiyon ölçümleri için kullanılan çift ışın yollu spektrofotometre Şekil 3.14'te verilmiştir.



Şekil 3.14. Moleküler absorpsiyon cihazları için genel şema

Bu cihazlarda bir dış radyasyon kaynağı (tungsten lamba, hidrojen veya döteryum lamba, ksenon lamba) ve ondan bağımsız bir numune kısmı (sıvılar için küvet içindeki sıvı çözelti, katılar için optikçe geçirgen elektrot (OTE) üzerine adsorblanmış katı

materyal) vardır. Bazı cihazlarda ışın, dalga boyu seçiciden geçtikten sonra numuneye ulaşırken bazılarında ise, önce numuneden geçen ışın daha sonra dalga boyu seçiciye ulaşır. Numune ve dalga boyu seçiciden geçen ışın fotoelektrik transduser (foton çoğaltıcı tüp veya fotodiyot serileri) vasıtasıyla dedekte edildikten sonra, sinyal işlemci vasıtasıyla anlaşılır hale dönüştürülür.

Moleküler absorpsiyon çalışmaları, Shimadzu marka UV-3101PC model spektrofotometre kullanılarak yapıldı.

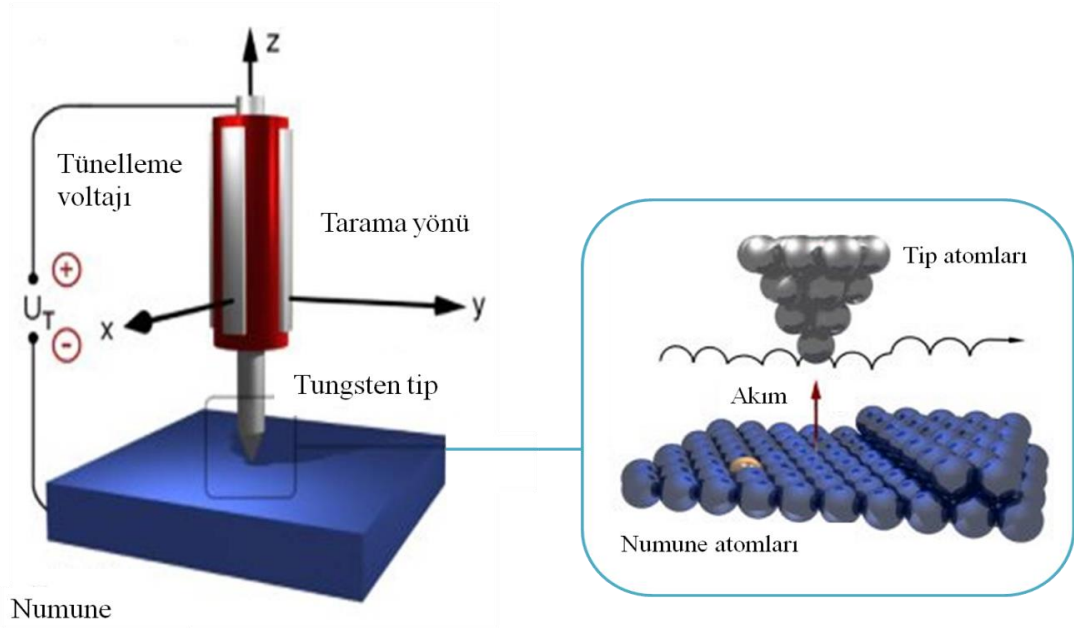
3.2.3. Yüzey analiz yöntemleri

Yüksek ayrıma sahip taramalı prob (uç) mikroskopları (SPM) kullanılmak suretiyle yüzeyler hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilebilmektedir (Skoog *et al.* 1998). Günümüzde yüzey ayrıntılarını atomik boyutta incelemek mümkündür.

SPM, yüzey ayrıntılarını atomik seviyeye kadar çözümleme kabiliyetine sahiptirler. Optik ve elektron mikroskoplarından farklı olarak SPM sadece numunenin yanlamasına x ve y eksenlerinde yüzey incelemesi yapmakla kalmaz, aynı zamanda yüzeye dik z ekseni boyunca da inceleme yapar. SPM'in x ve y yönlerinde ayırıcılığı ideal numuneler için en iyi cihazlar kullanıldığında, 0,1 Å'a kadar çıkabilir. 1982'de iki bilim adamı Binnig ve Rohrer, yüzey yapısının incelenmesi için yeni bir teknik olan taramalı tünelleme mikroskobunu (STM) geliştirdiler. STM, en önemli iki SPM tekniğinden biridir.

3.2.4.a. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)

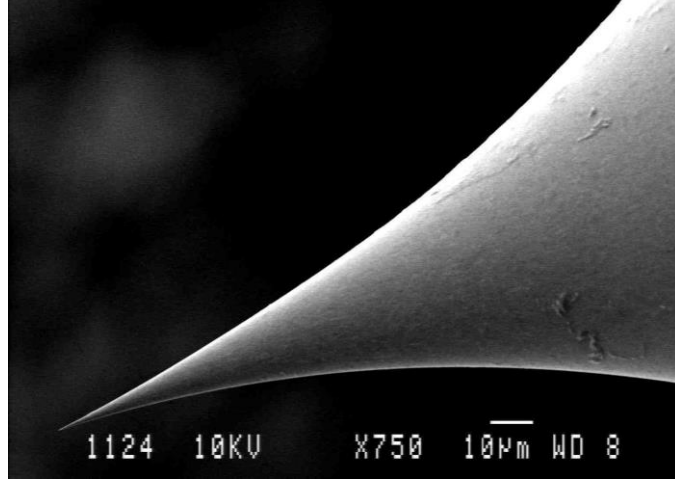
STM, iletken veya yarıiletken katı yüzeylerin özelliklerini yüksek ayrıştırma ile (0,1 Å) atomik boyutta inceleme olanağı sağlar. STM ile yalıtkan numunelerin yüzeyleri incelenemez. Şekil 3.15'te STM tarayıcı kısmının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.15. Tip metali ve numune yüzeyi arasındaki elektronların tünellenmesi

STM, atomik ölçekte çözünürlük sağladığı için bilimsel araştırmalarda ve endüstriyel alanlarda geniş kullanıma sahiptir. STM’de çok ince metalik bir ucu iletken numuneye birkaç Å yaklaştırılıp uç ile numune arasına ($U \leq 4V$) bir voltaj uygulanması durumunda; uç, numune ile fiziksel temas halinde olmamasına rağmen numuneden uca veya uçtan numuneye doğru küçük bir elektrik akımı (0,01 nA – 50 nA) akar. Bu olay ‘Elektron Tünellemesi’ olarak adlandırılır. Akım veya uç pozisyonunda meydana gelen değişimlerden yüzeyin haritası çıkarılabilmektedir. Tünelleme akımının uç–numune aralığına eksponansiyel bağlılığı yüksek dikey çözünürlükte sonuçlanır. 0,01 Å’a kadar dikey çözünürlük elde edilirken, enine çözünürlük yaklaşık 0,1 Å’dur.

Tünelleme tipi, taramalı tünelleme mikroskobunun en önemli parçasıdır. Tipin ucu tek bir metal atomu ile sınırlı olduğunda en iyi görüntüler elde edilir. Bu özellikte bir tip, genellikle Pt/Ir alaşımı veya tungsten metalinden ibarettir (Şekil 3.16). Akımın yönü uygulanan voltajın işaretine bağlıdır. Eğer numune yüzeyi negatif yüklü ise elektronlar numunenin dolu orbitalinden tipin boş orbitaline geçecektir. Buradaki tünelleme akımı çok küçük değerlere sahip olup nA seviyesindedir.



Şekil 3.16. Tungsten tipin SEM görüntüsü

* Elektrokimyasal olarak aşındırılması ile elde edilen çok ince uç kısım

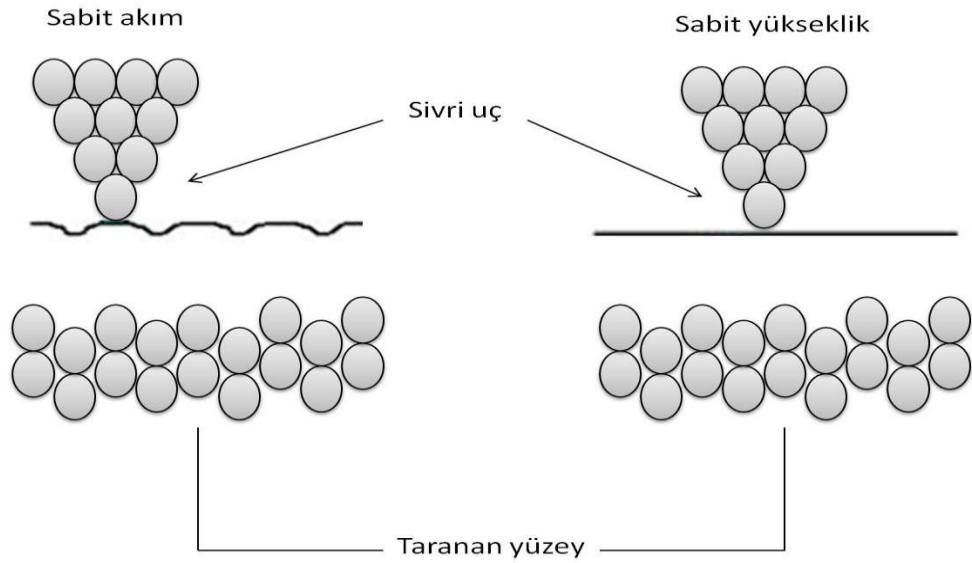
Tünelleme akımı elektron içermeyen bir ortamdan geçen akımdır; bir vakum, polar olmayan bir sıvı veya sulu bir elektrolit çözeltisi bile bu tür ortamlara örnek verilebilir. Taramalı tünelleme mikroskopik ucu için tünelleme akımının büyüklüğü I_t olarak

$$I_t = Ve^{-Cd} \quad (3.12)$$

eşitliği ile verilir. Burada V iletkenler arasındaki potansiyel farkı, C iletkenlerin bileşimine bağlı bir sabit, d ise tipin ucundaki en alt (numuneye en yakın) atom ile numunedeki en yüksek (uca en yakın) atom arasındaki uzaklıktır.

STM tekniğinde iki farklı çalışma modu vardır. Birincisi sabit akım, diğeri ise sabit yükseklik modudur (Şekil 3.17). Sabit akım modu: Tip, geri besleme devresi kullanılarak akım sürekli sabit kalacak şekilde dikey olarak ayarlanır. Akım yerel durum yoğunluklarıyla orantılı olduğundan dolayı tarama esnasında uç, belirli bir sabit durum yoğunluğunu takip eder. Tünelleme akımı elde etmek için uç, yüzeye yeteri kadar yaklaştırılır. Tünelleme akımı I ölçülürken, uç yüzeyi tarar. Bu esnada tipin yüksekliğinde meydana gelen değişimler kaydedilerek görüntü oluşturulur.

