

**KOVALENT MODİFİYE FİLMLER ÜZERİNE
TİTANYUM OKSİTİN DEPOZİSYONU**

Mehmet ALİ KABALA

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalı
Doç. Dr. Duygu EKİNCİ
2014
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KOVALENT MODİFİYE FİLMLER ÜZERİNE TİTANYUM
OKSİTİN DEPOZİSYONU**

Mehmet Ali KABALA

**KİMYA ANABİLİM DALI
Analitik Kimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2014**

Her hakkı saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**KOVALENT MODİFİYE FİLMLER ÜZERİNE TİTANYUM OKSİTİN
DEPOZİSYONU**

Doç. Dr. Duygu EKİNCİ danışmanlığında, Mehmet Ali KABALA tarafından hazırlanan bu çalışma 31/12/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı - Analitik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Kadem MERAL

İmza :

Üye : Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 31/12/2014 tarih ve 52/1765 nolu
kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

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

KOVALENT MODİFİYE FİMLER ÜZERİNE TİTANYUM OKSİTİN DEPOZİSYONU

Mehmet Ali KABALA

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

Bu tez kapsamında katı substrat yüzeylerine kovalent bir şekilde bağlanmış metal/organik molekül/metal oksit yapısına sahip yeni bir organik elektronik olan altın/fenil/TiO₂ ve altın/benzoik asit/TiO₂ hetero yapılarının sentezi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda iki adımdan oluşan strateji geliştirildi. Öncelikle fenil ve benzoik asit diazonyum tuzları kullanılarak, diazonyum tuz modifikasyon metodu ile altın elektrot yüzeyleri kaplandı. Daha sonra üst kontak filmi olan TiO₂, boş altın ve fenil ve benzoik asit molekülleri ile modifiye edilmiş Au elektrotlar üzerinde sentezlendi. Yüzeyler üzerindeki filmlerin varlığı X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve ATR-FTIR spektroskopisi ile doğrulandı. Yüzeylerin morfolojik analizi ise taramalı tünelleme elektron mikroskobu (STM) ile araştırıldı. Modifiye Au elektrotların bariyer özellikleri, K₃Fe(CN)₆ gibi redoks moleküllerinin varlığında voltametrik metotlar kullanılarak incelendi.

2014, 65 sayfa

Anahtar Kelimeler: Diazonyum tuz modifikasyonu, Modifiye edilmiş Au elektrotlar, Elektrokimyasal indirgenme, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi, Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)

ABSTRACT

Master Thesis

DEPOSITION OF OXIDE ONTO COVALENT MODIFIED FILMS TITANIUM

Mehmet Ali KABALA

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Duygu EKINCI

This thesis aims the synthesis of heterostructures with metal/organic molecule/metal oxide structure in which organic molecule is bonded covalently to the solid surface. A two-step strategy was developed for this purpose. Previously, gold electrode surfaces were coated with diazonium modification method by using phenyl and benzoic acid diazonium salts, Then, TiO₂ film as the top contact is synthesized on bare gold electrode and gold electrodes modified with phenyl and benzoic acid molecules. The presence of films on the surface has been verified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ATR-FTIR spectroscopy. The morphological analysis of surfaces was also investigated with scanning tunneling electron microscope (STM). Barrier properties of the modified Au electrodes were examined using voltammetric methods in the presence of redox molecules such as K₃Fe(CN)₆.

2014, 65 Pages

Keywords: Diazonium salt modification, modified Au electrodes, Electrochemical reduction, X-ray photoelectron spectroscopy, Scanning tunneling microscopy (STM)

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Sayın Doç. Dr. Duygu EKİNCİ yöneticiliğinde, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarında ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, tezin yazımında büyük bir emeği bulunan ve kendileriyle çalışmaktan gurur duyduğum saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Duygu EKİNCİ olmak üzere,

Bizlere sağladığı imkanlardan dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR’e, yardımlarını ve bilgi birikimini hiçbir zaman eksik etmeyen Sayın Züleyha KUDAŞ’a, desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli arkadaşım Öğr. Gör. Sevilay İNAL’a, Arş. Gör. Kader DAĞCI, Sayın Elif ERÇARIKCI olmak üzere tüm Analitik kimya araştırma grubuna, kimya bölümündeki tüm saygı değer hocalarıma ve arkadaşlarıma, her zaman beni destekleyen, maddi ve manevi fedakarlıklarından ve göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı, aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Mehmet Ali KABALA

Aralık, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1.GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETİ.....	12
2.1. Diazonyum Tuzlarının Elektrokimyasal İndirgenmesi ile Elektrot Yüzeylerinin Kovalent Modifikasyonu	12
2.2. Titanyum Dioksitin Elektrokimyasal Depozisyonu	21
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	26
3.1. Materyal.....	26
3.1.1. Elektrokimyasal hücreler	26
3.1.2. Elektrotlar	27
3.1.3. Çözücü ve elektrolitler	30
3.1.4. Potansiyostat.....	31
3.1.5. Diazonyum Tuzlarının Sentezi ve Elektrot Yüzeylerinin Modifikasyonu	32
3.1.6. Titanyum oksitin elektrokimyasal depozisyonu.....	33
3.2. Yöntemler	33
3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler-dönüşümlü voltametri	33
3.2.2. İnfrared bölge (IR) spektroskopisi	35
3.2.3. Yüzey analiz yöntemleri.....	41
3.2.3.a. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)	41
3.2.3.b. X-Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	45
4.1. Fenil ve Benzoik Asit Diazonyum Tuzları ile Au Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal Modifikasyonu	45

4.2. Boş ve Modifiye Altın Elektrotlar Üzerinde TiO ₂ Üst Kontak Filminin Elektrokimyasal Depozisyonu.....	48
4.3. Modifiye Filmlerin Voltametri Tekniği ile Bilokasyon Davranışının İncelenmesi.....	50
4.4. Au/Fenil/TiO ₂ ve Au/Benzoik asit/TiO ₂ Hetero Yapılarının Azaltılmış Toplam Reflektans İnfrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) ile Karakterizasyonu...	52
4.5. Au/Fenil/TiO ₂ Hetero Yapılarının X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile Karakterizasyonu.....	54
4.6. Au/Fenil/TiO ₂ ve Au/Benzoik asit/TiO ₂ Hetero Yapılarının Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ile Morfolojik Analizi	56
5. SONUÇ	58
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstrom
A	Elektrot yüzey alanı
AC	Alternatif akım
ATR	Azaltılmış toplam reflektans
C	Konsantrasyon
CV	Dönüşümlü voltametri
D	Difüzyon katsayısı
d	Uzaklık
DC	Doğru akım
DKE	Doygun kalomel elektrot
e	Elektron yükü
E	Potansiyel
E ⁰	Standart elektrot potansiyeli
E _p	Pik potansiyeli
E _{pa}	Anodik pik potansiyeli
E _{pc}	Katodik pik potansiyeli
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
I _p	Pik akımı
i	Akım
LB	Langmuir-Blodgett filmler
n	Elektron sayısı
Ox	Yükseltgenme
Red	İndirgenme
SAM	Kendi kendine biriken tek tabakalar
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
V	Potansiyel fark
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
v	Tarama hızı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İki metal veya yarı iletken arasında yer alan organik molekülün şematik gösterimi	1
Şekil 1.2. Kendi kendine biriken tek tabakaların (SAMs) hazırlanması.....	3
Şekil 1.3. Langmuir-Blodgett (LB) tekniği ile film oluşumun şematik gösterimi.....	4
Şekil 1.4. Diazonyum tuzlarının sentezi ve elektrokimyasal indirgenmesiyle oluşan radikallerin elektrot yüzeyine bağlanmaları	5
Şekil 1.5. Buhar-vakum sisteminin basit şeması	7
Şekil 1.6. TiN'ün fiziksel buhar depozisyonu ile 100 eV'da yapılan kaplaması.....	7
Şekil 1.7. Elektrokimyasal depozisyon sisteminin şematik görünüşü	9
Şekil 1.8. Fenil ve benzoik asit halkaları içeren hetero yapıların şematik gösterimi.....	10
Şekil 1.9. Aromatik radikallerin elektrot yüzeyine bağlanması ve yapıdaki konjuge π bağlarının gösterimi	10
Şekil 2.1. a) Diazonyum tuzu içeren ve b) yüzey modifikasyonu gerçekleştirildikten sonra (—) ve 6 ay sonra (----) diazonyum tuzu içermeyen 0,10 M Bu ₄ NBF ₄ asetonitril çözeltisinde GC elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramlar	13
Şekil 2.2. Boş (—), 4-karboksifenil (- -) ve 4-nitrofenil (- O -) modifiye camı karbon elektrotta 1 mM Fe(CN) ₆ ³⁻ , 0.1 M KCl, pH 7 fosfat tamponu içerisinde kaydedilen voltamogramlar.....	16
Şekil 2.3. Boş (—), 4-karboksifenil (- -) ve 4-nitrofenil (- O -) modifiye camı karbon elektrotta 1 mM Ru(NH ₃) ₆ ³⁺ , 0.1 M KCl, pH 7 fosfat tamponu içerisinde kaydedilen voltamogramlar.....	17
Şekil 2.4. a ve b ex-sitü, c ve d ise in-sitü olarak sentezlenen diazonyum tuzları için alınan dönüşümlü voltamogramlar	18
Şekil 2.5. 4-nitrofenil (a) ve 4-sulfofenil (b) modifiye camı karbon elektrotlar için kaydedilen XPS spektrumları	19
Şekil 2.6. ACN + 0.1 M NBu ₄ BF ₄ + 10 mM N ₂ C ₆ H ₅ BF ₄ çözeltisi içinde demir elektrodun dönüşümlü voltamogramı.....	20
Şekil 2.7. Demir yüzeyi üzerinde polifenilen filminin IR spektrumu.....	20

Şekil 2.8. 1 mM titanyum tetraklorürün çeşitli destekleyici elektrolit içeren asetonitril çözeltilerinde kaydedilen akım-potansiyel eğrileri.....	22
Şekil 2.9. 0.1 M LiBF ₄ içeren asetonitril çözeltisinde TiCl ₄ 'ün (c=0.0012 M) dönüşümlü voltamogramları.....	23
Şekil 2.10. 0.1 M LiBF ₄ içeren asetonitril çözeltisinde TiCl ₄ 'ün (c=0.001 M) dönüşümlü voltamogramları	24
Şekil 2.11. 0.1 M LiBF ₄ içeren DMSO çözeltisinde TiCl ₄ 'ün (c=0.001 M) dönüşümlü voltamogramları	25
Şekil 3.1. Üç elektrotlu hücrenin şematik gösterimi.....	26
Şekil 3.2. Referans elektrotların şematik gösterimi	27
Şekil 3.3. Farklı tipte karşıt elektrotlar	30
Şekil 3.4. Potansiyostat cihazının şematik gösterimi.....	31
Şekil 3.5. Farklı voltametrik tiplerin uyarma sinyalleri	34
Şekil 3.6. Dönüşümlü, dönüşümsüz ve yarı dönüşümlü voltametri tiplerinin temsili voltamogramları	35
Şekil 3.7. Moleküllerde bulunan titreşim modları	36
Şekil 3.8. IR spektroskopisinin şematik gösterimi	38
Şekil 3.9. ATR ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu	40
Şekil 3.10. STM sisteminin gösterimi	42
Şekil 3.11. İç kabuktaki orbitalde bulunan elektronun X-ışınları ile uyarılmasının şematik gösterimi	43
Şekil 4.1. Altın/Fenil/TiO ₂ ve Altın/benzoik asit/TiO ₂ hetero yapılarının şematik gösterimi	45
Şekil 4.2. Anilin ve amino karboksilik asit moleküllerinden fenil ve benzoik asit diazonyum tuzlarının sentezi	46
Şekil 4.3. a) 1,0 mM C ₆ H ₅ N ₂ BF ₄ ve 0.1 M Bu ₄ NBF ₄ içeren asetonitril çözeltisinde Au elektrot için kaydedilen dönüşümlü voltamogram, b) 1 mM HOCC ₆ H ₄ N ₂ BF ₄ diazonyum tuzlarını içeren asetonitril 0.1 M TBABF ₄ /asetonitril çözeltisinde Au elektrotlar için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar, tarama hızı 200 mV/s	47
Şekil 4.4. Fenil ve benzoik asit diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile radikallerin oluşumu	47

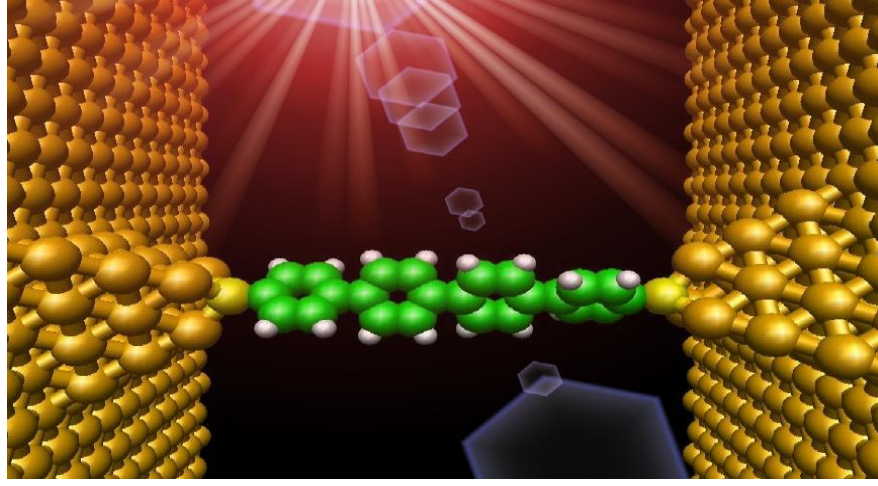
Şekil 4.5. a) boş altın, b) fenil molekülleri ile modifiye edilmiş altın ve c) benzoik asit molekülleri ile modifiye edilmiş altın elektrotların 1 mM TiCl_4 ve 0,1 M tetrabütülamonyum perklorat (TBAClO_4) içeren oksijen ile doyurulmuş asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında kaydedilen voltamogramlar	49
Şekil 4.6. a) Boş Au, b) Au/Fenil, c) Au/Fenil/ TiO_2 elektrotları için 1 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (pH 7, fosfat tamponu) içeren sulu çözeltide 100 mV/s tarama hızında kaydedilen voltamogramlar	51
Şekil 4.7. a) Boş Au, b) Au/Benzoik asit, c) Au/Benzoik asit/ TiO_2 elektrotları için 1 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (pH 7, fosfat tamponu) içeren sulu çözeltide 100 mV/s tarama hızında kaydedilen voltamogramlar	52
Şekil 4.8. a) Au/Ph, b) Au/ TiO_2 ve c) Au/Ph/ TiO_2 hetero yapılarının ATR-FTIR spektrumları	53
Şekil 4.9. Au/Ph-COOH (a) ve Au/Ph-COOH/ TiO_2 (b) yapıları için ATR-FTIR spektrumları	54
Şekil 4.10. Altın/ TiO_2 ve Altın/Fenil/ TiO_2 filmleri için Ti 2p, O 1s ve C 1s bölge XPS spektrumları	55
Şekil 4.11. Au(111) tek kristal sübstratlar üzerine depozit olan filmlerin STM görüntüleri. a) Altın/Fenil, b) Altın/ TiO_2 , c) Altın/Fenil/ TiO_2 , d) Altın/Benzoik asit ve e) Altın/Benzoik asit/ TiO_2	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. GC ve HOPG yüzeylerinin modifikasyonu için kullanılan çeşitli diazonyum tuzları ve spektroskopik analiz sonuçları	15
Çizelge 3.1. İnfrared bölge aralıkları	36
Çizelge 4.1. Boş ve modifiye altın elektrotlar için 1 mM TiCl_4 ve 0,1 M tetrabütilamonyum perklorat (TBAClO_4) içeren oksijen ile doyurulmuş asetonitril çözeltilerinde kaydedilen voltamogramlar için belirlenen pik potansiyel değerler.....	50

1.GİRİŞ

Elektronik elementlerin oluşturulması sırasında moleküllerin kullanıldığı sistemler olarak bilinen moleküler elektronikler, en basit şekliyle iki metal veya yarı iletken tabaka arasına herhangi bir organik molekülün yerleştirilmesi ile oluşan sistemlerdir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. İki metal veya yarı iletken arasında yer alan organik molekülün şematik gösterimi (Cuevas and Scheer 2010)

Moleküler elektronikler, ilk olarak 1974 yılında Mark Ratner ve Avi Aviram tarafından, elektron verici (donor) ve elektron alıcı (akseptor) grupları içeren tek bir organik molekülün kullanıldığı çok basit bir elektronik devrenin inşası fikri ile ortaya atılmıştır. Daha az güç tüketimi, daha yüksek hafıza yoğunluğu, daha hızlı cevap verebilme, düşük üretim maliyeti ve basit işlenebilmeleri nedeniyle bu sistemler, bilgisayar teknolojisi, havacılık ve uzay bilimleri, malzeme bilimi, telekomünikasyon, otomotiv sanayi, tıp ve sağlık sektörü gibi birçok teknolojik alanda kullanım potansiyeline sahiptirler (McGahan *et al.* 1993; Heler 1996; Toner and Buettner 1998; Chakraborty *et al.* 2000; Gorrigues *et al.* 2002; Trau *et al.* 2006). Mikroelektronik teknolojilerin temelini oluşturan ve bir inorganik yarı-iletken olan silisyumun yerini alacağına inanılan moleküler elektronikler için söylenebilecek en önemli avantaj ise moleküler seviyede

milyonlarca organik veya biyo molekül kullanılarak istenilen elektronik ve optik özelliklere sahip özel yapıların sentezlenebilmesidir.