Sabit yükseklik modu: Bu modda tipin ucu yüzeye yaklaştırıldıktan sonra uzaklık sabit tutulur ve tip yüzeyde hareket ettirilirken akım ölçülür. Ölçülen akıma bağlı olarak görüntü elde edilir. Bu mod atomik açıdan düz yüzeyler için uygundur. Sabit yükseklik modu, atomsal düz yüzeyleri daha hızlı (sabit akım modundan 100 kez daha hızlı) taramayı sağlar. Çünkü uç yüzey üzerinde her noktada aşağı yukarı hareket etmek zorunda değildir.



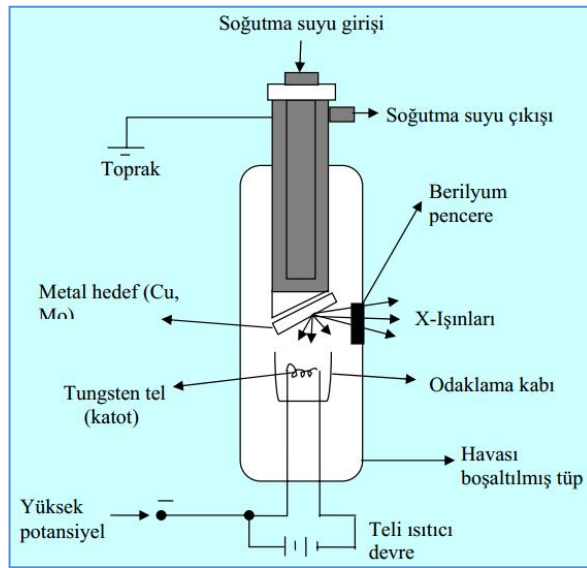
Şekil 3.17. STM tekniğinin sabit akım ve sabit yükseklik modlarının şematik gösterimi

Morfolojik incelemelerimizde, Molecular Imaging marka picoscan model STM sistemi kullanıldı.

3.2.4. Kristal yapı analiz yöntemleri

Pek çok malzemenin kristal yapısı günümüz literatüründe X-ışınları kırınımı (XRD) tekniğinden yararlanılarak belirlenmektedir. Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı XRD kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir.

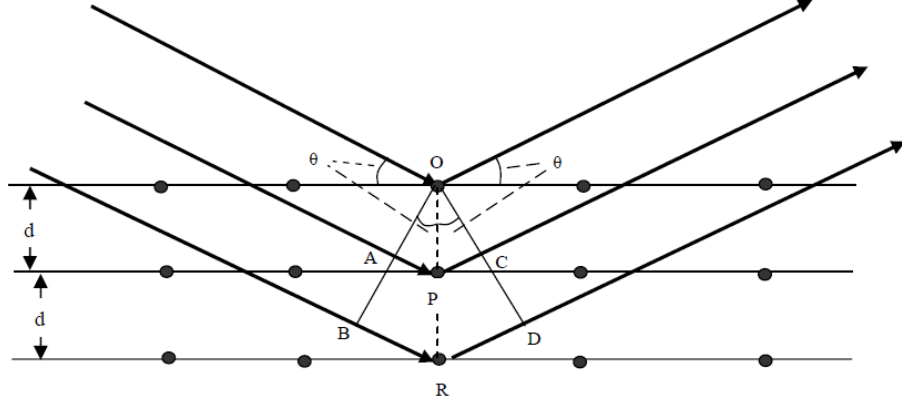
X-ışınları yüksek enerjili ışınlardır (dalga boyu aralığı; $10^{-5} - 10^2 \text{ \AA}$). Ancak klasik X-ışınları $0,1-25 \text{ \AA}$ aralığındaki bölgeyi kapsar. X ışını kaynakları, ultraviyole ve görünür bölge emisyon kaynakları gibi hem sürekli, hem de çizgi spektrumu oluştururlar. Sürekli ışımaya beyaz ışımaya da denir. XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit X-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak X-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit X-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır (Şekil 3.18). Hareket eden yüklü parçacıklar aniden durdurulduğunda, kinetik enerji kayıpları ile uyumlu fotonlar yayımlarlar. Yüksek enerjili elektronlar katı bir hedefe çarptırılırlarsa, enerjilerini kaybederek X-ışınları bölgesinde sürekli radyasyon yayımlarlar.



Şekil 3.18. Bir X-ışını tüpü

XRD, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansımaları olayıdır. W. L. Bragg 1912 yılında Şekil 3.19'da görüldüğü gibi kristallerin XRD'sini incelemiştir. X-ışınları demeti kristal yüzeyine θ açısıyla gönderildiğinde, ışımaların bir kısmı yüzey atomlarıyla etkileşerek saçılır. Saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka atomlarıyla etkileşir ve yine bir kısmı saçılırken, bir kısmı üçüncü tabakaya geçer. Burada ince bir ışın demeti kristal yüzeyine θ açısıyla çarpmaktadır. n bir tam sayı olmak üzere,

$$AP + PC = n \lambda \quad (3.13)$$



Şekil 3.19. Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı

Kristal tabakalar arası mesafe d olmak üzere,

$$AP = PC = d \sin\theta \quad (3.14)$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle;

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (3.15)$$

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan x-ışınının dalga boyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder. Bunun dışındaki tüm açılarda olumsuz girişim meydana gelir. Kristal yapı analiz çalışmaları, Cu-K α ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) kaynaklı, Rigaku-2200 D/Max. marka X-ışınları difraktometresi ile yapıldı.

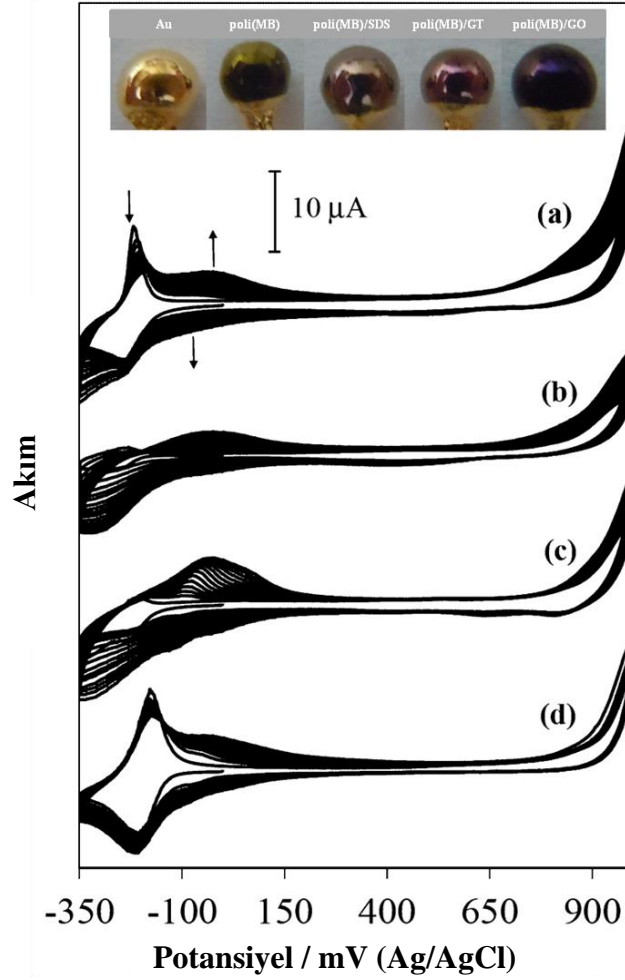
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, çeşitli elektrotlar üzerinde metilen mavisinin (MB) elektropolimerizasyon ortamına kimyasal olarak sentezlenen grafen oksit (GO) dispersiyonu ve elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen grafen tabakaları (GT) içeren SDS süspansiyonu katılarak poli(MB)/grafen nanokompozit yapılarının oluşturulması ve sentezlenen nanokompozit elektrotların nitritin amperometrik tayininde kullanılması amaçlanmıştır. Elektrokimyasal olarak hazırlanmış GT/SDS süspansiyonu veya kimyasal olarak hazırlanmış GO dispersiyonu kullanılarak elde edilen poli(MB)/grafen modifiye elektrotların elektrokatalitik özellikleri karşılaştırılarak sunulmuştur. Bu amaç doğrultusunda nanokompozit film yapılarının hazırlanması için dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılmıştır. Nanokompozit film yapılarının karakterizasyonu için UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, X-ışınları kırınımı tekniği ve taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) teknikleri kullanılmıştır.

4.1. Elektrokimya

Poli(MB)/grafen nanokompozit yapılarını elde edebilmek amacıyla MB'nin elektropolimerizasyon ortamına 20 µg/ml GT içeren 2,5 mM SDS süspansiyonu veya 20 µg/ml GO dispersiyonu katılmıştır. MB'nin elektropolimerizasyonu için daha önce yapılan çalışmalarda optimum pH değeri 9,0 olarak belirlenmiştir (Kaplan *et al.* 2010; Liu and Mu 1999). Bu nedenle MB'nin elektropolimerizasyonu için pH 9,0 olan 0,1 M borat tampon çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 4.1.a'da 0,1 mM MB içeren 0,1 M borat tampon çözeltisi (pH 9,0) içerisinde polikristal Au elektrot üzerinde, MB'nin elektropolimerizasyonu için ardışık olarak alınmış voltamogramlar verilmiştir. Potansiyel taraması, 0 mV'tan başlayarak -350 ile +1000 mV arasında gerçekleşmiştir. Çalışma elektrotunun potansiyeli 0 mV'tan -350 mV'a doğru tarandığında, -225 mV'ta katodik bir pik oluşumu gözlenmiştir. Potansiyel pozitif yöne çevrildiğinde -210 mV'ta bir anodik pik ortaya çıkmaktadır. Bu pik çifti dönüşümlü olup, sırasıyla MB'nin indirgenmesi ve yükseltgenmesine karşılık geldiği bilinmektedir (Karyakin *et al.* 1993).

Daha pozitif potansiyellere doğru tarama devam ettirildiğinde yaklaşık +800 mV'tan sonra akım değerinin ani şekilde arttığı görülmektedir. Bu potansiyelden sonra MB molekülünün oksidasyonu ile radikalik karbokasyon formunun oluştuğu ve oluşan radikallerin birleşmesi ile de polimerik MB filminin oluştuğu tahmin edilmektedir (Kertesz and Berkel 2001).