İki metal veya yarıiletken arasında bulunan organik elektroniklerin hazırlanması genel olarak üç aşamada gerçekleşmektedir.

i-Uygun substrat seçimi

ii-Organik maddenin seçilen substrat üzerine depozisyonu

iii-Organik film üzerine üst metal kontağın depozisyonu

Substrat seçimi moleküler teknoloji için çok önemlidir. Kolay oksitlenmemesi, tekrar kullanılabilmesi ve molekül-substrat arasındaki direncin minimum olabilmesi için moleküle ilgisinin yüksek olması substrat seçiminde dikkat edilmesi gereken faktörlerdir. Bu faktörler göz önüne alındığında Au, Pt gibi soy metaller veya Si, GaAs gibi yarı iletkenler substrat olarak çoğunlukla tercih edilmektedir.

Uygun substrat seçiminden sonra ikinci aşama, metal veya yarıiletken üzerine organik molekülün biriktirilmesidir. Bu noktada moleküler elektroniğin kalitesini ve performansını artırmak için dikkat edilmesi gereken en önemli faktör oluşan organik filmin düzenli ve tek tabaka veya çoklu tabakalar halinde olmasıdır. Hem sıkı istiflenmiş düzenli tabakalara sahip hemde substrata ilgisi olan moleküler filmler ile katı yüzeylerin modifikasyonu için literatürde bilinen üç genel yöntem vardır.

i-Kendi kendine biriken tek tabalar (SAMs)

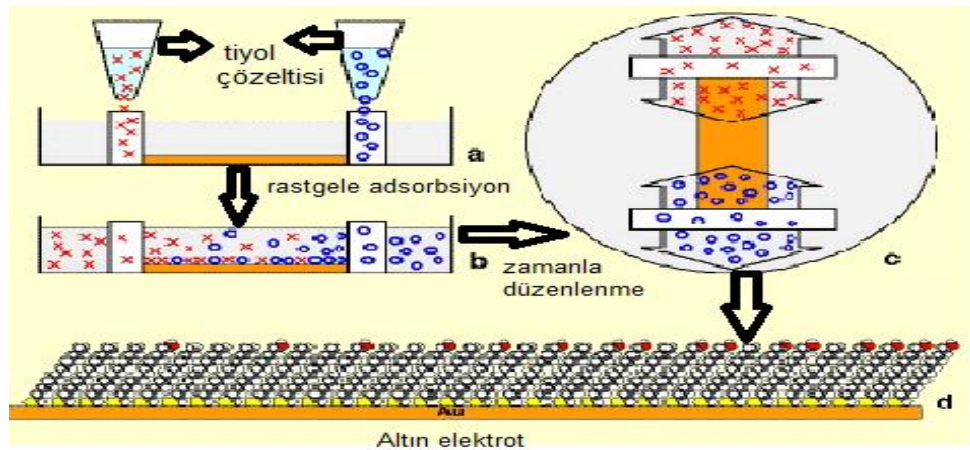
ii-Langmuir-Blodgett filmler (LB)

iii-Diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile elektrot yüzeylerinin modifikasyonu

Kendi kendine biriken tek tabakalar (SAMs), bir substratın aktif baş gruba sahip molekülleri içeren çözeltilere daldırılması ile elde edilen düzenli tek tabakalardır. Kalınlığı 1-3 nm arasında değişen bir SAM, materyal biliminde ihtiyaç duyulan nanometre boyutta organik ince filmlerin çok temel bir biçimi olarak kabul edilebilir.

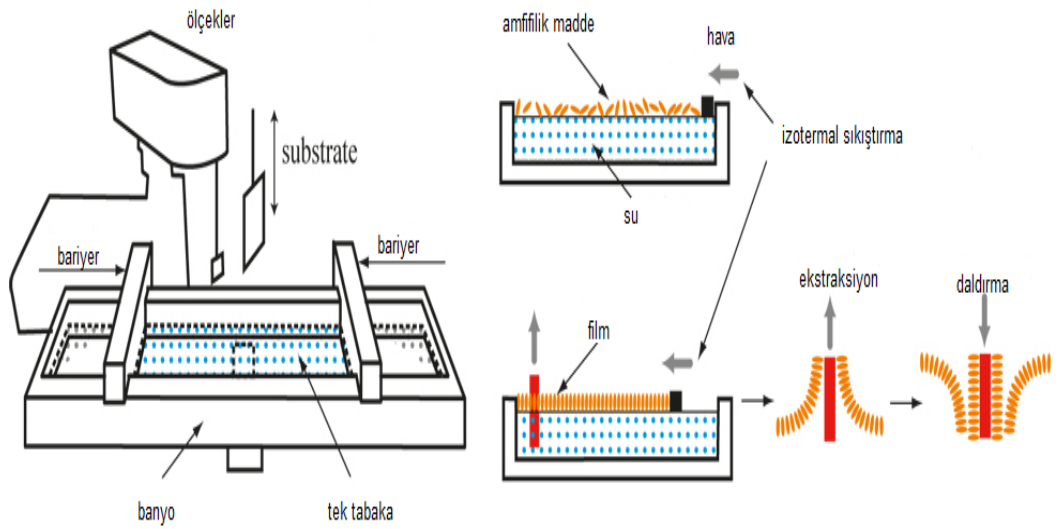
SAM'lerin detaylı yapılarının araştırılması, yağlama (Bowden and Tabor 1968), ıslatma (Adamson 1982), adezyon (Zisman and Skeist 1977), korozyon (Bregman 1963) ve kataliz (Somarjaiet *al.*1981) gibi heterojen olayların bir çeşitliliği için, yapı ve yüzey özelliklerinin moleküler seviyede daha iyi anlaşılmasına izin verir. Böylece, metal veya yarıiletken destek ile tek tabaka arasındaki ilişkinin açığa çıkarılması ara yüzey biliminde önemli ilerlemeler sağlayacaktır. Konu ile ilgili ilk çalışma, 1946 yılında, Zisman'ın metal yüzeyler üzerinde surfaktantların adsorpsiyonu ile tek moleküler tabakaların hazırlanabileceğini keşfetmesi ile başlamıştır (Bigelow *et al.*1946). Çalışmalar, Kuhn'nun hidrofor cam üzerine klorosilan türevlerinin adsorpsiyonu ve Nuzzo ve Allara'nın sulu çözeltiden di-n-alkildisülfidlerin altın üzerine adsorpsiyonu sonucu alkanetiyol SAM'lerinin oluşumu ile devam etmiştir (Nuzzo and Allara 1983; Kuhn and Ulman 1995; Ulman 1991 1996).

Böyle yapıları hazırlayabilmek için, metal oksitler üzerinde alkilsilanlar veya yağ asitleri (Schlotter *et al.* 1986), soy metaller üzerinde tiyoller veya disülfidler (Bain *et al.* 1989) ve silikon yüzeyler üzerinde organosilanlar (Silberzan *et al.*1991) gibi farklı birçok yapı kullanılabilmektedir. Bunların içerisinde altın üzerinde uzun zincir alkanetiyoller, kontrol edilebilen kalınlık ve istenilen fonksiyona sahip tek tabakalar oluşturabilmek için mükemmel model sistemler olarak ortaya çıkmıştır (Swalen *et al.* 1987). Bu kararlı tek tabakalar pahalı ekipmanlar gerektirmeksizin uygun alkanetiyolün çözeltisine bir altın substrat daldırılarak kolayca hazırlanabilir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Kendi kendine biriken tek tabakaların (SAMs) hazırlanması

Film oluşumu için kullanılabilecek ikinci teknik Langmuir-Blodgett (LB) yöntemidir. Bu teknik su yüzeyine serilmiş olan hidrofofik ve hidrofilik gruplara sahip moleküllerin katı substrat yüzeyine aktarılması esasına dayanır. Öncelikle hidrofilik ve hidrofofik kısımlara sahip moleküller bir şırınga yardımı ile su yüzeyine serilir. İlk başta düzensiz bir şekilde moleküllerin suyu seven kısımları su yüzeyine, suyu sevmeyen kısımları ise yukarı doğru yönelmektedirler. Düzenli filmler elde etmek için hareketli bariyerler kullanılarak moleküller sıkıştırılır ve böylece katı substrata moleküllerin transferi gerçekleştirilir (Şekil 1.3). Langmuir-Blodgett ince film tekniği ile çoklu tabaka elde etmek mümkündür. İkinci ve daha sonraki tabakaların oluşturulması, katı substratın, molekülleri içeren çözeltiye tekrar tekrar daldırılıp çıkarılması ile gerçekleştirilir.

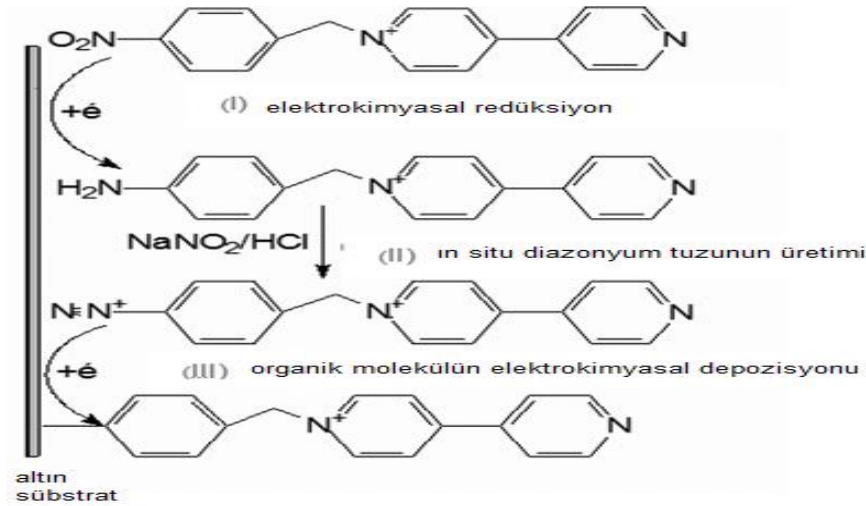


Şekil 1.3. Langmuir-Blodgett (LB) tekniği ile film oluşumun şematik gösterimi

Langmuir-Blodgett ince film tekniği (LB) ve kendi kendine biriken tek tabakalar (SAMs) organik tek tabaka filmin kalınlığının kontrol edilerek 5-10 nm arasında değişen kalınlığa sahip filmlerin oluşturulabilmesi, tüm yüzey üzerinde tek tabakaların homojen depozisyonu ve en önemlisi ultra yüksek vakum gerektirmeden kolayca hazırlanabilme gibi bazı avantajlara sahiptirler (Metzger *et al.* 1997; Collier *et al.* 2001; Metzger 2004; Blum *et al.* 2005; Honciuc *et al.* 2005; Moore *et al.* 2006; Green *et al.* 2007). Bu iki yöntemin en önemli avantajı ise, yüksek bir şekilde düzenli ve sık istiflenmiş tek veya çoklu tabakalar üretilmesidir. Bununla birlikte, her iki yöntem

içinde söz konusu olan molekül-substrat etkileşmesinin oldukça zayıf olması ve uzun süre kararlı olmamaları gibi bazı dezavantajlar söz konusudur. Bu tür dezavantajları ortadan kaldırmak için son zamanlarda ortaya çıkan yeni bir yöntem, diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile elektrot yüzeylerinin modifikasyonudur.

Diazonyum yüzey modifikasyon metodu önce aromatik amino bileşiklerinin kimyasal bir reaksiyon ile diazonyum tuzuna dönüştürülmeleri ve bu diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile oluşan radikallerin elektrot yüzeylerine dönüşümsüz bağlanmaları esasına dayanmaktadır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Diazonyum tuzlarının sentezi ve elektrokimyasal indirgenmesiyle oluşan radikallerin elektrot yüzeyine bağlanmaları

Aromatik diazonyum tuzları sulu asidik ortamda (HBF₄ veya HCl), sodyum nitrit varlığında kolay bir şekilde sentezlenebilen moleküllerdir. Ex-sitü olarak sentezlenmiş olan diazonyum tuzları sulu yada susuz bir elektrolit çözeltisinde indirgenerek modifikasyon işlemi gerçekleştirilir. Diğer yandan bu işlem in-sitü olarak, t-butilnitritin varlığında aprotik ortamda (CH₃CN + HBF₄) aynı anda diazonyum tuz sentezi ve elektrokimyasal redüksiyon ile de gerçekleştirilebilir (Vogel *et al.* 1989; Smith and March 2001; Baranton and Belanger 2005).

Oldukça kolay ve düşük maliyetli diazonyum tuzlarının elektrokimyasal modifikasyon metoduyla, altın (Bernard *et al.* 2003; Paulik *et al.* 2007; Lehr *et al.* 2009), karbon (Delamar *et al.* 1997; Ortiz *et al.* 1998; Coulen *et al.* 2001; Harnisch *et al.* 2001; Bath *et al.* 2001), silisyum (Allongue *et al.* 1998, 2000, 2003; Harting *et al.* 2002; Stewart *et al.* 2004), bakır (Adenier *et al.* 2001), GaAs(Galyumarsenik) (Stewart *et al.* 2004), demir (Adenier *et al.* 2001, 2002; Chousse *et al.* 2002; Boukerma *et al.* 2003), platin (Ghilane *et al.* 2005), palladyum (Stewart *et al.* 2004), ITO (indiyum kalay oksit) (Maldonado *et al.* 2006), nikel (Hurley and McCreery 2004), çinko (Combellas *et al.* 2008) gibi çok çeşitli metal veya yarı iletken elektrotların atmosfer şartlarında uzun süre kararlı ve çok kuvvetli bir bağla modifikasyonu sağlanabilir.