Şekil 4.1 0,1 mM MB içeren 0,1 M borat tamponunda (pH: 9,0), polikristal Au elektrotta MB'nin (a), polimerizasyon ortamına 2,5 mM SDS (b), 20 µg/ml GT / 2,5 mM SDS (c) ve 20 µg/ml GO (d) katkılı olduğunda elektropolimerizasyonu için alınmış 15 voltamogram. Ekte: top şeklindeki Au yüzeyinin ve poli(MB), poli(MB)/SDS, poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO modifiye Au elektrotlarının dijital fotoğrafları

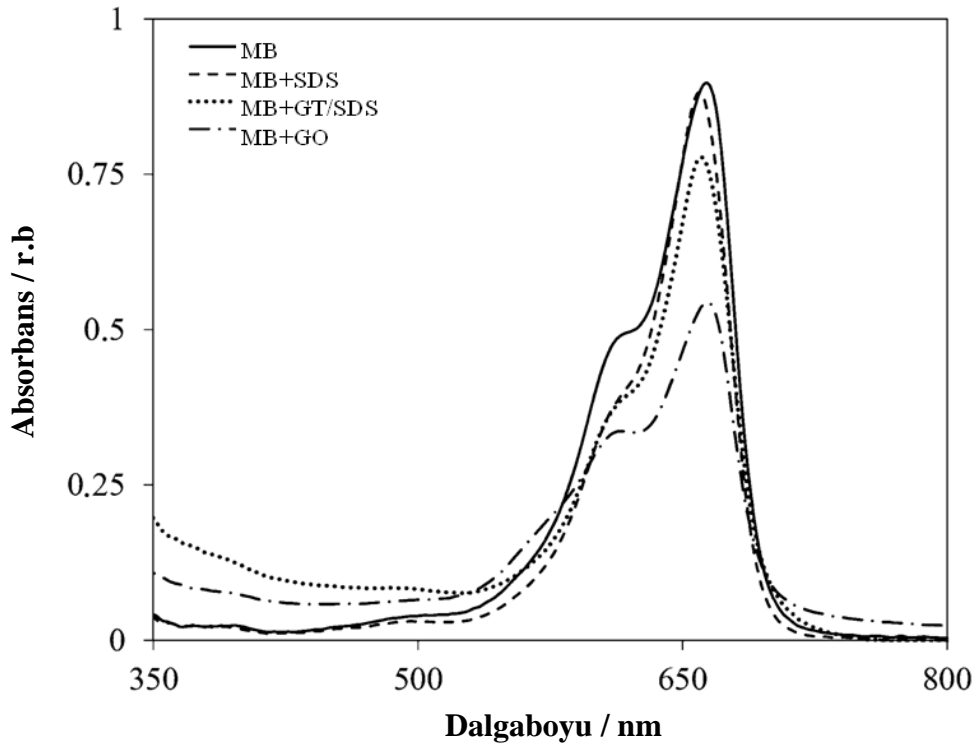
* Tarama hızı: 50 mV.s⁻¹

Tarama sayısının artmasıyla birlikte -210 mV'ta meydana gelen anodik pikin akım değerinin düzenli şekilde azaldığı ve ilk taramadan sonra yaklaşık -40 mV'ta yeni anodik bir pikin meydana geldiği ve bu yeni pikin akımının tarama sayısının artışıyla birlikte arttığı görülmektedir. Tarama sayısının artışıyla birlikte oluşan ve akımı giderek artış gösteren pik, elektrot yüzeyinde polimerik bir MB filminin oluşumuna atfedilebilir (Karyakin *et al.* 1993; Kaplan *et al.* 2010). Şekil 4.1.a'daki uygulama ile yapılan ardışık potansiyel taraması Au elektrot üzerinde yeşilimsi bir polimerik MB filminin oluşumu ile sonuçlanmaktadır (Şekil 4.1 ek).

Elektrokimyasal hücreye SDS eklendiğinde, voltamogramda değişiklikler gözlenmiştir. MB'nin redüksiyon/oksidasyon pik akımının azaldığı ve bu piklerin potansiyellerinin negatif bölgeye kaydığı görülmüştür. Son durumda redüksiyon piki -265 mV'ta ve oksidasyon piki -230 mV'ta ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.1.b). Bu olay katyonik MB boyar maddesi ile anyonik yüzey aktif madde olan SDS anyonik sürfaktantı arasındaki etkileşime dayandırılabilir (Tiwari and Singh 2011). Ayrıca MB'nin elektropolimerizasyonu SDS varlığında yapıldığı zaman poli(MB) ince filminin rengi yeşilimsi olarak değil mor renkte oluşmaktadır (Şekil 4.1 ek). Elektrokimyasal hücrede GT/SDS dispersiyonunun varlığında, yaklaşık -40 mV'ta görülen poli(MB)'nin oluşum pik akımının arttığı görülmektedir (Şekil 4.1.c). Bu pik akımının artışı, ortamda grafen varlığının elektropolimerizasyon oranını artırdığını tanımlar niteliktedir. MB'nin elektropolimerizasyonu GO varlığında gerçekleştirildiğinde, ortamda SDS bulunmadığı için hem MB'nin redüksiyon/oksidasyon pik akımı hemde MB'nin elektropolimerizasyonu GO'dan neredeyse hiç etkilenmemiştir (Şekil 4.1.d). Poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO ince filmlerinin renkleri poli(MB)'ninkine benzemediği ve muhtemelen film yapısındaki grafenden dolayı poli(MB)/GT ince film renginin koyu mora ve poli(MB)/GO ince film renginin ise siyaha yakın olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.1 ek).

4.2. Optik İncelemeler

MB çözeltisinin, MB+SDS çözeltisinin, MB+GT/SDS dispersiyonunun ve MB+GO dispersiyonunun UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.2’de verilmiştir. MB çözeltisi için 661 nm’de tipik bir absorpsiyon bandı ve muhtemelen dimer formundan kaynaklanan 609 nm’de bir omuz görülmektedir. Bu davranış literatürle uygunluk göstermektedir (Kaplan *et al.* 2010). MB+SDS çözeltisinin spektrumu MB çözeltisinininki ile kıyaslandığında, 661 nm’den 657 nm’ye 4 nm maviye kaymanın gerçekleştiğini göstermektedir. Bu olayın MB’nin yakın mikroçevresinin polarite değişiminden kaynaklanabileceği ileri sürülebilir (Zaghbani *et al.* 2007). MB, elektrostatik etkileşim ile karışım çözeltisindeki grafen tabakaları üzerine kolayca adsorbe olabilir. Çünkü MB katyonik bir boyar maddedir, GO ise çözeltide negatif yüklenmiştir.



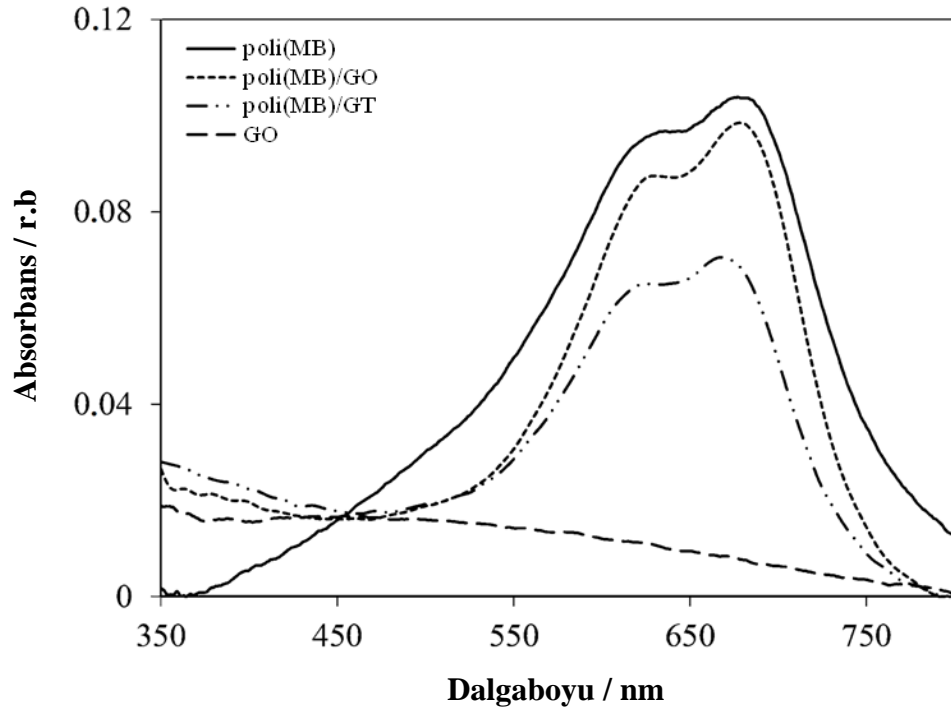
Şekil 4.2. 0,1 mM MB, 0,1 mM MB + 2,5 mM SDS, 0,1 mM MB + 20 µg/ml GT/ 2,5 mM SDS ve 0,1 mM MB + 20 µg/ml GO’nun UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.2’de GT/SDS ve GO varlığında MB’nin ana bandının absorbands değerinin azaldığı ve 350-550 nm bölgesinde yeni geniş bir bandın ortaya çıktığı göze çarpmaktadır. MB ana bandındaki azalma, ortamda bulunan grafen ile MB arasında etkileşim olduğunu göstermektedir. Bu durum serbest MB türlerinin konsantrasyonunu azaltır ve dolayısıyla bandın absorbands değeri düşer. GO ile MB arasındaki etkileşim iki türdür. Birinci durumda, katyonik MB boyar maddesi ile negatif yüklü GO tabakaları elektrostatik olarak etkileşebilir (Liu *et al.* 2012). İkinci durum ise π - π etkileşimleridir (Zhang *et al.* 2012). Daha kısa dalga boyu değerlerinde yeni bandın oluşumu, disperse olmuş grafen türlerinin varlığına atfedilebilir (Sun *et al.* 2012).

ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde hazırlanan poli(MB), poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO ince filmlerinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.3’te verilmiştir. Doğrudan kıyaslama yapılabilmesi için ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde hazırlanan GO ince filminin absorpsiyon spektrumu da Şekil 4.3’te gösterilmiştir. ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde damlatma yöntemiyle hazırlanan GT ince filminin 350-800 nm aralığındaki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumunda GO filmininkiyle neredeyse aynı olduğu söylenebilir. GO ya da GT ince filmleri ITO-kaplı kuartz elektrot üzerine 1ml GO ya da GT/SDS dispersiyonunun damlatılması yöntemiyle hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan ince filmler azot gazı atmosferinde kurutulmuştur. Şekil 4.3’te ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde hazırlanan poli(MB) filminin 672 nm’de ana bant ve yaklaşık 623 nm’de bir omuz piki göze çarpmaktadır. Poli(MB) ince filminin bantları MB monomer çözeltisinininki ile kıyaslanınca, polimerik filmin ana bandında ve omuz pikinde kırmızıya kayma açıkça görülmektedir ve bu olayın polimerik filmde daha uzun konjugasyondan kaynaklandığı ileri sürülebilir. Bu iki spektrumun başka bir farkı, MB’nin polimerik formundan dolayı poli(MB) ince filmi için 400 ile 550 nm bölgesinde ilave küçük bir omuzun görülmüş olmasıdır (Schlereth *et al.* 1995; Dağcı and Alanyalıoğlu 2011).