Sandviç yapısındaki moleküler elektroniklerin oluşturulmasında, substrat üzerine yukarıda bahsedildiği gibi SAM, LB veya diazonyum modifikasyon yöntemleri ile organik filmler oluşturulduktan sonra, son aşama olan üst metal kontağın depozisyonu yapılır.

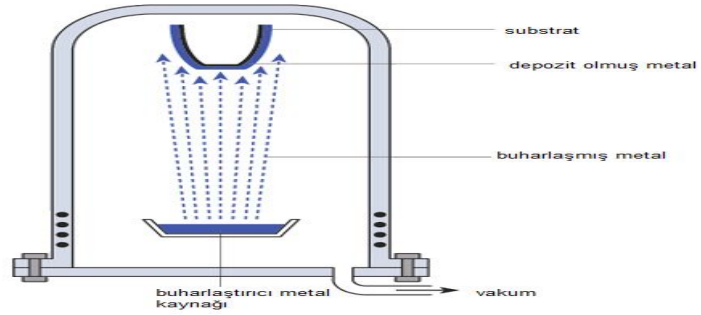
Literatürde yaygın olarak kullanılan üç farklı yöntem ile organik film üzerine metal veya metal oksit depozisyonu gerçekleştirilir.

i-Buhar depozisyonu

ii-Elektrosuz depozisyon

iii-Elektrokimyasal depozisyon

Buhar depozisyonu (VD), düşük basınç altında kapalı bir sistem içerisinde bulunan metal iyonlarının ısıtılması sonucunda, bu iyonların buharlaştırılması esasına dayanır. Buharlaşan iyonlar substrat üzerine biriktirilerek depozisyon işlemi gerçekleştirilir.

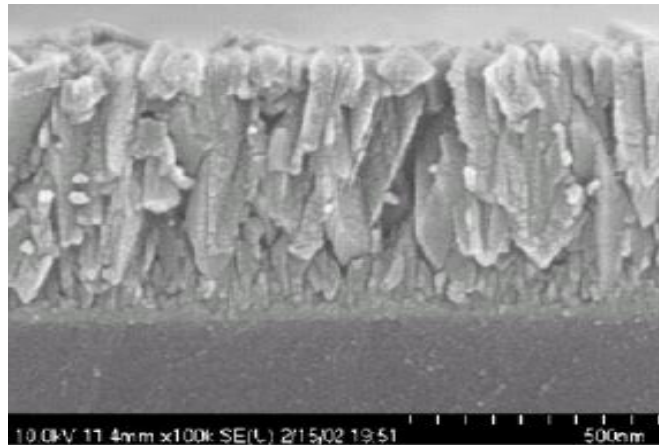


Şekil 1.5. Buhar-vakum sisteminin basit şeması

Buhar depozisyonu iki farklı şekilde yapılır;

a-Fiziksel Buhar Depozisyonu

Fiziksel buhar depozisyonu ile ince film kaplama teknolojisi, vakumlu ortamda bir ısıtıcı (rezistans, lazer, elektron bombardımanı vb.) ile buharlaştırılan kaplayıcı malzemenin substrat üzerinde ince film katmanı halinde biriktirilmesine dayanmaktadır (Mattox 2004) (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. TiN'ün fiziksel buhar depozisyonu ile 100 eV'da yapılan kaplaması

Burada katı haldeki ham maddenin yüksek enerji ile plazma haline getirilerek, kontrollü olarak kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması işlemi söz konusudur. Bu yöntem ile TiN, TiCN, TiBN ve TiAlN gibi kaplamalar yapılabilir.

b-Kimyasal Buhar Depozisyonu

Kimyasal buhar depozisyon yöntemi bir veya birden fazla gazın sıcak bir altlık yüzeyinde ayrışarak kararlı bir katı ürün oluşturması esasına dayanmaktadır (Dobkin and Zuraw 2003). Burada izlenecek temel basamaklar şöyledir;

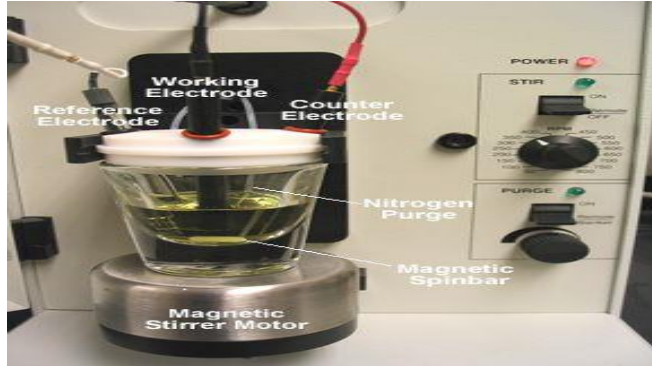
- kimyasal madde buharının yüzeye taşınması,
- kimyasal maddenin yüzeye absorbe olması,
- yüzeyde heterojen reaksiyon,
- yüzey difüzyonu,
- filmin çekirdeklenmesi ve büyümesi.

Buhar depozisyonu, yüksek sıcaklıkta hem kusurların oluşması hem de filmin yapısının bozulması nedeniyle tek tabaka organik filmler için iyi bir yöntem olarak gösterilmemektedir. Üstelik sistemin pahalı, karmaşık ve kontrolünün zor olması gibi dezavantajlar sebebiyle de uygun bir yöntem değildir.

Potansiyel uygulanmaksızın depozisyon (Electroless deposition), sistem içerisinde bulunan metal iyonlarına bir potansiyel uygulanmadan kendi kendine meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucu metalin indirgenmesi esasına dayanır (Zangmeister and VanZee 2003). Sistemin dışardan müdahaleye kapalı ve kontrolünün zor olması sebebiyle karışık bir yöntemdir. Bu yöntemle oluşacak metal filminin yüzey morfolojisi ve kalınlığı bilinmemektedir. Metali indirgemek için kullanılan tuzların organik film ile reaksiyona girebilmesinden dolayı da çok fazla tercih edilmemektedir.

Üçüncü yöntem olan elektrokimyasal yöntem, elektrik enerjisini kullanarak kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine dayanır. Elektrolit ve metal iyonları bulunan çözeltiye

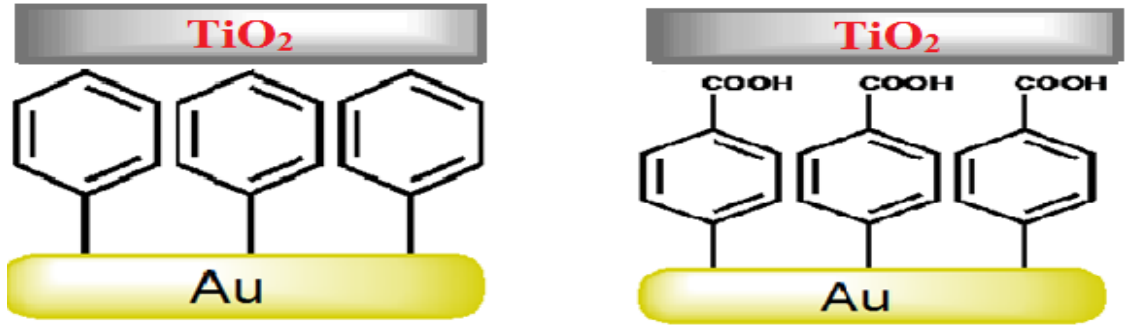
dışarıdan belli bir potansiyel uygulanarak iyonların indirgenmesi yöntemidir (Şekil 1.7). Bu yöntem maliyetinin düşük olması ve uygulanan potansiyel kontrol edilerek istenilen kalınlıkta metal filminin elde edilebilmesi gibi bazı avantajlara sahiptir.



Şekil 1.7. Elektrokimyasal depozisyon sisteminin şematik görünüşü

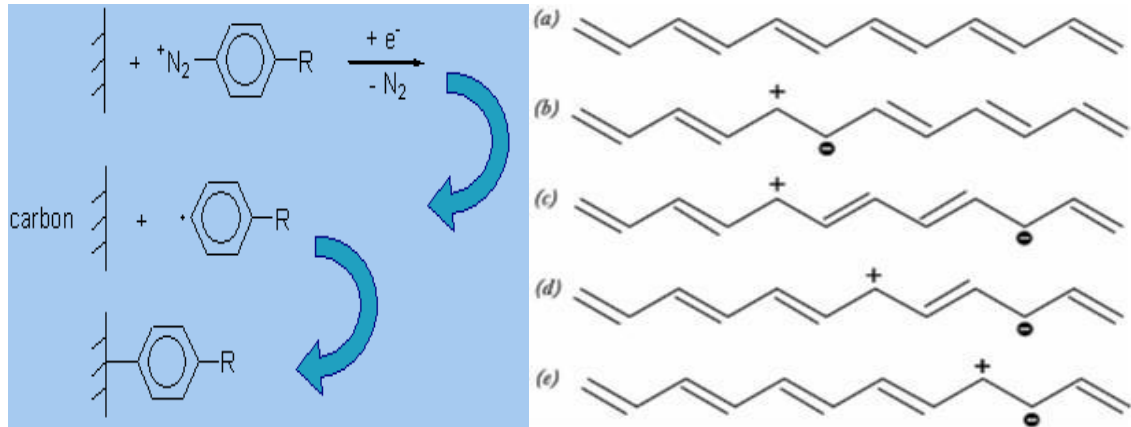
Bu yöntemin en önemli dezavantajı ise, organik film ile kaplanmış elektrodun metal iyonları içeren çözeltiye daldırılması sırasında çözeltideki iyonların organik film içerisine difüze olması ve bu iyonların film içerisinde de indirgenmesidir. Böylece yapısal kusurlar ortaya çıkmaktadır. Bu yapısal kusurları elimine etmenin yolu, sık istiflenmiş bir film yapısı oluşturmak ve depozit olacak metal iyonu ile molekülün fonksiyonel uç grubu arasında kuvvetli bir etkileşmeyi sağlamaktır.

Bizde bu tez kapsamında altın/fenil/TiO₂ ve altın/benzoik asit/TiO₂ hetero yapılarının sentezini gerçekleştirdik (Şekil 1.8). Bu amaç doğrultusunda öncelikle altın substrat yüzeyleri diazonyum modifikasyon metodu kullanılarak fenil ve benzoik asit molekülleri ile kaplandı. Diazonyum modifikasyon metodu metal ve organik molekül arasında kuvvetli bir bağ olumunu sağlayabilmesi için tercih edildi. Modifiye altın yüzeyler üzerinde TiO₂ üst kontak filminin oluşumu ise, elektrokimyasal redüksiyon yönteminden faydalanılarak TiCl₄ içeren oksijen ile doyurulmuş asetonitril çözeltisinde gerçekleştirildi.



Şekil 1.8. Fenil ve Benzoik asit halkaları içeren hetero yapıların şematik gösterimi

Fenil ve benzoik asit molekülleri, konjuge π bağları içermeleri ve bu π bağları sayesinde organik yapının yüksek elektriksel iletkenlik sergilemeleri nedeniyle tercih edildi (Şekil 1.9). Ayrıca iki farklı film yapısı kullanılarak metal oksit üst kontak tabakası ile kuvvetli etkileşim sağlayacağına inanılan $-\text{COOH}$ fonksiyonel uç grubunun TiO_2 film sentezine etkisinin tartışılmasında amaçlanmıştır.



Şekil 1.9. Aromatik radikallerin elektrot yüzeyine bağlanması ve yapıdaki konjuge π bağlarının gösterimi

Titanyum dioksit, mekanik sertliği, ilginç optiksel özelliği, korozyona karşı direnç gösteriyor olması, elektronik özellikleri ve foto reaktifliği açısından son yıllarda oldukça ilgi çeken bir metal oksittir (Lu *et al.* 2007). TiO_2 filmlerinin bilimsel araştırmalarda ve teknolojiye bu denli önemli olmasının sebebi, dalga boyu spektrumunun çok geniş bir aralığında yüksek bir geçirgenlik değerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. TiO_2 , anataz, rutil ve brokit formlarında olmak üzere

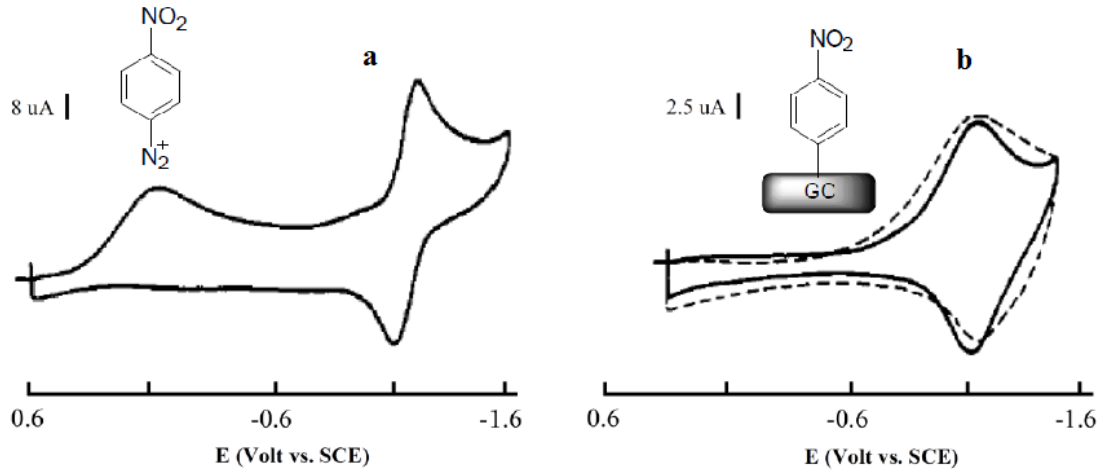
pek çok kristal yapıda bulunur. Özellikle anataz formu fotoaktiftir ve iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasındaki enerji aralığı 3,2 eV olup UV ışınları ile kolayca fotoaktif hale gelir (Nelson and Deng 2008). TiO_2 'in görünür bölgede geçirgen olması, yüksek kırılma indisi bu metal oksitin fotovoltaiik hücrelerde, elektrokromik aygıtlarda ve gaz algılayıcılarında kullanılabilmesini sağlamaktadır (Watanabe *et al.* 2006).

2. KAYNAK ÖZETİ

Kaynak özeti diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile yüzeylerin kovalent modifikasyonu ve titanyum dioksitin elektrokimyasal depozisyonu olmak üzere iki başlık altında verilecektir.

2.1. Diazonyum Tuzlarının Elektrokimyasal İndirgenmesi ile Elektrot Yüzeylerinin Kovalent Modifikasyonu

Diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu, ilk olarak Pinson ve grubu tarafından uygulanmıştır (Delamar *et al.*1992). Bu çalışmada, aromatik amino bileşikleri kimyasal bir reaksiyon sonucunda diazonyum tuzuna dönüştürülmüş ve daha sonrasında diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu sonucu oluşan reaktif aril radikallerinin elektrot yüzeylerine kovalent bir şekilde bağlanması gerçekleştirilmiştir. Diazonyum tuzları ile ilgili gerçekleştirilen bu çalışmada, camsı karbon (GC) elektrot yüzeyinde 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat (Bu_4NBF_4) içeren asetonitril çözeltisinde, 4-nitrofenil diazonyum tetrafloroborat tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelenmiştir (Şekil 2.1). 0,6 V başlangıç potansiyelinden başlanıp -1,6 V dönüşüm potansiyeline kadar katodik yönde tarama yapıldığında, -1,2 V'da dönüşümlü bir pik ve -0,04 V'da dönüşümsüz bir pikin olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.1.a). İlk dönüşümsüz pikin diazonyum tuzlarının indirgenmesine karşılık geldiği, ikinci dönüşümlü pikin ise benzen halkasına bağlı nitro grubunun redoks davranışından kaynaklandığı ifade edilmektedir.



Şekil 2.1. a) Diazonyum tuzu içeren ve b) yüzey modifikasyonu gerçekleştirildikten sonra (—) ve 6 ay sonra (----) diazonyum tuzu içermeyen 0,10 M Bu_4NBF_4 asetonitril çözeltisinde GC elektrotta alınan dönüşümlü voltamogramlar

Modifiye GC elektrot dimetilformamit, etanol, benzen gibi çözücülerle ultrasonik ortamda iyice temizlendikten sonra, filmin diazonyum tuzu içermeyen 0,1 M Bu_4NBF_4 /asetonitril çözeltisinde voltamogramı alındığında sadece nitro grubuna ait dönüşümlü pikler gözlenmiştir (Şekil 2.1.b). Modifiye edilmiş GC elektrot atmosfer şartlarında 6 ay gibi uzun bir süre bekletildikten sonra yeniden voltamogramı alındığında, piklerde herhangi bir değişimin olmaması, GC elektrot yüzeyinde nitrofenil grubunun kuvvetli ve kararlı bir kovalent bağ oluşturduğunu ispat etmektedir.

4-nitrofenil ile modifiye edilmiş GC elektrotun karakterizasyonu XPS tekniği kullanılarak incelenmiştir. Boş GC elektrot yüzeyine 4-nitrofenil diazonyum çözeltisi damlatılmış ve bu elektrot için 402 ve 406 eV'da N1s bölgesine karşılık gelen XPS pikleri kaydedilmiştir. Bu pikler nitro grubu ve diazonyum tuzunun azot atomlarına karşılık gelmektedir. Diazonyum tuzu içeren çözeltide elektroliz işlemi yapıldıktan sonra modifiye elektrot için tekrar XPS ölçümleri alınmış ve 406 eV'daki nitro grubuna karşılık gelen pikin şiddetinin arttığı ancak diazonyum tuzuna karşılık gelen 402 eV'daki pikin kaybolduğu gözlenmiştir. Buda bize, 4-nitrofenil moleküllerinin yüzeye bağlandığını göstermektedir. Buna benzer sonuçlar toz karbon, yönelmiş pirolitik grafit (HOPG) ve karbon fiber elektrotlarda da elde edilmiştir (Delamar *et al.* 1992).

Bu çalışmayla başlayan diazonyum modifikasyon metodu birçok farklı benzen türevi için çalışılmış olup bu konuya olan ilginin artması nedeniyle bilimsel yayınların sayısı her geçen gün çoğalmaktadır (Allongue *et al.*1997; Saby *et al.*1997; Kariuki and McDermott 1999; Baranton and Belanger 2005). Bu bağlamda kaynak özeti kapsamı sadece benzen ve benzoik asit diazonyum tuzları ile yüzeylerin modifikasyonu şeklinde daraltılmıştır.

1997 yılında Allongue ve grubu tarafından bir çok farklı aromatik diazontuzunun (Çizelge 2.1) elektrokimyasal redüksiyon davranışı camı karbon (GC) ve yüksek bir şekilde düzenlenmiş politik grafit (HOPG) elektrotlar üzerinde çalışılmıştır. Filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, X ışınları fotolektron spektroskopisi (XPS), IR yansıma spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Tüm spektroskopik teknikler ve modifiye elektrotların ultrasonik banyoda yıkandıktan sonra yüzeydeki filmlerin varlığın moleküller ile substratlar arasında kuvvetli bir bağın oluştuğunu doğrulamıştır.

Dönüşümlü voltametri ve preparatif elektroliz sonuçlarından faydalanarak diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile camı karbon elektrot yüzeyinde oluşan filmlerin maksimum yüzey konsantrasyonu sağladığı ve sırasıyla 1 ve 11 nolu moleküller için Γ^0 değerinin $41 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ ve $15 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 4-nitrofenil diazonyum tetrafloroborat ile modifiye edilmiş HOPG elektrotların XPS analiz sonuçları, GC elektrotta yapılan çalışmaya benzer bir şekilde nitro grubuna ait 406 eV'daki pikin varlığını açık bir şekilde göstermektedir (Allongue *et al.*1997). Camı karbon elektrotta 4-nitrofenil diazonyum tetrafloroboratin (1) asetonitril (CH_3CN) içerisinde voltamogramı alındığında yaklaşık 0 V'da diazonyum tuzlarının redüksiyonuna ait geniş ve dönüşümsüz pikin ikinci taramada tamamen kaybolduğu, ancak HOPG elektrot yüzeyinde bu pikin ikinci ve üçüncü taramalarda da azalarak gözlemlendiği belirtilmiştir.

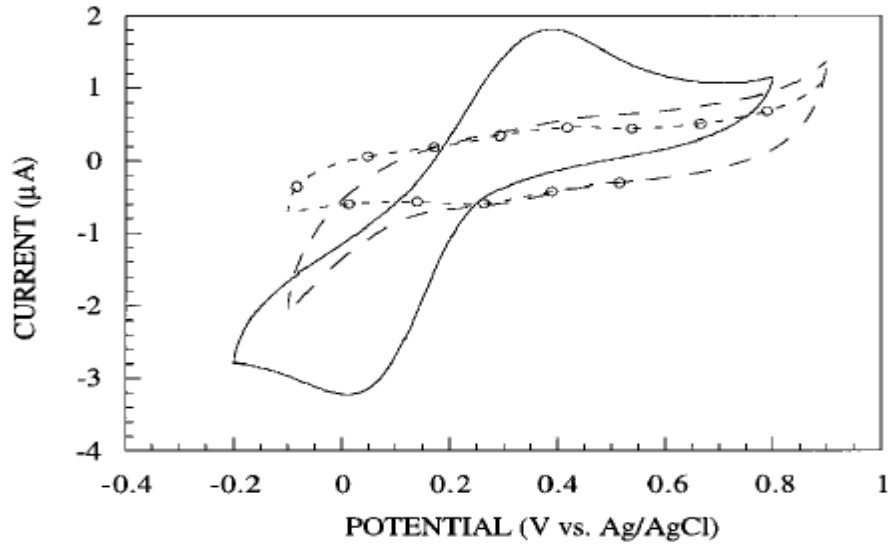
Ayrıca bu çalışmada kaplanma mekanizması, dönüşümlü voltametri ve preparatif elektrolizden belirlenen kinetik data'lara dayanarak detaylı bir şekilde tartışılmıştır. Sonuçlar üretilen radikallerin %84'ünün karbon yüzeyi ile reaksiyona girdiğini;

%16'sının ise çözelti içerisinde dimerik yapılar oluşturmak üzere reaksiyona maruz kaldığını göstermiştir.

Çizelge 2.1. GC ve HOPG yüzeylerinin modifikasyonu için kullanılan çeşitli diazonyum tuzları ve spektroskopik analiz sonuçları

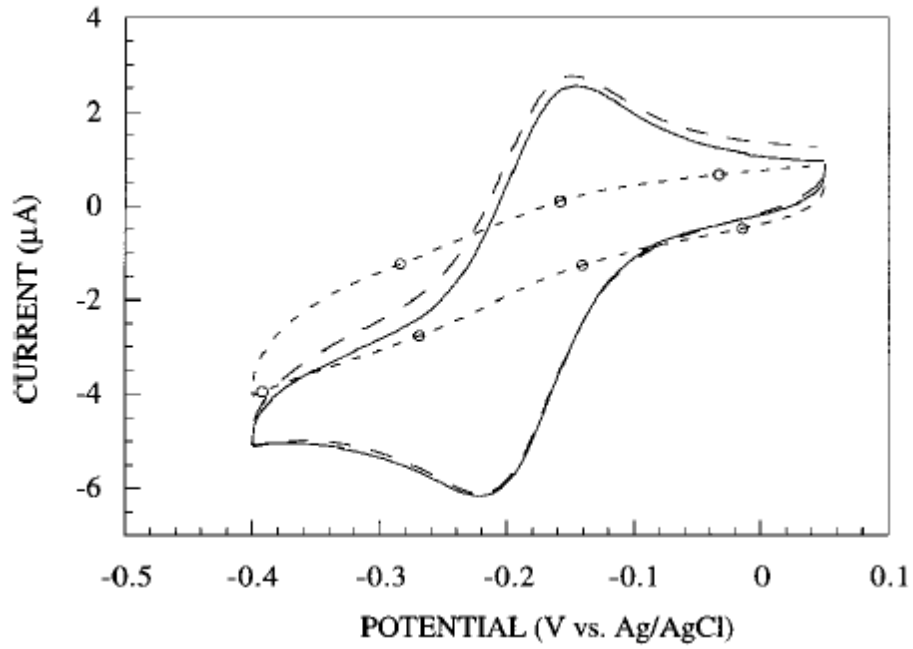
Diazonyum tuzu		Ep	XPS Sinyal (eV)	PMIRRAS Bantlar (cm ⁻¹)	E^0 E_{Ar}
1		0,20	406, N _{1s} (NO ₂)	1485, 1265 (NO ₂)	-1,19
2		0,02	71, Br _{3d} (Br)	-	-2,5
3		-0,10	200, Cl _{2p} (Cl)	-	-
4		0,09	-	-	-1,72
5		0,16	-	-	-2,42
6		0,10	288, C _{1s} (CO ₂ H)	1540 (CO ₂ ⁻)	-
7		-0,10	288, C _{1s} (CO) 400, N _{1s} (NH)	-	-
8		-0,07	288, C _{1s} (CO)	-	-
9		0,06	202, N _{1s} (N=N)	-	-1,39
10		0,32	-	-	-0,94
11		0,37	406, N _{1s} (NO ₂)	-	-1,09
12		0,08	-	-	-2,49
13		-0,06	-	-	-

Bir başka çalışmada 4-nitrofenil ve 4-karboksifenil molekülleri ile GC elektrotların yüzeyi aromatik diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile kaplanmış ve bu filmlerin blokasyon davranışı araştırılmıştır (Saby *et al.* 1997). Dönüşümlü voltametri deneyleri sulu ve susuz ortamda dört farklı elektroaktif prob kullanılarak çalışılmıştır: iki dış küre inorganik, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$; bir organik, hidrokinon; bir organometalik, ferrosen redoks sistemleri. Şekil 2.2 ve Şekil 2.3, 4-nitrofenil ve 4-karboksifenil molekülleri ile modifiye edilen filmlerin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ sulu çözeltilerinde kaydedilen voltamogramlarını göstermektedir.



Şekil 2.2. Boş (—), 4-karboksifenil (- -) ve 4-nitrofenil (- O -) modifiye camısı karbon elektrotta 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 0.1 M KCl, pH 7 fosfat tamponu içerisinde kaydedilen voltamogramlar

Camsı karbon elektrot 4-nitrofenil veya 4-karboksifenil ile modifiye edildiği zaman, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 'ün redoks davranışının tamamen engellendiği gözlenmiştir (Şekil 2.2). $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ redoks çifti için ise, 4-karboksifenil grupları ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrotta alınan voltamogramın boş camısı karbon elektrotta kaydedilen voltamogram ile aynı olduğu görülmüş ve $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ 'in 4-karboksifenil gruplarından etkilenmeyerek camısı karbon elektrot ile serbestçe elektron transferini sağladığı tespit edilmiştir. Ancak $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ redoks çifti için 4-nitrofenil grupları ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrotta voltamogram alındığında, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ 'nin elektron transferinin tamamen bloke olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.3).



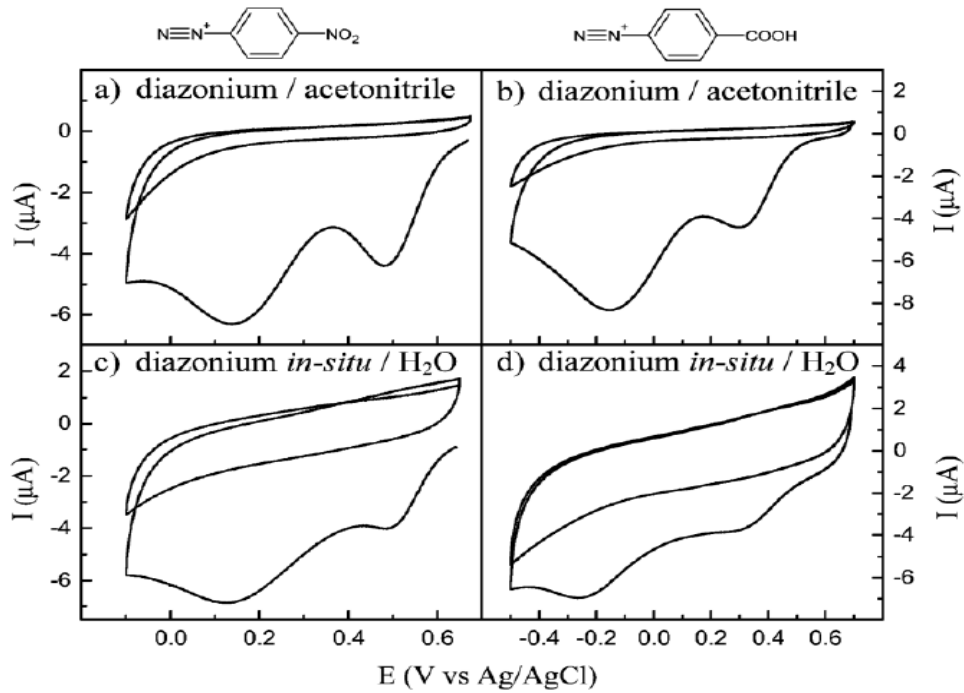
Şekil 2.3. Boş (—), 4-karboksifenil (- -) ve 4-nitrofenil (- O -) modifiye camı karbon elektrotta 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, 0.1 M KCl, pH 7 fosfat tamponu içerisinde kaydedilen voltamogramlar

4-karboksifenil filmleri ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotun $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ varlığında elektrokimyasal prosesi etkilememesi, karbonil grubunun proton transferi ile oluşturduğu eksi yüklü $-\text{COO}^-$ grubunun artı yüklü $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ türlerini elektrostatik olarak elektrota doğru çekmesi ile açıklanmıştır. Benzer etki nedeni ile $-\text{COO}-$ grubunun negatif yüklü $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ iyonlarını iterek onların elektron transfer prosesini engellediği ifade edilmiştir.