MB monomer çözeltisi ile kıyaslandığında poli(MB) ince filminin bantlarının daha geniş olduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarda da ve ayrıca pyronin B ve azure A gibi diğer boyar maddelerin elektropolimerizasyonunda da

ortaya çıkmıştır (Kumar *et al.* 2009; Kalyoncu and Alanyalıoğlu 2011). Poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO ince filmlerinin absorpsiyon spektrumları poli(MB) ince filmininki ile kıyaslandığında, bu iki yapıda poli(MB)'nin ana bandının absorpsiyon değerinin azaldığı ve nanokompozit filmlerinde grafen tabakalarının varlığından dolayı grafen ile sulu MB çözeltisinin absorpsiyon spektrumundaki gibi 350-550 nm bölgesinde yeni geniş bandın ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum her iki polimerik yapıya, elektropolimerizasyon prosesi esnasında grafen yapılarının katkılındığını göstermektedir.



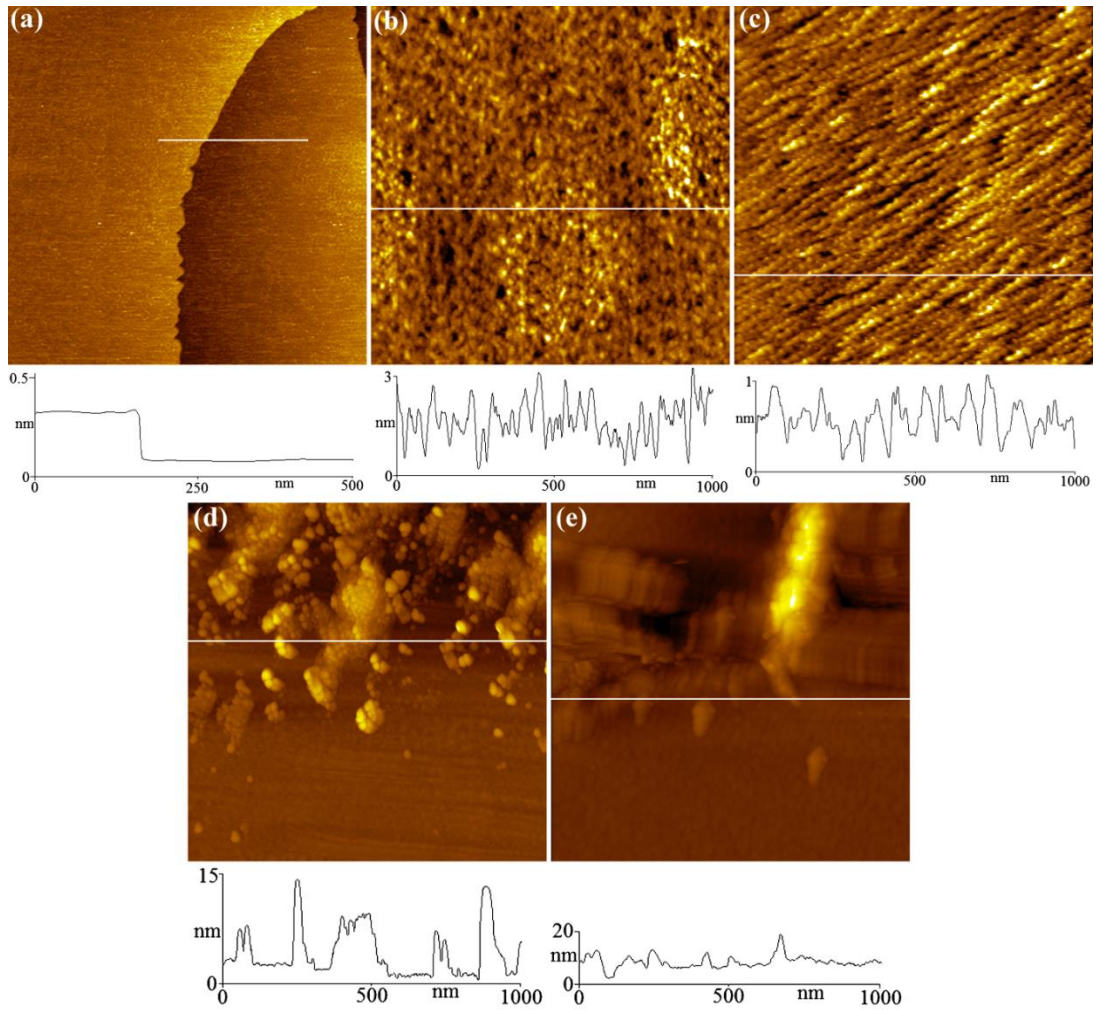
Şekil 4.3. ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde GO, poli(MB), poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO ince filmlerinin UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları

* GO ince filmi ITO-kaplı kuartz elektrot üzerinde 1 ml GO dispersiyonu damlatarak hazırlandı. Poli(MB), poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO ince filmleri, Şekil 4.1'in uygulama koşullarıyla hazırlandı.

4.3. Morfolojik İncelemeler

Nanokompozit ince filmlerinin morfolojik incelemeleri STM tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Au(111) tek kristal elektrotlar üzerinde oksidasyon potansiyeli olarak

1200 mV'tan dönüşüm yapılarak, 50 çevrim ile hazırlanan poli(MB), poli(MB)/SDS, poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO ince filminlerin topografik STM görüntüleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Z-boyutu yükseklik profilleri bu görüntülerin alt kısmında verilmiştir. Au(111) atomik seviyede düz yüzeye sahiptir ve bu yüzeyin RMS (root mean square roughness) değeri 0,11 nm olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.4.a).



Şekil 4.4. Au(111) yüzeyinin (a) ve poli(MB) (b), poli(MB)/SDS (c), poli(MB)/GT (d), poli(MB)/GO (e) ince filmlerinin Au(111) elektrot üzerinde alınmış STM görüntüleri

Poli(MB)'nin morfolojik yapısı hem uygulanan elektrooksidasyon potansiyeline hem de potansiyodinamik tarama sayısına bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir (Kaplan *et al.* 2010). Poli(MB)'nin STM görüntüsü çıplak Au(111) yüzeyi ile kıyaslanırsa Au(111)

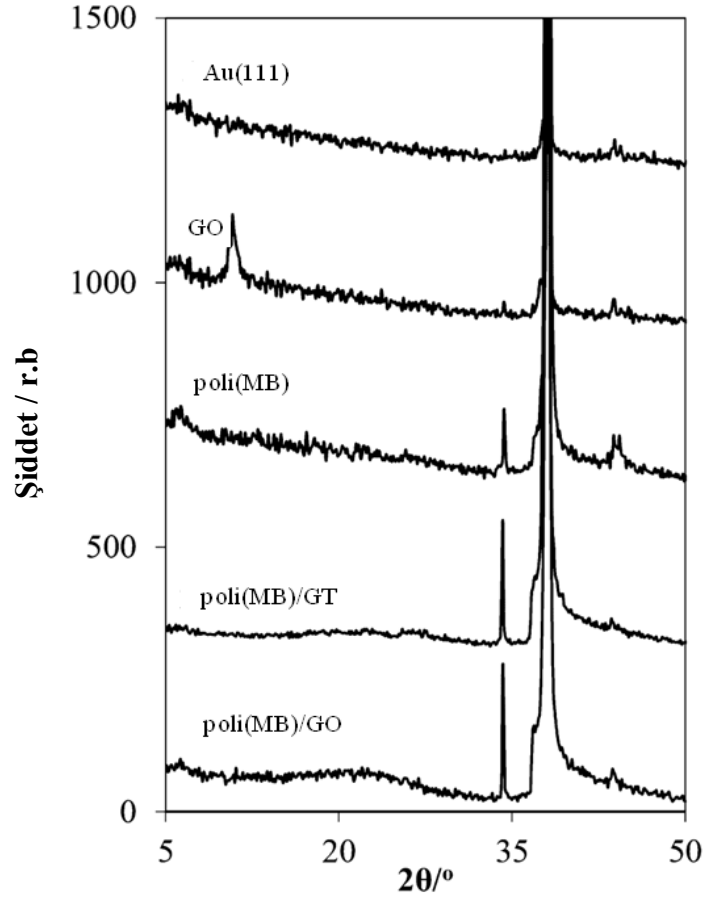
yüzeyinin tamamen yarı düzenli polimerik filmle kaplandığı görülmektedir ve bu elektrot yüzeyinde polimerik nanopartiküllerin varlığı göze çarpmaktadır ve nanopartiküllerin yaklaşık pürüzlülüğü 3 nm ve çapı 25 nm olarak belirlenmiştir. Bu görüntü için RMS değeri 1,86 nm'dir (Şekil 4.4.b). MB'nin elektropolimerizasyonu SDS varlığında yapıldığında, RMS değeri 1,86'dan 0,71'e düşmüştür ve daha düzenli bir film oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.4.c). SDS'nin kalıp rolü yapıyı düzenli film oluşumuna yönlendirebilir ve bu durum filmin pürüzlülüğünü azaltmıştır (Ye *et al.* 2009).

Poli(MB)/GT nanokompozit ince filmi incelendiğinde, Şekil 4.4.d'de görüldüğü gibi hem düzenli, hemde düzensiz bölgeler mevcuttur. Düzenli bölgeler poli(MB)/SDS yüzeyi ile ilişkili olabilirken, düzensiz kısımlar elektropolimerizasyon prosesi boyunca poli(MB) filmine katılan büyük grafen tabakalarıyla ilişkili olabilir. Bu kompozit yapı, 7,56 RMS değeri ile çok pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Poli(MB)/GO nanokompozit yüzeyi poli(MB)/GT yapısıyla aynı nedenler ile ilişkili olabilen hem pürüzlü hemde düz kısımlara sahiptir. Bu görüntünün düz kısımları poli(MB) filmiyle ilişkili olup pürüzlü kısımlar ise poli(MB) filminin gelişimi esnasında yapıya katılan GO yapılarıyla ilişkilidir. Şekil 4.4.e için RMS değeri 14,61 nm olarak hesaplanmıştır. Poli(MB)/GO nanokompozit yapısı poli(MB)/GT ince filmi ile kıyaslanırsa, poli(MB)/GO filmi poli(MB)/GT'ninkinden daha pürüzlüdür. Bu durumun sonucunda poli(MB)/GO filminin yüzey alanından dolayı daha iyi bir amperometrik akım göstermesi beklenmektedir.

4.4. Kristal Yapı İncelemeleri

Au(111) elektrotun ve Au(111) elektrot yüzeyinde GO'nun ve poli(MB), poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO ince filmlerinin X-ışını difraktogramları Şekil 4.5'te verilmiştir. Au(111) elektrot, Au'nun (111) kristal yüzüyle ilgili olan $2\theta=38,2^\circ$ 'de sadece bir difraksiyon pikine sahiptir. Bu yoğun pik tüm XRD datalarında görülmüştür. Çünkü Au(111) yüzeyi tüm örneklerde substrat olarak kullanılmıştır. GO filmi, 0,81 nm d-aralığı ile $2\theta=10,8^\circ$ 'de iyi tanımlanmış bir pike sahiptir. Grafit (002) difraksiyonu için

$2\theta=26,1^\circ$ de güçlü bir pike sahiptir. Bu pik, 0,34 nm tabaka aralığını tanımlar. GO'nun d-aralığının genişlemesi muhtemelen, atomik boyutta pürüzlülüğe neden olan grafen yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığındandır (Ai *et al.* 2011; Ansari *et al.* 2013; Öztürk Doğan *et al.* 2013).



Şekil 4.5. Au(111) elektrotun ve GO ve poli(MB), poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO ince filmlerinin Au(111) elektrot üzerinde alınmış X-ışını difraktogramları

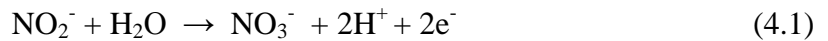
Poli(MB) ince filmi Au(111) elektrot üzerinde, $2\theta=34,3^\circ$ de keskin bir pik göstermiştir. Poli(MB)'nin difraksiyon piki hem poli(MB)/GT hem de poli(MB)/GO filminin X-ışını difraktogramlarında da görülmüştür. Bu nanokompozit ince filmlerin X-ışını difraktogramları GO'nun difraksiyon pikini içermez fakat her ikisinde de yaklaşık $2\theta=22,5^\circ$ de geniş bir difraksiyon bandı görülür. Bu geniş bant indirgenmiş GO (rGO) filmine atfedilir (Ansari *et al.* 2013; David *et al.* 2013). GO ince filmlerinin

elektrokimyasal redüksiyonu dönüşümsüz bir şekilde meydana gelir ve kararlı rGO tabakalarının oluşumuyla sonuçlanır (Ramesha and Sampath 2009; Alanyalıoğlu *et al.* 2012; Öztürk Doğan *et al.* 2013). Bu durum poli(MB) filmine adsorbe olmuş GO'nun potansiyodinamik elektropolimerizasyon prosesi esnasında dönüşümsüz olarak indirgenerek rGO yapısına dönüştüğünü göstermektedir.

4.5. Nitritin Amperometrik Tayini

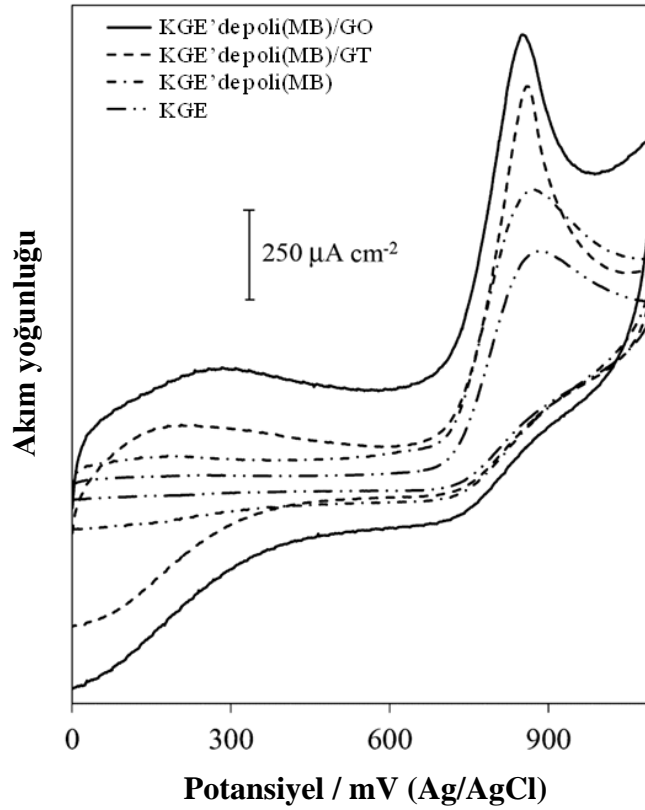
Kalem grafit elektrot (KGE) geniş anodik potansiyel aralığı, düşük maliyeti, kararlılığı ve ayarlanabilir aktif yüzey alanı gibi özelliklerinden dolayı elektrokimyasal çalışmalar için çalışma elektrotu olarak yaygın bir şekilde tercih edilmektedir (David *et al.* 2013). Ayrıca, tek kullanımlık KGE'ler iyi mekanik sertliğe ve kolayca modifiye edilebilirlik ve küçültülebilirliğe sahiptir. KGE'ler, hassas voltametrik teknikler ile kombine edildiğinde, iz analizlerinde elverişli elektrotlar olarak kullanılabilirler. Bu avantajlarından dolayı bu çalışmada poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO kaplı KGE'ler, konveksiyon koşulları altında nitritin amperometrik tayini için çalışma elektrotu olarak tercih edildi.

Şekil 4.6'da, çıplak KGE ve poli(MB), poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO modifiye edilmiş KGE'de 0,1 M fosfat tamponu çözeltisi (PBS) (pH 4,0) içinde hazırlanmış $1,0 \times 10^{-3}$ M sodyum nitritin elektrokimyasal davranışları gösterilmektedir. KGE'nin potansiyeli 0 mV'tan 1100 mV'a doğru tarandığında, 865 mV'ta bir oksidasyon dalgası elde edilmiştir. Bu anodik pik, kaplanmamış KGE'de $1,0 \times 10^{-3}$ M NaNO_2 çözeltisinde nitritin oksidasyonu ile ilgilidir (Xu *et al.* 2012). Bu oksidasyon ile ilgili olan reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Potansiyel negatif yöne doğru çevrildiğinde, nitritin oksidasyonun tersinir olduğunu tanımlayan bir pik görülmemiştir. Bu oksidasyon piki sırasıyla poli(MB), poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO kaplı KGE'de 855, 850 ve 840 mV'ta akım yoğunluğunun artışıyla

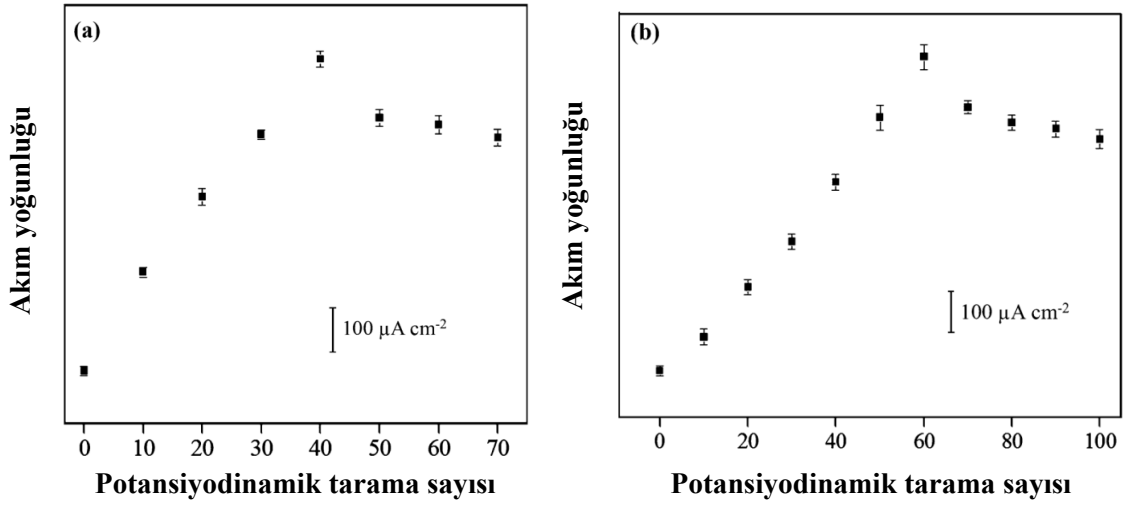
birlikte ortaya çıkmaktadır. Akım yoğunluğundaki artış ve pik potansiyeldeki azalışa bağlı olarak, nitritin oksidasyonunda elektrokatalitik etki için büyükten küçüğe doğru poli(MB)/GO, poli(MB)/GT ve poli(MB) olarak sıralama yapılabilir. Kimyasal olarak indirgenmiş grafen modifiye elektrotun elektrokatalitik aktivitesinin, elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen modifiye elektrottan daha iyi olduğu incelenmiştir (Liu *et al.* 2010; Mani *et al.* 2012). Poli(MB) ve nanokompozit elektrotlarda yaklaşık 250 mV ve 50 mV'ta gözlenen pik çifti polimerik MB filminin redoks çiftidir (Karyakin *et al.* 1993).