Baranton ve Belanger tarafından 2005 yılında yapılan bir başka çalışmada, GC elektrot yüzeylerinin sulu HCl çözeltisi içerisinde in-sitü olarak oluşturulan diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile kaplanabileceği gösterilmiştir. GC elektrot yüzeylerinin modifikasyonu, para süstitüe anilin türevlerinin; 4-nitrofenil, 4-bromofenil, 4-klorofenil, 4-karboksifenil, 4-triflorometilfenil, 4-sulfofenil ve 4-N,N-dietilanilin diazonyum tuzları ile ex-sitü ve in-sitü olarak gerçekleştirilmiştir. Ex-sitü olarak öncelikle diazonyum tuzları kimyasal olarak sentezlenmiş ve IR spektroskopisinden faydalanarak diazonyum tuzlarının oluştuğunu gösteren 2290 cm^{-1} 'deki pikin varlığı ile karakterize edilmiştir. Daha sonra ise bu diazonyum tuzlarının

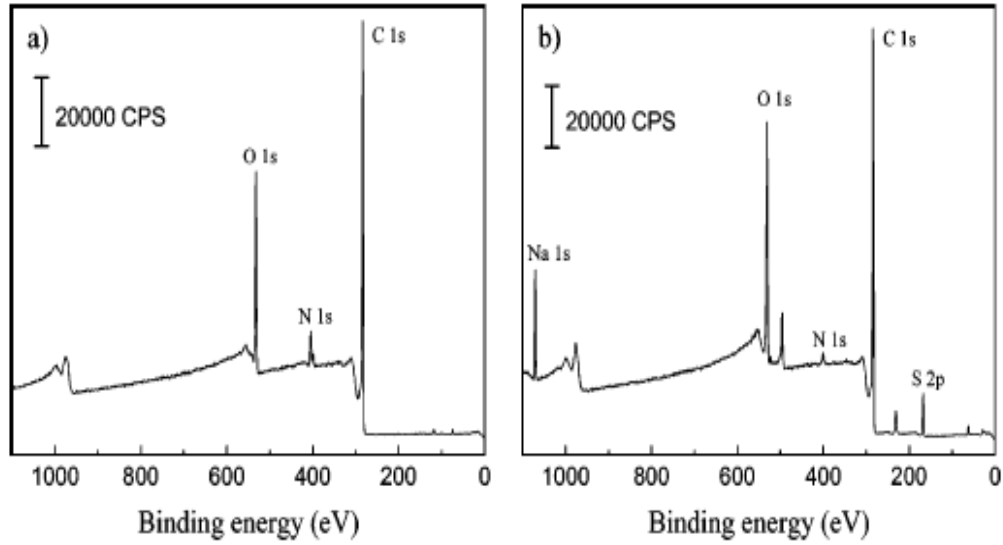
çözeltileri hazırlanarak elektrokimyasal redüksiyon ile yüzeyler modifiye edilmiştir (Baranton and Belanger 2005).

İn-sitü prosedüründe ise p-sübstitüe anilin türevleri HCl içerisinde çözüldükten sonra ortama damla damla $\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ilave edilmiş ve birkaç dakika karıştırma işleminden sonra uygun indirgenme potansiyeli aralığında tarama yapılarak camsı karbon elektrot yüzey modifikasyonu in-sitü ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın, camsı karbon elektrot yüzey modifikasyonunun, saflaştırma ve ayırma işlemleri gerektirmeksizin in-sitü şartlarda sulu HCl çözeltisinde diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile basit bir şekilde yapılabileceğini göstermiştir. Ayrıca in-sitü olarak kaydedilen dönüşümlü voltamogramların, ex-sitü olarak sentezlenmiş diazonyum tuzları için gözlenen voltamogramlarla uyumlu olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. a ve b ex-sitü, c ve d ise in-sitü olarak sentezlenen diazonyum tuzları için alınan dönüşümlü voltamogramlar

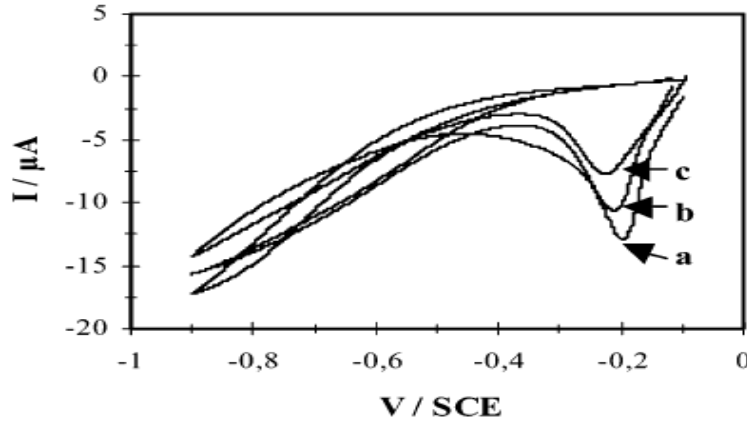
Elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş GC elektrotların karakterizasyonunda, dönüşümlü voltametri sonuçlarını destekleyen XPS analiz sonuçları da aril diazonyum tuzlarının GC elektrotla dönüşümsüz ve kararlı bir bağ oluşturduğunu göstermektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. 4-nitrofenil (a) ve 4-sulfofenil (b) modifiye camı karbon elektrotlar için kaydedilen XPS spektrumları

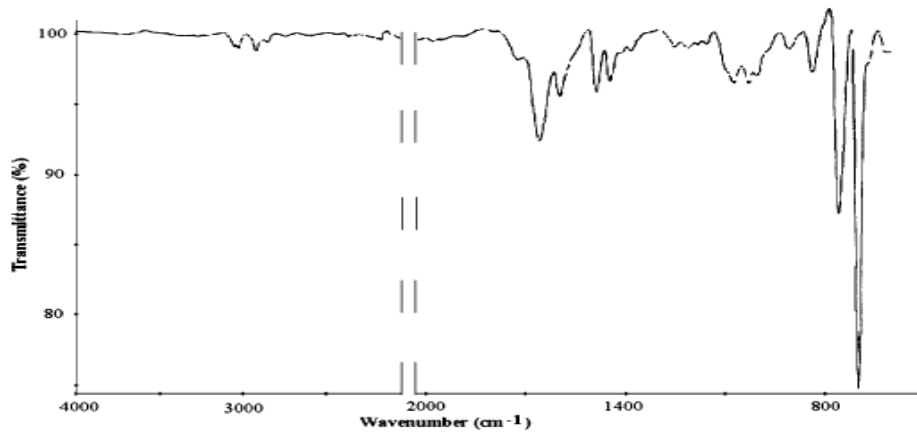
Diazonyum modifikasyon metodu kullanılarak karbon esaslı materyaller yanı sıra demir, altın ve bakır gibi metallerin modifikasyonunda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalara verilebilecek en güzel örneklerden birisi Adenier ve grubu tarafından 2006 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada benzen diazonyum tetrafloroborat tuzunun elektrokimyasal redüksiyonu ile asetonitril içerisinde çeşitli metallerin polifenilen filmleri ile kaplanması yapılmıştır. Şekil 2.6, 10 mM diazonyum tuzu ve 0,1 M NBu_4BF_4 içeren asetonitril çözeltisine daldırılmış demir elektrotta belirlenen dönüşümlü voltamogramı göstermektedir. Yaklaşık -0,2 V'da diazonyum tuzunun elektrokimyasal redüksiyonu nedeniyle dönüşümsüz bir katodik pik görülmektedir. Artan tarama sayısı ile akım yavaş bir şekilde azalmaktadır. Bu davranış 4-nitrobenzen diazonyum tuzu için kaydedilen voltamogramdan oldukça farklıdır. Benzer eğriler bakır ve çinko elektrotlarda da belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri yanı sıra detaylı

kronoamperometrik çalışmalar bu durumun polifenilen filminin iletken bir davranış sergilenmesinden kaynaklandığını göstermiştir (Adenier *et al.* 2006).



Şekil 2.6. ACN + 0.1 M NBu₄BF₄ + 10 mM N₂C₆H₅BF₄ çözeltisi içinde demir elektrodun dönüşümlü voltamogramı
(a) birinci, (b) dördüncü ve (c) onikinci taramalar. Tarama hızı=0.2 V s⁻¹

Elde edilen sonuç polifenil filminin karakterizasyonu IR-ATR spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır (Şekil 2.7). Spektrum 3060 ve 3027 cm⁻¹ de aromatik C-H bağlarının gerilmesine karşılık gelen iki zayıf bant sergilemektedir. Diğer yandan 1733 ve 1659 cm⁻¹ de görülen orta şiddetli bantlar C-H dış düzlem deformasyon titreşimleri nedeniyle görülmektedir. Bu bantlar yalnızca fenil çoklu tabakaları varlığında ortaya çıkmaktadır ve benzen halkalarını farklı sübstütüsyonlarına işaret etmektedir.



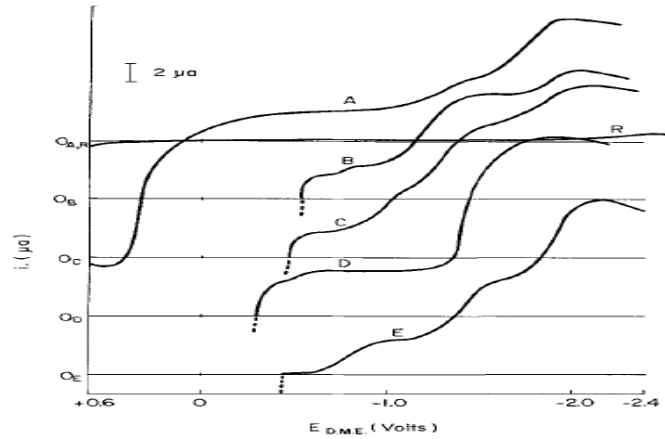
Şekil 2.7. Demir yüzeyi üzerinde polifenilen filminin IR spektrumu

2.2. TitanyumDioksitin Elektrokimyasal Depozisyonu

TiO₂ ince filmlerini depozit etmek için çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bunlar arasında sol-jel metodu (Sotter *et al.* 2007), kimyasal buhar depozisyon (Lida *et al.* 2008), fiziksel buhar depozisyon (Aarik *et al.* 2000), kimyasal banyo depozisyonu (Vigil *et al.* 2004), reaktif püskürtme (Niu *et al.* 2006) ve atomik tabaka depozisyonu (Shan *et al.* 2008) en sık kullanılan metodlardır. TiO₂ ince filmleri elektrokimyasal yöntemler kullanılarak da sentezlenmektedir. Elektrokimyasal yöntemler temel olarak titanyum metalinin anodik oksidasyon prosesini kullanmaktadır (Varghese *et al.* 2005; Quan *et al.* 2005; Macak *et al.* 2007; Tian *et al.* 2009). Ayrıca çeşitli titanyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile metal oksit filmlerinin oluşumu çalışılmıştır (An *et al.* 2005; Manivannan *et al.* 2005). Ancak bu çalışmalar oldukça asidik (pH 1-2) veya oldukça bazik (pH 10-11) sulu ortamlarda yapılmıştır. Şuana kadar organik ortamda titanyum dioksit sentezi ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu bölüm altında titanyum tetraklorürün organik ortamlarda ki elektrokimyasal davranışı verilecektir.

Titanyum tetraklorürü susuz ortamda elektrokimyasının incelendiği ilk çalışma 1964 yılında Kolthoff ve Thomas tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada destekleyici elektrolit olarak tetraetilamonyum perkloratın kullanıldığı asetonitril içerisinde titanyum tetraklorürün akım-zaman grafiği damlayan civa elektrot kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca polarografik davranışa klor, iyot, brom ve tiyosiyonat iyonlarının etkisi incelenmiştir (Kolthoff and Thomas 1964). Polarogramda genel olarak iki tane indirgenme piki gözlenmiştir. Bunlar, sırasıyla Ti(IV)'ün Ti(III)'e ve Ti(0)'a indirgenmelerine karşılık gelen piklerdir. Destekleyici elektrolit olarak tetraetilamonyum klorid kullanıldığı durumda üç indirgenme redoks dalgası belirlenmiştir. Bu dalgalardan sırasıyla Ti(IV)'ün Ti(III)'e, Ti(III)'e ve Ti(0)'a indirgenmelerine karşılık geldiği ifade edilmektedir. Şekil 2.8 elde edilmiş polarogramları göstermektedir.

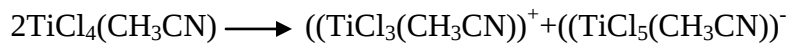
Bu indirgenmiş titanyum türlerinin valans durumları sabit potansiyelde elektroliz deneyleri yapılarak belirlenmiştir. Asetonitril içerisindeki titanyum tetraklorür civa ile reaksiyona girerek Ti(III) ve civa klorürü oluşturmaktadır. Aşırı klor iyonları varlığında ise civa ile reaksiyon söz konusu değildir.



Şekil 2.8. 1 mM titanyum tetraklorürün çeşitli destekleyici elektrolit içeren asetonitril çözeltilerinde kaydedilen akım-potansiyel eğrileri

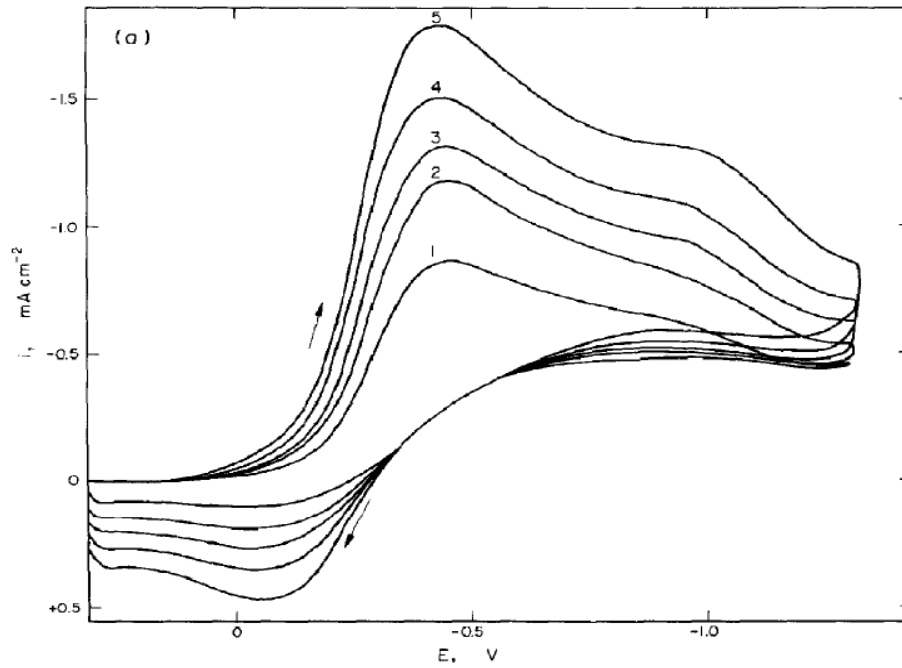
*A, 0.1M tetraetilamonyum perklorat; B, 0.1 M tetraetilamonyum iyodür; C, 0.1M tetraetilamonyum bromür; D, 0,05 M tetraetilamonyum perklorat + 0,05 M tetraetilamonyum tiyosiyanat; E, 0.1M tetraetilamonyum klorür

Titanyum tetraklorür asetonitril içerisinde güçlü bir şekilde solvatize olmaktadır ve iletkenlik verileri solvatasyon sonucu aşağıda verilen reaksiyonla ayrışmanın meydana geldiğini göstermektedir (25°C 'de ayrışma sabiti 7×10^{-4} olarak belirlendi).



TiCl_4 ün elektrokimyasal davranışı hakkında yapılan ikinci çalışma ilk çalışmadan uzun yıllar sonra 1980 yılında Biallozor ve Lisowska tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmada yazarlar 0,1 M LiBF_4 'ün varlığında asetonitril çözeltisinde TiCl_4 ün elektroredüksiyonunu araştırmışlardır. Sonuçlar Ti(IV)–Ti(III) redüksiyon-oksidasyon sürecinin oldukça kolay bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Redüksiyon mekanizmasının Ti(IV)–Ti(III)–Ti(II)–Ti(0) üzerinden gerçekleştiği öne sürülmüştür (Biallozor and Lisowska 1980).