Şekil 4.6. $1,0 \times 10^{-3}$ M NaNO_2 ve 0,1 M PBS içeren (pH: 4,0) çözeltide, KGE ve poli(MB), poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO modifiye KGE elektrotların dönüşümlü voltamogramları
* Tarama hızı: 50 mV s^{-1}

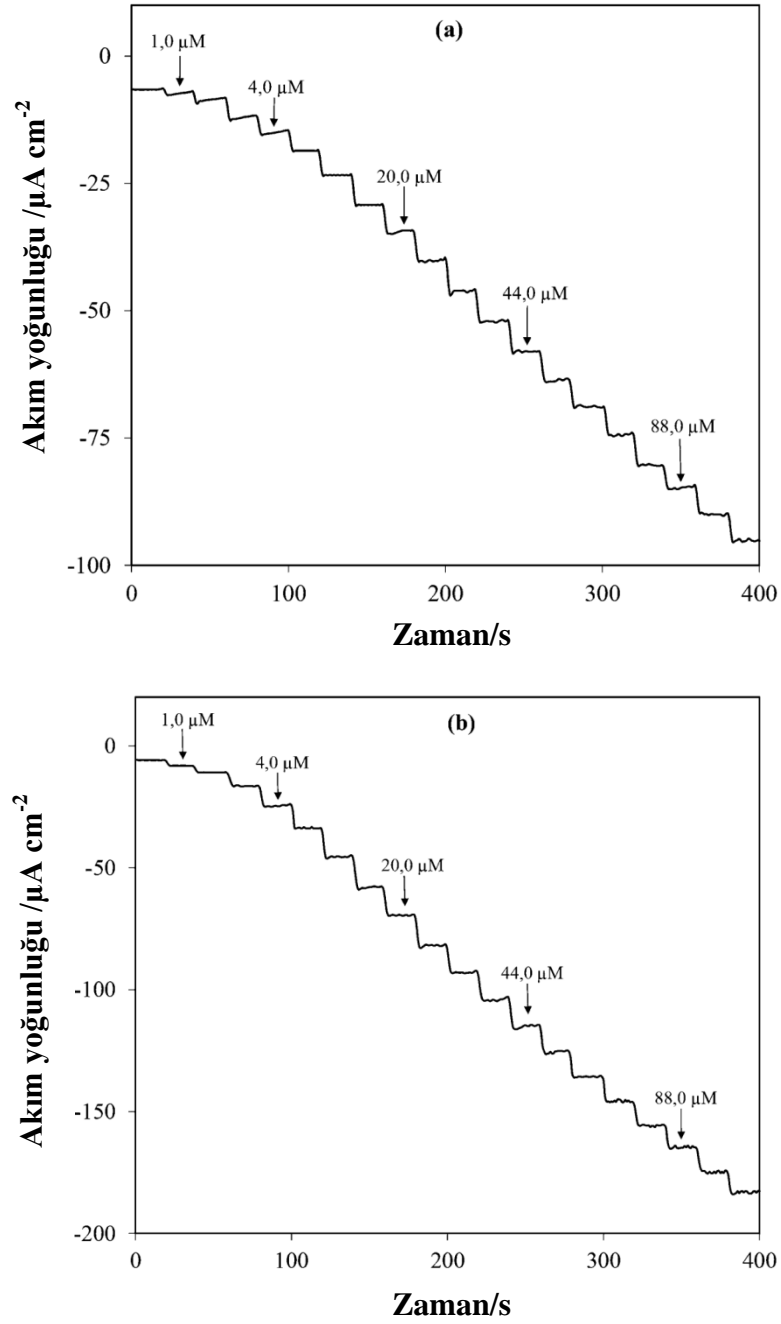
Nitritin en iyi amperometrik cevabını elde etmek için bazı uygun koşullar araştırıldı. Nitritin oksidasyonu için anodik pik akım yoğunluğunda poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO nanokompozit filmlerinin film kalınlığının etkisi sırayla Şekil 4.7.a ve b'de gösterilmiştir. Film kalınlığı elektropolimerizasyon prosesi boyunca potansiyodinamik

taramaların sayısı ile kontrol edilmiştir. Bu şekilde, nitritin oksidasyonu için anodik pik akım yoğunluklarının, her bir nanokompozit filmi için dönüşüm sayısının artmasıyla birlikte arttığı görülmektedir. Akım yoğunlukları poli(MB)/GT nanokompozit filmi için 40, poli(MB)/GO nanokompozit filmi için 60 tarama sayısında maksimuma ulaşmıştır. Ayrıca tarama sayısının artışıyla birlikte, elektrokimyasal cevapta azalış gözlenmektedir. Bu azalış, nanokompozit filmlerin elektron transferinin kritik bir kalınlıktan sonra engellenmesiyle ilişkili olabilmektedir (Yang *et al.* 2007).



Şekil 4.7. Nitritin oksidasyonu için pik akım yoğunluğunda poli(MB)/GT (a) ve poli(MB)/GO (b)'nin film kalınlığının etkisi

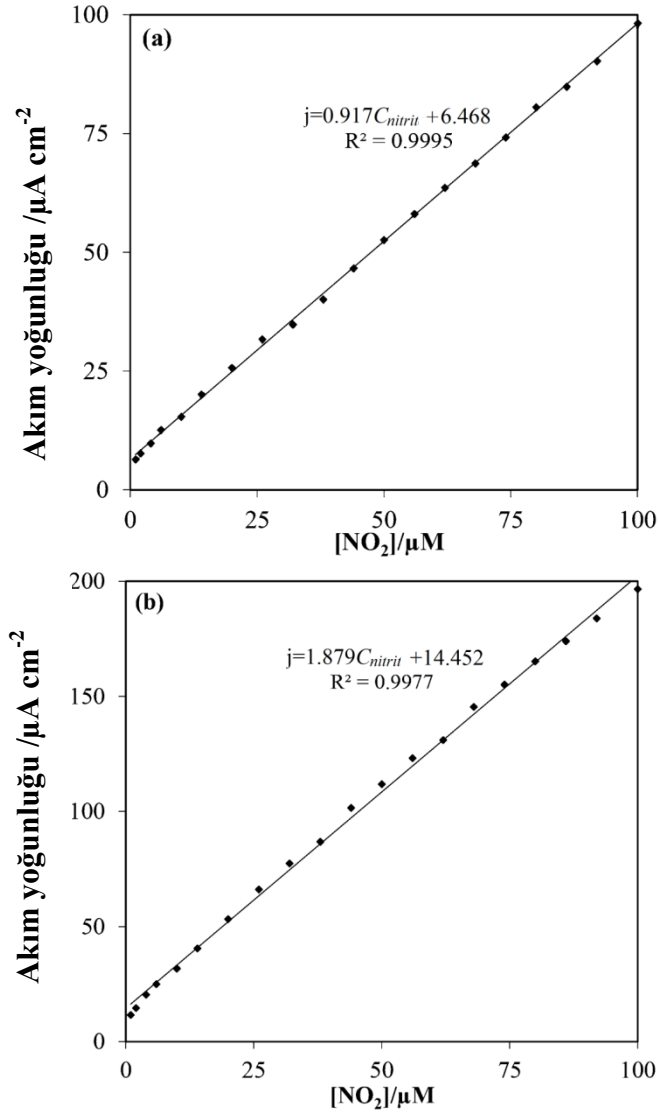
Bu çalışmaya bağlı olarak nitritin amperometrik tayini için poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO nanokompozit filmleri sırasıyla 40 ve 60 tarama sayıları kullanılarak hazırlanmıştır. Poli(MB) kaplı elektrotlarda elektrokimyasal olarak nitritin tayini için kısmen asidik çözeltiler, özellikle pH değerleri 4.0'a yakın olanların daha avantajlı olduğu bilinmektedir (Xu *et al.* 2012). Amperometrik çalışmalar karıştırılan çözeltilerde poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO modifiye edilmiş KGE'de sırasıyla 850 ve 840 mV oksidasyon potansiyellerinde uygulandı.



Şekil 4.8. 10 ml 0,1 M PBS (pH: 4,0)'ye NaNO₂'nin farklı konsantrasyonlarda eklenmesiyle poli(MB)/GT kaplı KGE'de 850 mV'ta (a) ve poli(MB)/GO kaplı KGE'de 840 mV'ta (b), elde edilen amperometrik cevaplar

NaNO₂'nin farklı konsantrasyonlarının ardışık bir şekilde karıştırılan 0,1 M PBS çözeltisine eklenmesiyle ortaya çıkan tipik akım yoğunluğu-zaman (*j-t*) eğrileri Şekil 4.8'de verilmiştir. pH 4,0 çözeltisine nitrit eklendikten sonra, anodik akım yoğunlukları

sabit bir değere ulaşmak için adım adım azalmıştır. Nanokompozit elektrotlarda, elektrokatalitik cevabın hızlı olduğunu kanıtlar nitelikte 5 s.'den daha az bir zamanda neredeyse sabit bir akım elde edilebilmiştir.

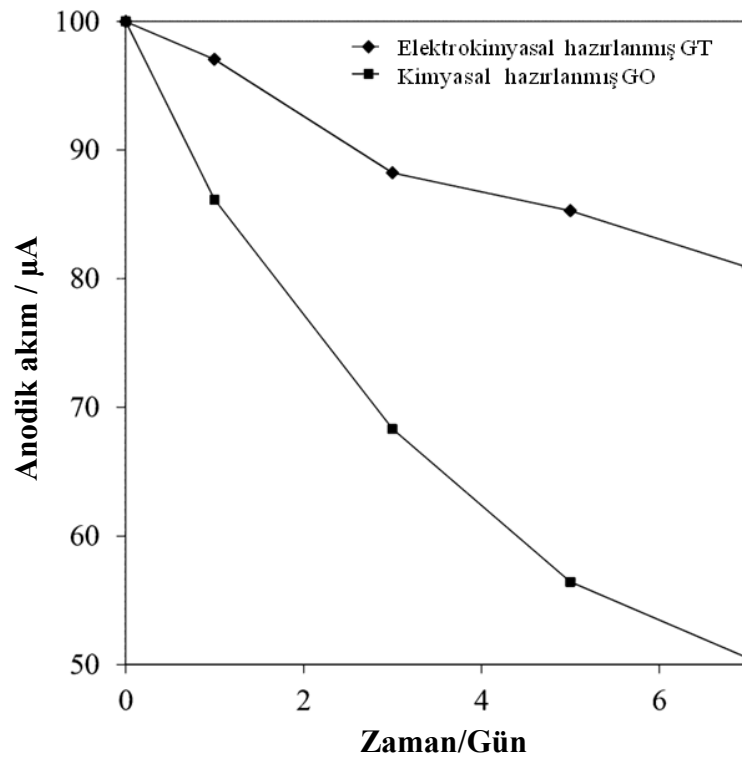


Şekil 4.9. Poli(MB)/GT (a) ve poli(MB)/GO (b) kaplı KGE elektrotlar için Şekil 4.8'den türetilen kalibrasyon eğrileri

Şekil 4.8'den yola çıkılarak oluşturulan kalibrasyon eğrileri Şekil 4.9'da verilmiştir. Bu şekilden oksidasyon akım yoğunluklarının, $1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-4}$ M aralığında nitritin konsantrasyonu ile doğrusal olarak değiştiği görülmektedir. Bu kalibrasyon eğrileri için

eşitlikler, poli(MB)/GT için $j(\mu\text{A cm}^{-2})=6,468+0,917C_{\text{nitrit}}(\mu\text{M})$ ve poli(MB)/GO için $j(\mu\text{Acm}^{-2})=14,452+1,879C_{\text{nitrit}}(\mu\text{M})$ olarak bulunmuştur (Şekil 4.9).

Bu amperometrik uygulamada duyarlılık, poli(MB)/GT için $9,17 \times 10^5$ ve poli(MB)/GO için $1,88 \times 10^6 \mu\text{A M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ olarak ve tayin limitleri sinyal/gürültü: 3,0'e göre poli(MB)/GT için $3,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ ve poli(MB)GO için $2,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.10. Poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO kaplı KGE'nin elektrotların nitritin amperometrik deteksiyonu için tekrar kullanılabilirliklerinin zamanla değişimi

* Nitritin, amperometrik ölçümü tamamlandıktan sonra, nanokompozit elektrotlar açık hava koşullarına maruz bırakılmıştır.