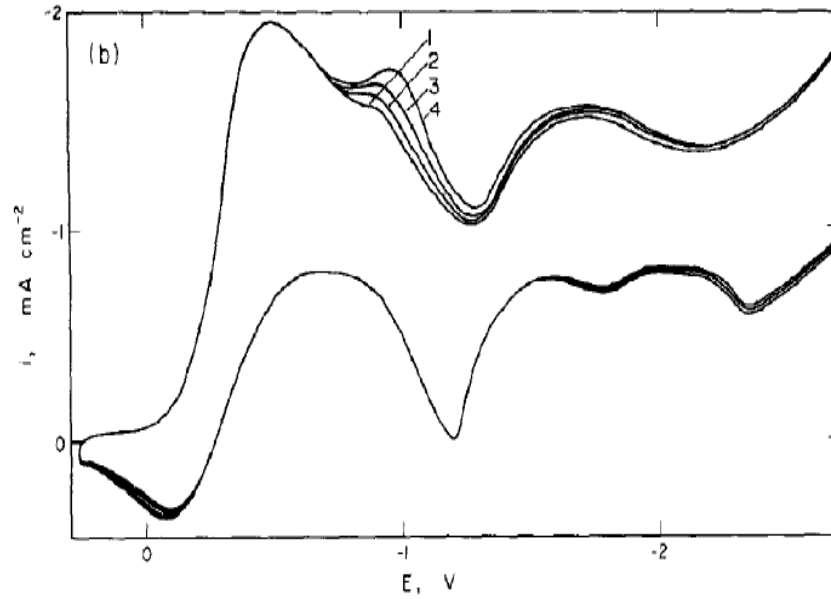
1,2 M TiCl_4 + 0,1 M LiBF_4 asetonitril çözeltisinde platin elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 2.9'da görülmektedir. Farklı tarama hızlarında kaydedilen voltamogramlar yarı dönüşümlü bir davranışa karşılık gelen redüksiyon ve oksidasyon piklerini göstermektedirler.



Şekil 2.9. 0.1 M LiBF_4 içeren asetonitril çözeltisinde TiCl_4 'ün ($c=0.0012$ M) dönüşümlü voltamogramları

*Tarama hızları: 1-0,03; 2-0,06; 3-0,08; 4-0,12 ve 5-0,18 Vs^{-1}

Aynı çözelti içerisinde katodik potansiyel aralığı -2500 mV a kadar genişletildiğinde yeni piklerin oluşumu gözlenmiştir (Şekil 2.10). -0,8 V potansiyel değerinde tarama sayısı artırıldığında artan bir pik gözlenmiştir. Bu pik klorür iyonları ile TiCl_4 'ün reaksiyonu sonucunda oluşan komplekslere atfedilmiştir.

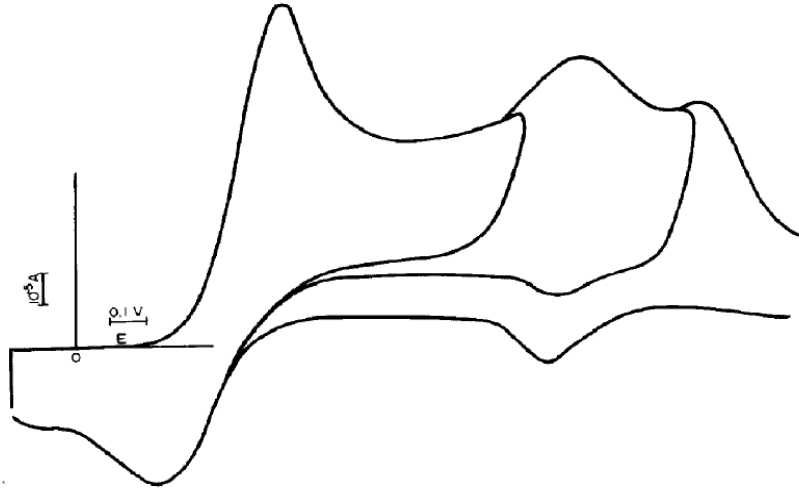


Şekil 2.10.0.1 M LiBF içeren asetonitril çözeltisinde TiCl_4 'ün ($c=0.001$ M) dönüşümlü voltamogramları

*Tarama hızı: $0,12 \text{ Vs}^{-1}$

Özet olarak bu çalışma TiCl_4 'ün asetonitril içerisindeki elektrokimyasal redüksiyonunun çok adım bir proses olduğunu göstermiştir. İlk basamak Ti (IV)'ün Ti (III)'e indirgenmesidir. Ti (0)'a indirgenme yüksek katodik polarizasyon gerektirmektedir ve bu proses Li(0)'ın elektro depozisyonu ile yürümektedir.

Aynı grup tarafından benzer çalışmalar DMSO içerisinde de yapılmıştır (Lisowska and Bialozor 1982). TiCl_4 'ün DMSO içerisindeki elektro kimyasal indirgenme prosesi dönüşümlü voltametri ve dönel disk elektrot voltametri metotları kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 2.11'de $0,011 \text{ M TiCl}_4 + 0,1 \text{ M LiBF}_4$ içeren DMSO çözeltisinde platin elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogram görülmektedir. Voltametrik eğrilerin şekli iyi belirlenmiş iki pik ile (sırasıyla $E_{pc} = -0,56 \text{ V}$ ve $-0,41 \text{ V}$) sunulmuştur. Gözlenen anodik piklerin sayısı uygulanan katodik polarizasyonun genişliğine bağlıdır. $-1,7 \text{ V}$ 'dan daha düşük potansiyellerde sadece iyi belirlenmiş anodik akım piki $E_{pa} = -0,29 \text{ V}$ 'da görülmektedir. Bu pik katodik proses ile ilgilidir.



Şekil 2.11. 0.1 M LiBF₄ içeren DMSO çözeltisinde TiCl₄'ün (c=0.001 M) dönüşümlü voltamogramları

*Tarama hızı: 0,1 Vs⁻¹

Elektrokimyasal sonuçlar bu çözücü içerisinde TiCl₄'ün elektrokimyasal indirgenme davranışının asetonitril içerisinde belirlenenki ile benzer olduğunu göstermiştir.

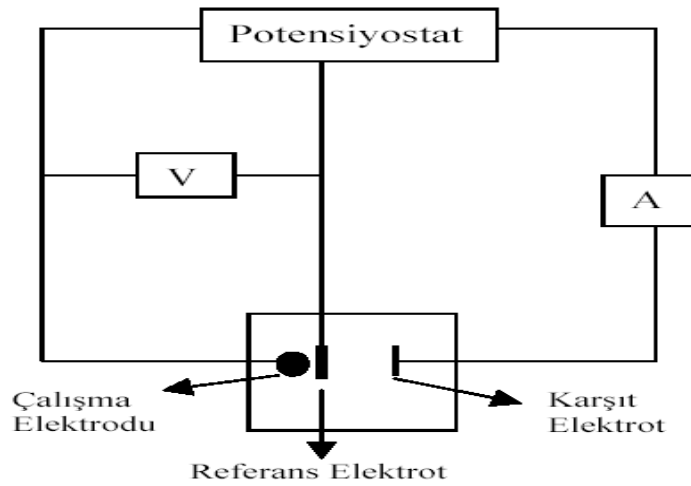
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1. Materyal

3.1.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyasal reaksiyonlarda kullanılan hücreler havadaki oksijenden etkilenmesine bağlı olarak açık veya kapalı tip hücre olarak seçilebilir. Kapalı hücreler havanın bozucu etkisini azaltmak için tercih edilir ve hücre içerisinden azot ve argon gibi inert gazlar geçirilir. Elektrik akımı yardımı ile kimyasal dönüşümlerin sağlandığı elektron alışverişine dayanan işlemler, elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Analiz edilecek madde, elektrolit çözeltisi, elektrotlar ve elektrotların birbirine bağlandığı potansiyostat elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlardır.

Elektrokimyasal reaksiyonlar iki veya üç elektrotlu hücrelerde yapılır. İki elektrotlu hücrede elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemediğinden ve kalitatif amaçlı analizler yapılamadığından üç elektrotlu sistemler tercih edilir (Şekil 3.1). Bu tür elektrokimyasal hücrelerde karşıt, çalışma ve referans elektrot olmak üzere üç farklı elektrot elektroaktif bir çözeltiye daldırılmıştır.



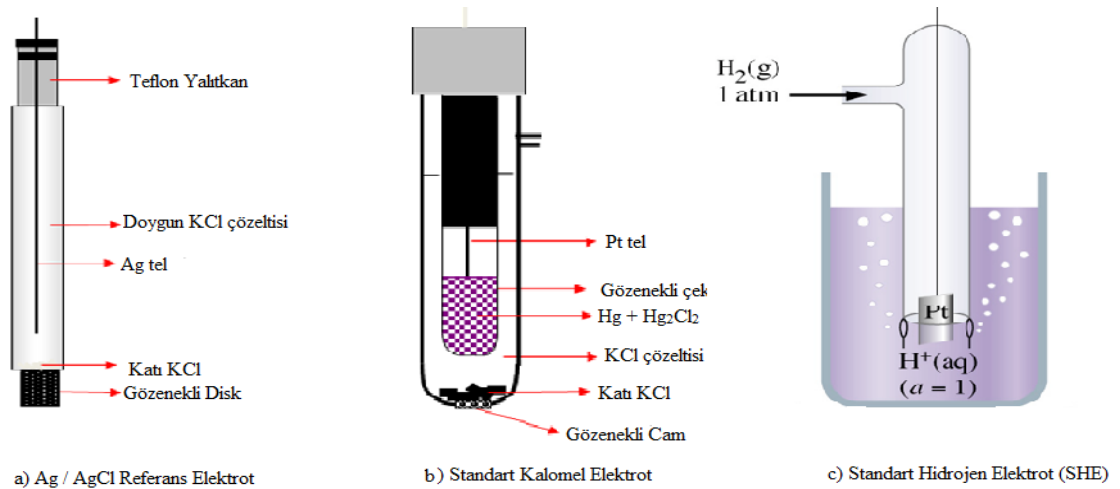
Şekil 3.1. Üç elektrotlu hücrenin şematik gösterimi

3.1.2. Elektrotlar

Üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede çalışma, karşıt ve referans olmak üzere üç tip elektrot bulunur.

i- Referans Elektrot: Referans elektrotlar, yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmek için kullanılır. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Genellikle referans elektrotlar polarize olmayan elektrotlardan seçilir.

İdeal bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı, Nerst eşitliğine uymalı ve gerilimin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalıdır. Referans elektrotun, zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır (ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner) ve sıcaklık değişimiyle potansiyelde çok küçük bir histerisis gösterir. Bu tür özellikleri barındıran Hg ve Ag gibi metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması kolay olan referans elektrotlar kullanılmaktadır.

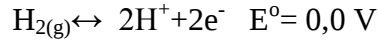


Şekil 3.2. Referans elektrotların şematik gösterimi

En çok kullanılan referans elektrotlar, standart hidrojen referans elektrot (SHE), doygun kalomel elektrot ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) ve gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrotlardır (Şekil 3.2).

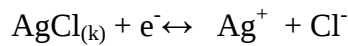
Standart hidrojen elektrot (SHE), bir platin metal parçasının 1 atm basınç altında hidrojen gazı ile doyurulmuş sulu çözeltinin içine daldırılması ile oluşur. Referans hidrojen elektrodunun potansiyeli her sıcaklıkta sıfır kabul edilir.

Elektrotta gerçekleşen reaksiyon,



şeklinde verilmektedir. Bu elektrodun hazırlanması zor ve kullanımı güç olduğu için elektrokimyasal reaksiyonlarda genellikle tercih edilmez. SHE elektrot yerine doygun kalomel elektrot veya gümüş-gümüş klorür elektrotlar tercih edilmektedir.

Gümüş-gümüş klorür elektrot, ucu AgCl ile kaplanmış gümüş telin 1 M AgCl (KCl ile doyurulmuş) çözeltisi içine daldırılmasıyla oluşur. Elektrot reaksiyonu,



olarak verilmektedir. Elektrot potansiyeli ise,

$$E = E^0_{\text{Ag}/\text{AgCl}} - 0,00592 \log(\text{Cl}^-)$$

eşitliği ile verilir. Bu elektrodun hidrojen elektrota karşın potansiyeli 0,199 V'dur.

Kalomel elektrot ise, kalomel (Hg_2Cl_2) ve cıvadan (Hg) oluşturulan bir karışımın, metalik cıva ve potasyum klorür (KCl) çözeltisine daldırılması ile oluşur. Gerçekleşen reaksiyon,



olarak verilmektedir ve elektrot potansiyeli,

$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - 0,00592 \log(\text{Cl}^-)$$

olarak ifade edilir. Bu elektrodun hidrojen elektrota karşın potansiyeli 25°C’de 0,244 V’dur.

Genellikle referans elektrot olarak cıvanın toksik özelliği nedeniyle doygun kalomel elektrot kullanılmaz. Bu nedenlerden dolayı Ag/AgCl referans elektrot çoğunlukla tercih edilir.

ii- Çalışma ve Karşıt Elektrotlar:

Elektrokimyasal hücrede potansiyelin kontrol edildiği, akımın ölçüldüğü ve üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrot çalışma elektrotudur. İdeal bir çalışma elektrotu, analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar vermelidir. Bu elektrot, aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurularak seçilmelidir. Elektrokimyasal deneylerde çalışma elektrotu olarak genellikle inert olan altın, platin, gümüş ve bazı metaller tercih edilir. Karşıt elektrotun görevi ise elektron transferi ile devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metaller kullanılmaktadır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Farklı tipte karşıt elektrotlar

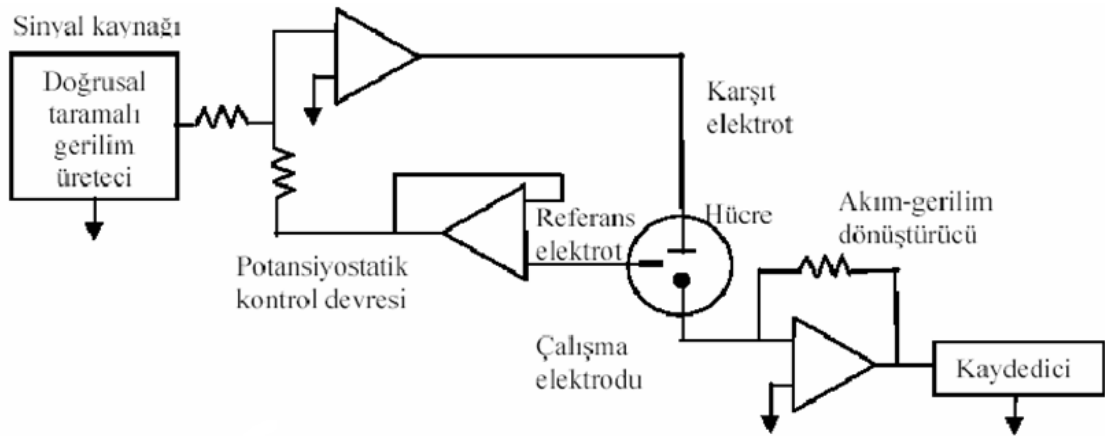
Çalışmalarımızda, çalışma elektrodu olarak altın, karşıt elektrot olarakda platin tel kullanıldı. Oksitlenme kinetiğinin oldukça yavaş olması ve geniş potansiyel aralığında inert davranış sergilemesi altın elektrotun tercih edilme nedenleri olarak sıralanabilir. Voltametrik ölçümlerde elektrot yüzeyinin temiz olması sonuçların güvenilirliği açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle elektrot yüzeyleri, sırasıyla pirana çözeltisinde ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$, 1:3), saf su ve asetonitril içerisinde yıkandı. Daha sonra azot atmosferinde kurutuldu. STM çalışmalarında karakterizasyon işleminin iyi yapılabilmesi ve sağlıklı veriler elde edebilmek adına, çalışma elektrotunun yüzey morfolojisinin iyi bilinmesi gereklidir. Bundan dolayı STM ölçümleri için %99,999 saflıkta olan tek kristal yönelimine sahip Au (111) elektrotlar Hamelin metodu ile hazırlandı (Hamelin 1986). Öncelikle altın elektrotun uç kısmı eritilerek damla haline getirildi ve sürekli eritilip soğutulması sonucunda Au (111) kristal yüzeyleri elde edildi.