Nitritin amperometrik tayini için nanokompozit elektrotların kararlılığı da incelenmiştir. Şekil 4.10'dan da görülebileceği gibi poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO nanokompozit elektrotlar 1 hafta açık hava koşullarına maruz bırakıldığında, başlangıç cevabının sırasıyla, %81 ve %50 si elde edilmiştir.

Aynı zamanda poli(MB)/GT ve poli(MB)/GO nanokompozit ince filmleri ile modifiye edilmiş KGE'ler nitritin amperometrik tayini için daha önce yayınlanmış modifiye elektrotlar ile kıyaslanmıştır (Çizelge 4.1). Sonuçlar, her iki nanokompozit filmin oldukça düşük tayin limit değerleri, uygun doğrusal ölçüm aralıkları ve çok yüksek duyarlılık değerleri sergilediğini göstermektedir.

Çizelge 4.1. Nitritin amperometrik belirlenmesi için daha önce yayınlanan modifiye elektrotlar ile hazırlanan nanokompozit elektrotların kıyaslanması

| Elektrot | pH | Doğrusal aralık (μM) | Duyarlılık | Tayin limiti (μM) | Referans |
|--|-----|-----------------------------------|---|--------------------------------|----------|
| CKE'de ^[b] Poli(MB) | 3,8 | 2.0-500 | - | 2,0 | 1 |
| CKE'de PTB ^[a] | 3,0 | 0.1-15.2 | $4,7 \times 10^5 \mu\text{A M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ | 0,05 | 2 |
| CKE'de CrGO ^[c] | 5,0 | 8.9-167 | $2,67 \times 10^4 \mu\text{A M}^{-1}$ | 1,0 | 3 |
| CKE'de PBCB ^[d] | 3,0 | 0.9-14.9 | $1,21 \times 10^4 \mu\text{A M}^{-1}$ | 0,1 | 4 |
| CKE'de GNP ^[e] /Ch ^[f] | 4,0 | 0.4-750 | $3,54 \times 10^5 \mu\text{A M}^{-1}$ | 0,1 | 5 |
| CKE'de SLGnP ^[g] | 5,0 | 50-2500 | $3,42 \times 10^4 \mu\text{A M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ | 10 | 6 |
| KGE'de ^[h] PyY ^[i] | 4,0 | 1,0-100 | $6,21 \times 10^6 \mu\text{A M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ | 0,5 | 7 |
| KGE'de Poli(MB)/GT | 4,0 | 1,0-100 | $9,17 \times 10^5 \mu\text{A M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ | 0,3 | 8 |
| KGE'de Poli(MB)/GO | 4,0 | 1,0-100 | $1,88 \times 10^6 \mu\text{A M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ | 0,2 | 8 |
| [a] Poli(toluidin mavisi) [b] Camsı karbon elektrot [c] Kimyasal olarak indirgenmiş GO [d] Poli(brilliant kresil mavisi) [e] Altın nanopartiküller [f] Kolin klorid [g] Tek tabaka grafen nanotrombosit protein film [h] Kalem grafit elektrot [i] Poli(pyronin Y) | | | 1. Xu <i>et al.</i> 2012 2. Yang <i>et al.</i> 2007 3. Mani <i>et al.</i> 2012 4. Yang <i>et al.</i> 2006 5. Wang <i>et al.</i> 2009 6. Yue <i>et al.</i> 2011 7. Dağcı <i>et al.</i> 2013 8. Bu çalışma | | |

5. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, poli(MB)/grafen nanokompozit ince filmleri, elektrokimyasal ve kimyasal olarak sentezlenen GT/SDS ve GO dispersiyonları varlığında, MB'nin elektropolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Hazırlanan bu iki farklı nanokompozit elektrotların elektrokatalitik aktivitelerini kıyaslamak için her iki elektrot nitritin amperometrik tayininde kullanılmıştır.

Hem çözelti hem de katı formlar için UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ile yapılan optik incelemelerde, görünür bölgede meydana gelen MB absorpsiyon bantlarının yanısıra 350-550 nm arası bölgede geniş bir band görülmüştür. Bu geniş bandın, grafen tabakalarının varlığından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Morfolojik incelemelerde, her iki nanokompozit film için hem düzensiz hem de düzenli bölgelerin varlığı tespit edilmiştir. Düzensiz kısımların, elektropolimerizasyon süreci boyunca poli(MB) filmi ve katılan büyük grafen tabakalarından kaynaklanabileceği ileri sürülürken, düzenli bölgelerin ise poli(MB) yüzeyi ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

XRD ölçümleri ile nanokompozit ince filmlerin rGO tabakalarını içerdiği tespit edilmiştir. Bu sonucun elektropolimerizasyon sırasında, adsorplanmış GO tabakalarının elektrokimyasal olarak dönüşümsüz indirgenmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Optimize koşullarda, nitritin amperometrik tayininde, kimyasal olarak sentezlenen grafen ile hazırlanan nanokompozit ince filmlerin duyarlılığının, elektrokimyasal olarak sentezlenmiş grafen ile hazırlanan nanokompozit filmlerin duyarlılığına kıyasla daha iyi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca elektrokimyasal olarak hazırlanan grafenin daha kararlı nanokompozit poli(MB)/grafen ince filmlerini oluşturduğu gözlemlenmiştir. Nanokompozit filmlerin nitritin amperometrik tayini için kullanımı, daha önce yayınlanmış sonuçlarla kıyaslandığında; düşük tayin limit değerleri, uygun doğrusal çalışma aralıkları ve çok yüksek duyarlılık sergilemiştir.

KAYNAKLAR

- Adler, J. and Pine, P., 2009. Visualization techniques for modelling carbon allotropes. *Computer Physics Communications*, 180 (4), 580-582.
- Ai, L., Zhang, C. and Chen, Z., 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. *Journal of Hazardous Materials*, 192 (3), 1515-1524.
- Ai, L. and Jiang, J., 2012. Removal of methylene blue from aqueous solution with self-assembled cylindrical graphene-carbon nanotube hybrid. *Chemical Engineering Journal*, 192, 156-163.
- Aksu, Z. and Tezer, S., 2005. Biosorption of reactive dyes on the green aslga *Chlorella Vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40 (3), 1347-1361.
- Alanyalıoğlu, M. 2006. S, Se, Te'ün Potansiyel Altı Depozisyonu ve PbS, PbSe ve PbTe'ün Yeni Bir Elektrodepozisyon Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Alanyalıoğlu, M., Bayrakçeken, F. and Demir, Ü., 2009. Preparation of PbS thin film: A new electrochemical route for underpotential deposition. *Electrochimica Acta*, 55 (26), 6554-6559.
- Alanyalıoğlu, M., Segura, J. J., Oro-Sole, J. and Casan-Pastor, N., 2012. The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes. *Carbon*, 50 (1), 142-152.
- Ansari, S., Neelanchery, M. M., and Ushus, D., 2013. Graphene/poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) nanocomposite optical actuators. *J Appl Polym Sci*, 130 (6), 3902-3908.
- Barsan, M., Pinto, E. M. and Brett, C. M. A., 2008. Electrosynthesis and electrochemical characterisation of phenazine polymers for application in biosensors. *Electrochimica Acta*, 53 (11), 3973-3982.
- Cui, L., Pu, T. and He, X., 2013. Layer-by-layer construction of graphene/cobalt phthalocyanine composite film on activated CKE for application as a nitrite sensor. *Electrochimica Acta*, 88, 559-564.
- Dağcı, K., 2010. Metilen Mavisi Düzenli Tek Tabaka Yapılarının Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dağcı, K. and Alanyalıoğlu M., 2011. Surface-Confined Electropolymerization of Methylene Blue on Gold Electrodes. *Electroanalysis*, 23 (3), 777-783.
- Dağcı, K. and Alanyalıoğlu M., 2013. Electrochemical preparation of polymeric films of pyronin Y and its electrocatalytic properties for amperometric detection of nitrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 711, 17-24.
- David, I. G., Badea, I. A. and Radu, G. L., 2013. Disposable carbon electrodes as an alternative for the direct voltammetric determination of alkyl phenols from water sample. *Turk J Chem*, 37, 91-100.
- Dilimon, V. S. and Sampath, S., 2011. Electrochemical preparation of few layer-graphene nanosheets via reduction of oriented exfoliated graphene oxide thin films in acetamide-urea-ammonium nitrate melt under ambient conditions. *Thin Solid Films*, 519 (31), 2323-2327.

- Galagan, Y. and Su, W. F., 2008. Reversible photoreduction of methylene blue in acrylate media containing benzyl dimethyl ketal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 195 (2), 378-383.
- Goel, A., Hebgen, P., Vander Sande, J. B. and Hovard, J. B., 2002. Combustion synthesis of fullerenes and fullerene nanostructures. *Carbon*, 40 (2), 177-182.
- Griess, P., 1879. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 12, 426-428.
- Hummers, W. S. and Offeman, R. E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide.
- Hwang, B. J., Santhanam, R., Wu, C. R. and Tsai, Y. W., 2001. Nucleation and growth mechanism for the electropolymerization of aniline on highly oriented pyrolytic graphite at higher potentials. *J. Solid State Electrochem*, 5 (4), 280-286.
- Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 (6348), 56-58.
- Kalyoncu, E. and Alanyalıoğlu, A., 2011. Chronoamperometric and morphological investigation of nucleation and growth mechanism of poly(azure A) thin films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 660 (1), 113-139.
- Kaplan, İ. H., Dağcı, K. and Alanyalıoğlu, M., 2010. Nucleation and growth mechanism of electropolymerization of methylene blue: the effect of preparation potential on poly(methylene blue) structure. *Electroanalysis*, 22 (22), 2694-2701.
- Kaplan, İ. H. 2010. Metilen Mavisinin Elektropolimerizasyonuna Oksidasyon Potansiyelinin Etkisi ve Poli(metilen mavisi) İnce Filmlerinin Oluşum Mekanizmasının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Karyakin, A. A., Strakhova, A.K., Karyakine, E.E., Varfolomeyev, S.D. and Yatsimirsky, A.K., 1993. The elektrochemical polymerization of methylene blue and bioelectrochemical activity of the resulting film. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 32 (1), 35-43.
- Karyakin, A. A., Karyakin, E. A. and Schmidt, H., 1999. Electropolymerized azines: A new groups of electroactive polymers. *Electroanalysis*, 11 (3), 149-155.
- Katsnelson, M. I., 2007. Graphene: carbon in two dimensions. *Materialstoday*, 10 (1-2), 20-27.
- Kertesz, V., and Berkel G. J. V., 2001. Electropolimerization of methylene blue investigated using on-line electrochemistry/electrospray mass spectrometry. *Electroanalysis* 13 (17), 1425-1430.
- Kroto H. W., Heath, J. R., O'brien, S. C., Curl, R. F. and R. E. Smalley R. E., 1985. C60 : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163.
- Kubota, T. L., Luz, C. S. and Damos, S. 2005. Study of poly(methylene blue) ultrathinfilms and its properties by electrochemical surface plasmon resonance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581 (2), 231-240.
- Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N. H., Bose, S. and Lee, J. H., 2010. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*, 35 (11), 1350-1375.
- Kuilla, T., Bose, S., Mishra, K., Khanra, P., Kim, N. H. and Lee, H. J., 2012. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 57 (7), 1061-1105.
- Kumar, S., A., Chen, S., L. and Chen, S. M., 2009. Amperometric Sensor for Detection of the Reduced Form of Nicotinamide Adenine Dinucleotide Using a Poly(pyronin B) Film Modified Electrode. *Electroanalysis*, 21 (12), 1379-1386.

- Lau, K., Gu, C. and Hui, D., 2006. A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials. *Composites: Part B*, 37 (6), 425-436.
- Li, J., Zhao, F., Zhao, J. and Zeng, B., 2005. Adsorptive and stripping behavior of methylene blue at gold electrode in the presence of cationic gemini surfactants. *Electrochimica Acta*, 51 (2), 297-303.
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L. and Ruoff, R. S., 2009. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324, 1312-1314.
- Liu, F., Chung, S., Oh, G. and Seo, T.S., 2012. Three-Dimensional Graphene Oxide Nanostructure for Fast and Efficient Water-Soluble Dye Removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2), 922-927.
- Liu, J. and Mu, S., 1999. The electrochemical polymerization of methylene blue and properties of polymethylene blue. *Synth. Met.*, 107 (3), 159-165.
- Liu, Q., Li, Y., Zhang, L., Li, D., Fan, C. and Long, Y. T., 2010. Comparative Studies on Electrocatalytic Activities of Chemically Reduced Graphene Oxide and Electrochemically Reduced Graphene Oxide Noncovalently Functionalized with Poly(methylene blue). *Electroanalysis*, 22 (23), 2862-2870.
- Liu, T., Li, Y., Du, Q., Sun, J., Jiao, Y., Yang, G., Wang, Z., Xia, Y., Wang, K., Zhu, H. and Wu, D., 2012. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90, 197-203.
- Lu, X. and Hu, Z., 2012. Mechanical property evaluation of single-walled carbon nanotubes by finite element modeling. *Composites: Part B*, 43 (4), 1902-1913.
- Luo, F., Liu, N., Wu, H., Liu, Y., Zhang, C. and Chen, C., 2008. One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite, *Adv. Funct. Mater.*, 18 (10), 1518-1525.
- Malachuk, P. A., 1969. Correlation of linear sweep voltammetric and chronoamperometric data for n-value determinations. *Anal. Chem.*, 41 (11), 1493-1494.
- Mani, V., Periasamy, A. P. and Chen, S. M., 2012. Highly selective amperometric nitrite sensor based on chemically reduced graphene oxide modified electrode. *Electrochem Commun*, 17, 75-78.
- Mao, K., Wu, D., Li, Y., Ma, H., Ni, Z., Yu, H., Luo, C., Wei, Q. and Du, B., 2012. Label-free electrochemical immunosensor based on graphene/methylene blue nanocomposite. *Analytical Biochemistry*, 422 (1), 22-27.
- Mayer, D., Dretschkow, T., Ataka, K. and Wandlowski, T., 2002. Structural transitions in 4,4'-bipyridine adlayers on Au(111) - an electrochemical and in-situ STM-study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 524, 20-35.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A. A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306 (5696), 666-669.
- Nuzzo, R. G. and Allara, D. L., 1983. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 105 (13), 4481-4483.
- Oberlin, A., 1976. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*. 32 (3), 335-349.

- Obraztsov, A. N., Obraztsova, E. A., Tyurnina, A. V. and Zolotukhin, A. A., 2007. Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness. *Carbon*, 45 (10), 2017-2021.
- Öztürk Doğan, H., Ekinçi, D. and Demir, Ü., 2013. Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. *Surface Science*, 611, 54-59.
- Qin, H., Liu, J., Chen, C., Wang, J. and Wang, E., 2012. An electrochemical aptasensor for chiral peptide detection using layer-by-layer assembly of polyelectrolyte-methylene blue/polyelectrolyte-graphene multilayer. *Analytica Chimica Acta*, 712, 127-131.
- Pfaffen, V., Ortiz, P. I., Córdoba de Torresi S. I. and Torresi, R. M., 2010. On the pH dependence of electroactivity of poly(methylene blue) films. *Electrochimica Acta*, 55 (5), 1766-1771.
- Ramesha, G. K. and Sampath, S., 2009. Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: an in situ raman spectroelectrochemical study. *J. Phys. Chem. C*, 113 (19), 7985-7989.
- Sagara, T. and Niki, K., 1993. Surface processes and adsorption states of methylene blue at graphite electrode surfaces in on acidic medium: an electroreflectance study, *Langmuir*, 9 (3), 831- 838.
- Schlereth, D. D., Schuhmann, W. and Schmidt, H. L., 1995. Spectroelectrochemical characterization of ultra-thin films formed by electropolymerization of phenothiazine derivatives on transparent gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 381, 63-70.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A., 1998. Principles of Instrumental Analysis. Orlando, part IV, Florida.
- Sun, W., Wang, Y., Zhang, Y., Ju, X., Li, G. and Sun, Z., 2012. Poly(methylene blue) functionalized graphene modified carbon ionic liquid electrode for the electrochemical detection of dopamine. *Analytica Chimica Acta*, 751, 59-65.
- Terrones, M., Botello-Mendez, A. R., Campos-Delgado, J., Lopez-Urias, F., Vega-Cantu, Y., Rodriguez-Macias, F. J., Elias, A. L., Munoz, Sandoval, E., Cano-Marquez, A. G., Charlier, J. C. and Terrones, H., 2010. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*, 5 (4), 351-372.
- Tiwari, I. and Singh, M., 2011. Preparation and characterization of methylene blue-SDS- multiwalled carbon nanotubes nanocomposite for the detection of hydrogen peroxide. *Microchimica Acta*, 174 (3-4), 223-230.
- Topçu, E., 2011. Poli(Tiyonin) İnce Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Film Oluşumuna Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Topçu E. and Alanyalıoğlu, M., 2014. Electrochemical formation of poly(thionine) thin films: The effect of amine group on the polymeric film formation of phenothiazine dyes. *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (1), 39686.
- Wallace, P. R., 1947. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71 (9), 622-634.
- Wang, D., Li, Y., Hasin, P. and Wu, Y., 2011. Preparation, Characterization, and Electrocatalytic Performance of Graphene–Methylene Blue Thin Films. *Nano Res.*, 4 (1), 124-130.
- Wang, G., Wang, B., Park, J., Wang, Y., Sun, B. and Yao, J., 2009. Highly efficient and

- large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation. *Carbon*, 47 (14), 3242-3246.
- Wang, G. X., Qian, Y., Cao, X. X. and Xia, X. H., 2012. Direct electrochemistry of cytochrome c on a graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposite modified electrode. *Electrochemistry Communications*, 20, 1-3.
- Wang, J., Kemper, T., Liang, T. and Sinnott, S. B., 2012. Predicted mechanical properties of a coiled carbon nanotube. *Carbon* 50 (3), 968-976.
- Wang, P., Mai, Z., Dai, Z., Li, Y. and Zou, X., 2009. Construction of Au nanoparticles on choline chloride modified glassy carbon electrode for sensitive detection of nitrite. *Biosens Bioelectron*, 24 (11), 3242-3247.
- Woll, C., Chiang, S. and Wilson, R. J. H., 1989. Determination of Atom Positions at Stacking Defect Dislocations on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review B*, 39 (11), 7988.
- Wu, H., Liu, D., Zhang, H., Wei, C., Zeng, B., Shi, J. and Yang, S., 2012. Solvothermal synthesis and optical limiting properties of carbon nanotube-based hybrids containing ternary chalcogenides. *Carbon*, 50 (13), 4847-4855.
- Xu, G. R., Xu, G., Xu, M., L., Zhang, Z., Tian, Y., Choi, H. N. and Lee, W. Y., 2012. Amperometric Determination of Nitrite at Poly(Methylene Blue)-Modified Glassy Carbon Electrode. *Bull Korean Chem Soc*, 33 (2), 415-419.
- Yang, C., Lu, Q. and Hu, S., 2006. A Novel Nitrite Amperometric Sensor and Its Application in Food Analysis. *Electroanalysis*, 18 (22), 2188-2193.
- Yang, C., Xu, J. and Hu, S., 2007. Development of a novel nitrite amperometric sensor based on poly(toluidine blue) film electrode. *J Solid State Electrochem*, 11 (4), 514-520.
- Yang, S. T., Chen, S., Chang, Y., Cao, A., Liu, Y. and Wang, H., 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359 (1), 24-29.
- Ye, T., Seo, K., and Borguet, E., 2009. Nanoscale electrodeposition onto a molecular scale template. *Langmuir*, 25 (10), 5491-5495.
- Yogeswaran, U. and Chen, S. M., 2008. Multi-walled carbon nanotubes with poly(methylene blue) composite film for the enhancement and separation of electroanalytical responses of catecholamine and ascorbic acid. *Sensors and Actuators B*, 130 (2), 739-749.
- Yue, R., Lu, Q. and Zhou, Y., 2011. A novel nitrite biosensor based on single-layer graphene nanoplatelet-protein composite film. *Biosensors and Bioelectronics*, 26 (11), 4436-4441.
- Zaghbani N., Hafiane A., and Dhahbi M., 2007. Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. *Sep. Purif Technol.* 55 (1), 117-124.
- Zeng, H., Leburton, J. P., Hu, H. and Wei, J., 2011. Vacancy cluster-limited electronic transport in metallic carbon nanotube. *Solid State Communications*, 151 (1), 9-12.
- Zhang, D., Fu, L., Liao, L., Dai, B., Zou, R. and Zhang, C., 2012. Electrochemically functional graphene nanostructure and layer-by-layer nanocomposite incorporating adsorption of electroactive methylene blue. *Electrochimica Acta*, 75, 71-79.

Zhang, W., Zhou, C., Zhou, W., Lei, A., Zhang, Q., Wan, Q. and Zou, B., 2011. Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide. *Bull Environ Contam Toxicol*, 87 (1), 86-90.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Erzurum'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2006 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 2010 yılında mezun oldu. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde öğrenci olarak çalışmalarına devam etmektedir.