3.1.3. Çözücü ve elektrolitler

Elektrokimyada, çalışılacak potansiyel aralığında çözücünün kararlı olması, maddemizi çözebilecek yüksek dielektrik sabiti ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması ve yüksek saflıkta olması tercih edilmektedir. Kullanılacak olan tuzun görevi, elektriksel iletkenliği artırmak ve migrasyon etkisini azaltmaktır. Elektrokimyasal çalışmalarda çözücü ve destekleyici tuzun inert olması gerekmektedir. Çalışmalarımızda, asetonitril (CH_3CN) çözücü ve tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBABF_4) destekleyici tuz olarak kullanıldı.

3.1.4. Potansiyostat

Potansiyostat, referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında karşıt elektrot vasıtasıyla hücre içinde akım geçirerek potansiyeli kontrol eden bir cihazdır. Elektroanalitik amaçlı olan bu cihazlar genel olarak dört ana bölümden oluşur (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Potansiyostat cihazının şematik gösterimi

Cihazın sinyal jeneratörü, özellikleri incelenmek istenen numune ve tekniğe bağlı olarak AC (alternatif akım) veya DC (doğru akım) kaynağından oluşur. Elektroda uygulanan AC veya DC uyarma sinyali sonucu numune etkilenecek gerek akım, gerekse potansiyel yönünden bir analitik sinyal oluşturur. Bu analitik sinyalin anlaşılabilir bir dile çevrilmesi gerekir ve bu işlemi dedektörler (transduser) gerçekleştirir. Elektroanalitik tekniklerde, analitik sinyal elektrotlar vasıtasıyla elektrik akımına dönüştürülür. Bu akım sinyal işlemciye giriş sinyali olarak girer ve eğer değeri düşükse yükseltici (amplifier) vasıtasıyla artırılarak değişik işlemlere tabi tutulurlar. Sinyal jeneratöründen elde edilen sinyal potansiyostatik devreye verilir. Bu devreye elektrokimyasal bir hücre bağlıdır ve bu devreye gelen akım mikroeletrotlar ve referans elektrot arasındaki potansiyelin başlangıç potansiyeline eşit olmasını sağlamak için akımı ayarlar. Referans elektrottan hiç akım geçmez, çünkü referans elektrodun bağlı olduğu devrenin yani, işlemsel yükselticinin giriş impedansı çok yüksektir. Ancak karşıt elektrottan akım

geçer. Aslında sinyal karşıt elektroda uygulanır ve bunun karşılığında çalışma elektrodunda meydana gelen akım bir işlemsel yükselticiye yükseltilerek ölçülür.

Çalışmalarımızda BAS100W marka işlemsel yükselteçli elektrokimyasal analizör kullanıldı. Bu potansiyostat yardımıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri ve potansiyel kontrollü elektroliz değişik teknikler kullanılarak elektrokimyasal analizler yapılabilir.

3.1.5. Diazonyum Tuzlarının Sentezi ve Elektrot Yüzeylerinin Modifikasyonu

Altın elektrot yüzeylerinin kovalent bir şekilde modifikasyonu için anilin ve p-amino benzoikasit molekülleri kullanıldı. Bu moleküllerin NH_2 grubu içermesi, çalışmamızın amacını oluşturan diazonyum tuzunu elde etmek ve diazonyum tuzlarının elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle katı elektrot yüzeylerinin modifikasyonu açısından önemlidir.

Diazonyum tuzlarının sentezi için, öncelikle 1 ml anilin veya aminobenzoik asit molekülü alındı ve 20 ml HBF_4 içerisinde karıştırılarak çözüldü. Sıcaklık tuz-buz banyosunda 0°C 'ye ayarlandı. Karıştırılan çözeltiye 0,03 mol NaNO_2 'in 12 ml saf su içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edildi. NaNO_2 ilavesinden sonra çözelti yarım saat daha 0°C de karıştırıldı.

Oluşan katılar süzüldü ve eter ile birkaç kez yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Söz konusu diazonyum tuzlarının modifikasyon işlemi için 1 mM diazonyum tuzları 0,1 M TBABF_4 içeren astetonitril içerisinde çözüldü. Bu çözeltiler içerisinde voltametri tekniği ile diazonyum tuzlarının indirgenme potansiyeli belirlendi. Belirlenen potansiyel aralığında tarama yapılarak altın yüzeylerinin modifikasyonu elektrokimyasal indirgenme ile gerçekleştirildi.

3.1.6. Titanyum oksitin elektrokimyasal depozisyonu

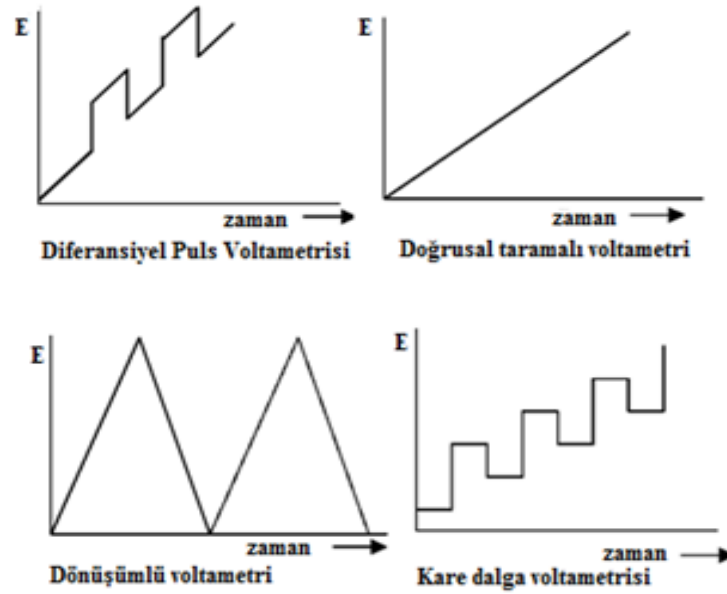
TiO₂'nin elektrokimyasal depozisyonu için 1mM TiCl₄ ve 0,1 M tetrabütil amonyumperklorat (TBAClO₄) içeren oksijen ile doyurulmuş asetonitril çözeltisi kullanıldı. Hazırlanan bu çözeltiye altın elektrotlar daldırıldı ve belirli potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında tarama yapılarak boş veya modifiye altın elektrotlar üzerinde titanyum oksit depozisyonu gerçekleştirildi.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Elektrokimyasal yöntemler-dönüşümlü voltametri

Voltametri, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Voltametricde elektrokimyasal hücreye değiştirilebilen potansiyel uyarma sinyalleri uygulanır ve bu uyarma sinyalleri, yöntemine göre karakteristik akım oluşturur. Voltametri, potansiyometrik ölçümlerden farklı olarak konsantrasyon polarizasyon şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Bu yöntem, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi birçok uygulamada kullanılır. Voltametricde yüzey alanı birkaç mm den daha küçük çalışma elektrotları kullanılır (mikroelektrotlar). Hatta yüzey alanı birkaç mikrometrekare veya daha küçük (ultramikroelektrotlar) elektrotlar da kullanılmaktadır (Skoog *et al.* 1996).

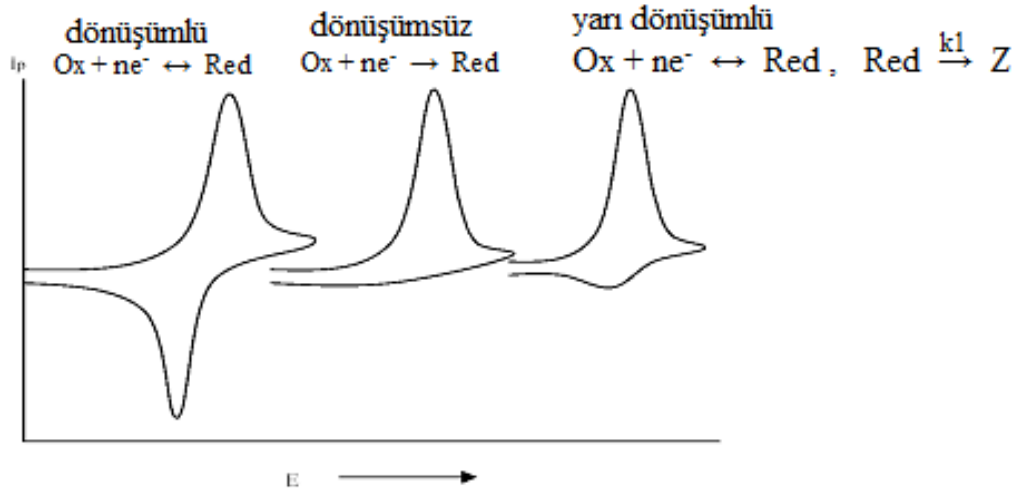
Voltametri yöntemi, uyarma sinyaline bağlı olarak doğrusal taramalı voltametri, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve kare dalga voltametri olmak üzere dört grup altında incelenir (Şekil 3.5).Ama pratikte yaygın olarak üçgen dalga fonksiyonlu uyarma sinyali uygulanarak sigmoidal akım-potansiyel eğrilerinin elde edildiği dönüşümlü voltametri tekniği kullanılır.



Şekil 3.5. Farklı voltametrik tiplerin uyarma sinyalleri

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, 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. Bu işlem defalarca tekrarlanır. Tam bir devir 100 saniye veya daha fazla sürede tamamlanır (Skoog *et al.* 1996).

Elektrokimyasal reaksiyon sonucu, çalışma elektrotunda oluşan akıma karşı, çalışma elektrotunun potansiyelinin grafiği voltamogramı verir. Reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak voltamogramlar, dönüşümlü, dönüşümsüz veya yarı dönüşümlü olmak üzere değişik şekiller almaktadırlar (Şekil 3.6). Genel olarak elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar bir voltamogramın şeklini belirler.



Şekil 3.6. Dönüşümlü, dönüşümsüz ve yarı dönüşümlü voltametri tiplerinin temsili voltamogramları

Dönüşümlü voltametrde elde edilen pikin maksimum akım değeri I_p , Randless-Sevcik eşitliği ile verilir.

$$I_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Burada, I_p , pik akımı(amper); n , alınan-verilen elektron sayısı; A , elektrot yüzey alanı (cm^2); D , difüzyon katsayısı (cm^2/s); C , konsantrasyon (mol/cm^3); v , tarama hızı(V/s) olarak ifade edilir. Sabit bir tarama uygulandığında, I_p değeri maddenin derişimi ile orantılıdır. Bundan yararlanılarak nicel analiz yapılabilir.

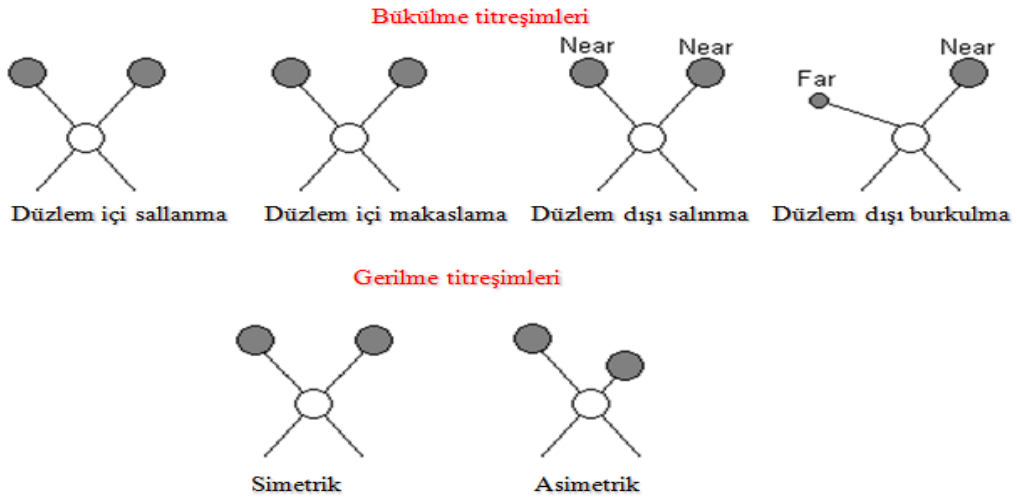
3.2.2. İnfrared bölge (IR) spektroskopisi

Elektromagnetik spektrumun infrared (IR) bölgesi, dalga sayısı $12800\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ veya dalga boyu $0.77\text{-}1000\text{ }\mu\text{m}$ aralığındaki ışını kapsar. Uygulama ve cihaz yönünden IR spektrumu üç gruba bölünür (Çizelge 3.1). Analitik uygulamalarda en çok kullanılan bölge, orta IR ışının bir bölümü olan $4000\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ veya $2.5\text{-}15\text{ }\mu\text{m}$ aralığındaki kısımdır.

Çizelge 3.1. İnfrared bölge aralıkları

	Dalga boyu, μm	Dalga sayısı, cm^{-1}	Frekans, Hz
Yakın IR	0.78–2.5	12500–4000	3.8×10^{14} – 1.2×10^{14}
Orta IR	2.5–50	4000–200	1.2×10^{14} – 6.0×10^{12}
Uzak IR	50–1000	200–10	6.0×10^{12} – 3.0×10^{11}

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar. Moleküllerde ortaya çıkan titreşimler, gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur (Şekil 3.7).

**Şekil 3.7.** Moleküllerde bulunan titreşim modları

$v=0$ titreşim düzeyinde bulunan ve v frekansı ile titreşmekte olan bir molekülü $v=1$ ile belirlenen titreşim düzeyine çıkarmak için, yani titreşim enerjisini artırmak için bu molekülü titreşim frekansına eşit frekansa sahip bir foton ile etkileştirmek gerekir.

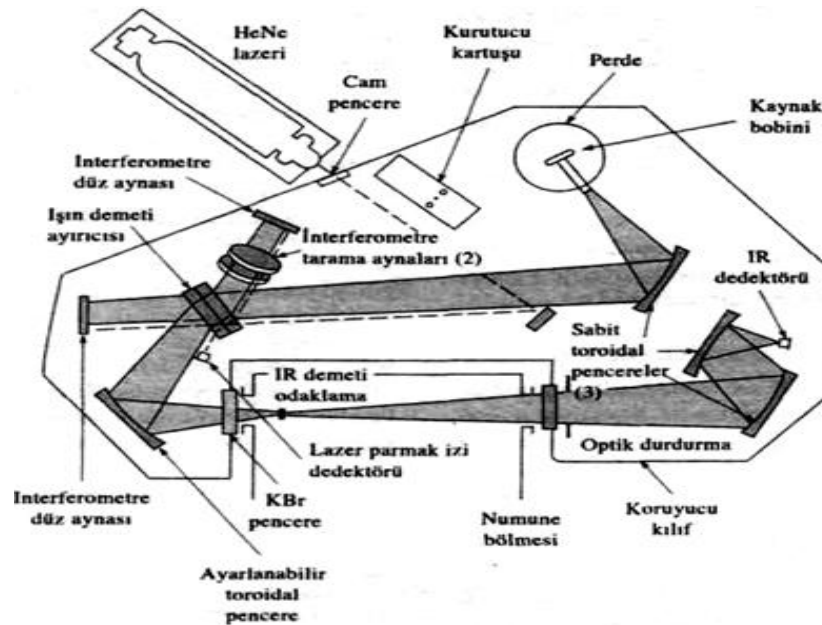
Moleküllerde titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri gerçekleştirecek fotonlar, elektromanyetik ışımanın infrared bölgesinde yer alırlar.

Moleküller için infrared absorpsiyon spektrumları tanımlanmıştır. Moleküllerin infrared absorpsiyon bandlarında iki bölge tanımlanır. İnfrared bölgesinin $4000-1000\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan kısmı fonksiyonel grup bölgesidir; $<1000\text{ cm}^{-1}$ bölgesi parmak izi bölgesidir. İnfrared bölgesinin parmak izi bölgesinde gözlenen bandların tümü incelenen moleküle özgüdür. Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları, şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya katologlarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır.

Bir molekülün infrared ışınını absorplayabilmesi için dipol momentinde net bir değişimin olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir. Örneğin HCl molekülünde, Cl elektronegatif bir element olduğu için H-Cl arasındaki bağ elektronları Cl atomu tarafından daha fazla çekilecektir. Yani simetrik bir yük dağılımı söz konusu olmayacak ve elektronlar Cl atomu etrafında yoğunlaşacaktır. Dolayısıyla polar HCl molekülü için net bir dipol momentten bahsedilebilir. O_2 , N_2 ve Cl_2 gibi apolar moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için, bu moleküller IR aktif değildir.

Taramalı IR spektrometrelerinde, ışık kaynağından yayılan ışınlar ayna yardımıyla yansıtılarak eşit şiddette iki demete bölünür. Bunlardan bir tanesi örnek içermeyen referans hücreden, diğeri ise incelenecek örneğin bulunduğu örnek hücresinden geçirilir. Her iki bölmeden geçen ışınlar bir ışık bölücü yardımıyla monokromatöre gönderilir. Burada dalga boylarına ayrılan ışınların şiddetleri bir dedektör yardımıyla ölçülerek yazıcıda kaydedilir. Dedektör referans hücre ve örnek hücresinden geçen ışın şiddetleri arasındaki farkı ölçer. Eğer örnek bölmesinde absorpsiyon olmuyorsa, her iki bölmeden gelen ışın şiddeti eşit olur ve dedektörde bir sinyal oluşmaz. Örnek bölmesinde

absorbsiyon oluyor ise ışın şiddetindeki azalma nedeniyle her iki bölmeden geçen ışın şiddetleri arasında bir fark oluşur ve bu fark dedektör tarafından algılanır (Paviaet *al.* 2001). Taramalı IR spektrometrelerinde herhangi bir anda sadece monokromatör tarafından seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi ölçülür. Ancak dalga boyunun bir değerden, başka bir değere değiştirilmesi ile farklı bir dalga boyundaki spektroskopik bilgi ölçülür. Böylece frekans ölçeğindeki bilgi (spektrum) elde edilir. İnfrared spektrofotometresi bir IR ışın demetini örnek içinden geçirerek ve örnekten çıkan ışını bir karşılaştırma ışını ile karşılaştırarak çalışır. Örnek tarafından soğurulan herhangi bir frekans ışın demetleri arasındaki farkla görülecektir. Spektrometre, sonuçları, absorbansa karşılık frekans yada dalga boyu olarak gösteren bir grafik olarak çizer (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. IR spektroskopisi şematik gösterimi

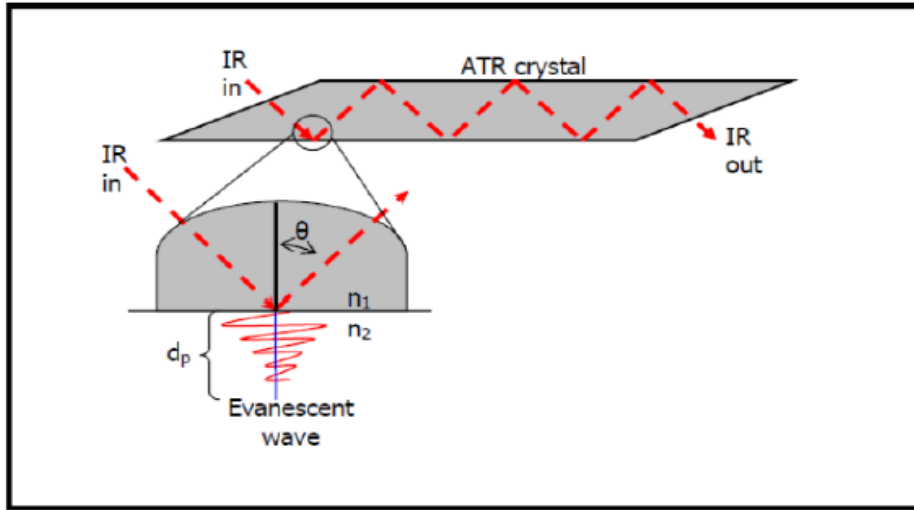
Fourier Transform infrared cihazlarında monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Başka bir tanımla, bu tür uygulamada spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterferogram, alışılan absorbsiyon

spektrumunun fourier transformudur. Cihazda bulunan bir bilgisayarda ters fourier transformu adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki absorbsiyon spektrumu elde edilir. Bilgisayarın bir başka rolü de, zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü almaktır. Bu tür cihazlarda Michelson interferometresi adı verilen bir düzenek kullanılır (Yıldız and Genç 1993). FT-IR spektroskopisinin IR spektroskopisine pek çok üstünlükleri vardır. Her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir. Yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlılık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir; özetle hız ve duyarlılık açısından FT-IR spektroskopisinin belirgin bir üstünlüğü vardır. Diğer taraftan spektrum dijital bir şekilde kayıt edildiğinden bir karışımın analizinde bileşenlerden birinin spektrum verileri karışımın spektrum verilerinden çıkarılarak diğer bileşenleri spektrum verileri elde edilebilir (Erdik 1998). Fourier Transform infrared cihazının geliştirilmesiyle infrared spektroskopisinde bir devrim olmuştur. Bu cihaz Coones, Fellguet ve Jacquinatt avantajları olarak bilinen avantajlar sağlamaktadır (Ferraro and Basile 1978; Banwell and McCash 1994). FT-IR spektroskopisi katı, sıvı ve gaz örnekleri için çok ilginç kalitatif ve aynı zamanda kantitatif bilgiler vermektedir. Bu noktada IR'nin kantitatif amaçlar için kullanımının son yıllarda geliştiğini vurgulamak önemlidir.

IR spektroskopisinde; ışık kaynağı olarak, elektrikle ısıtıldığında siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozulmayan katılar kullanılır. Dedektör olarak, foton dedektörleri (Fotoiletken dedektörler) veya ısısal dedektörler kullanılır. Bu dedektörler IR ışınlarını absorpladıklarında ısınarak elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştiren maddelerden yapılır. Bu amaçla en çok termo çiftler kullanılır. Yakın, normal ve uzak IR bölgede kullanılabilmeleri üstünlükleridir. Işık şiddetini yavaş ölçmeleri dezavantajlarıdır. Termistörler, bolometreler, Golay dedektörü ve piroelektrik dedektörler IR'de kullanılan diğer dedektörlerdir. IR ışınları ile etkileştiklerinde iletken olan ve devreden elektrik akımı geçiren PbS, PbTe, PbSe, InAs, InSb gibi yarı iletken maddelerden yapılmıştır. Bu dedektörlere fotoiletken dedektör denir.

Monokromatör olarak, optik ağ veya prizmalar kullanılır. İyi bir ayırma için 2 optik ağ birlikte kullanılmalıdır. Bunların birinde mm’de 300 çıkıntı vardır ve 2 μm ile 5 μm arasındaki dalga boylarını ayırır. Uzun dalga boylarında mm’deki çıkıntı sayısı azalır. Sadece yakın IR bölgesi için kuartz prizmalar yeterlidir. Uzak IR bölgesinde CSI prizması kullanılır. Tüm IR bölgesinde TlCl–TlBr prizması kullanılabilir. Gaz karışımındaki CO miktarının tayini için filtreler kullanılır.

Azaltılmış toplam reflektans spektroskopisi (ATR) tek atomik tabakaların, bulk materyallerin ve substratlar üzerinde ince filmlerin analizi için kullanılan çok önemli bir tekniktir. Herhangi bir ön hazırlık gerektirmeyen ATR tekniğinin temeli belirli bir geliş açısında örnek yüzeyinden yansıtılan enerji ile numunelerin analizinin sağlanması esasına dayanır. Bir substrat yüzeyi üzerinde meydana gelen herhangi bir fiziksel veya elektromanyetik olay, genellikle kırılma indisine, örneğin kalınlığına, gelen ışığın yansıma açısına ve deneysel şartlara bağımlılık gösterir.



Şekil 3.9. ATR ile ölçülen ince filmlerin yansıma absorpsiyonları için ışın yolu

Yansıtıcı bir yüzey üzerinde oluşturulan ince bir film için, ATR ölçümü, “çift-yönlü geçirgenlik” olarak kabul edilip Şekil 3.9’da gösterildiği gibi şematize edilebilir.

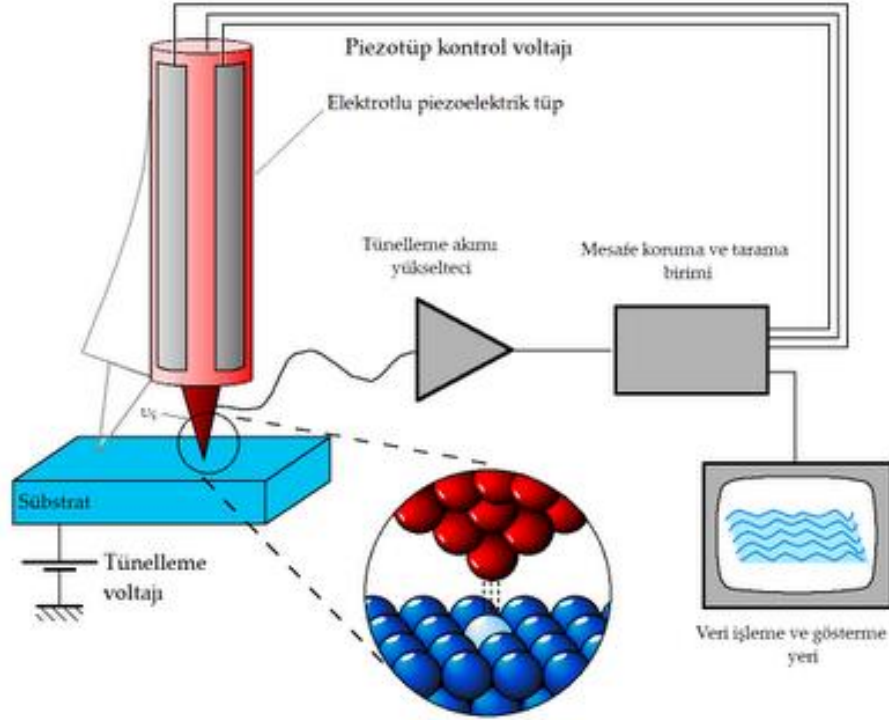
3.2.3. Yüzey analiz yöntemleri

3.2.3.a. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)

STM, iletken bir katı yüzeyin özelliklerini atomik boyutta inceleme olanağı sağlar. Bu yöntemde numune yüzeyi çok ince bir metalik uç tarafından raster düzeninde taranır. Uç bütün tarama boyunca yüzeyin üzerinde sabit bir uzaklıkta tutulur. Daha sonra ucun aşağı ve yukarı hareketi yüzeyin topografisini yansıtır. Ucu numuneden sabit bir uzaklıkta tutabilmek için numune yüzeyi ile uç arasında bir tünelleme akımı oluşturularak bu akım sabit bir seviyede tutulur. Tünelleme akımı, uçla numune arasında uygulanan V potansiyeli tarafından sağlanır.

Kuantum tünelleme teorisine göre bir elektronun enerjisi kendi toplam enerjisini aştığı zaman klasik fiziğe göre imkansız olan potansiyel engelin içinden geçebilir. Yani tünelleme yapabilir. Bu sayede yüzeyler STM'in sahip olduğu yüksek rezölüsyon (0,1 Å) sayesinde atomik boyutta görüntülenmektedir aynı zamanda bu yüzeylerin elektronik özelliklerinin belirlenmesi için de kullanılan oldukça önemli bir tekniktir.

Tünelleme akımı elektron içermeyen bir ortamdan geçen akımdır. İki iletken birbirine birkaçnanometre kadar yaklaştıklarında ve iletkenlerden biri, sivri bir uç şeklinde olduğunda tünelleme akımları önemli hale gelir.



Şekil 3.10. STM sisteminin gösterimi

Çok ince olan metalik ucu (tipi) sabit d uzaklığında tutabilmek için iletken katı yüzey ile uç arasında bir tünelleme akımı oluşturulur ve akım sabit tutulur. İki iletken den biri sivri uçlu ise ve bunlar birbirlerine birkaç nanometre yaklaştırıldığında bu sivri uç tünelleme akımı oluşturur. Sivri uç için, tünelleme akımının büyüklüğü I_t yaklaşık olarak,

$$I_t = V e^{-Cd}$$

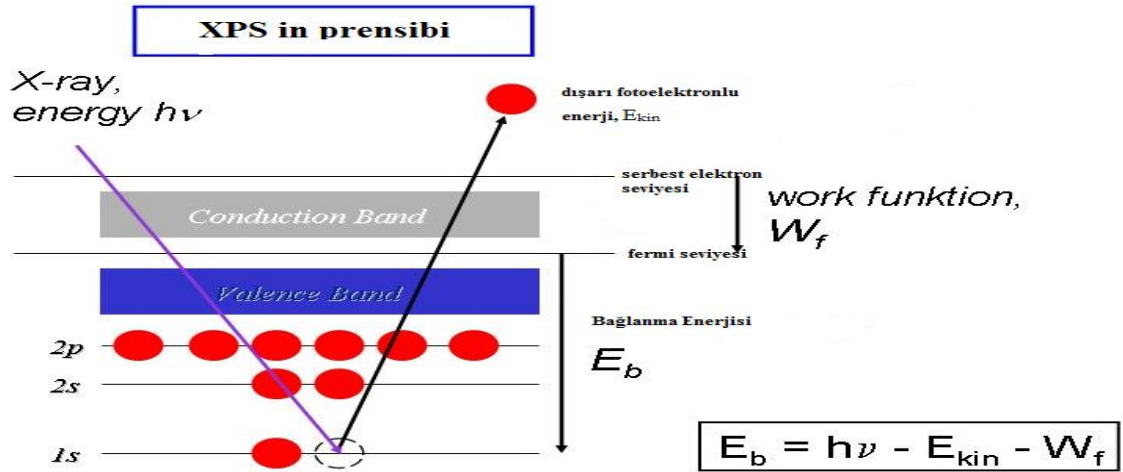
eşitliği ile verilir. V iletkenler arasındaki potansiyel farkı, C iletkenlerin bileşenlerine bağlı sabit, d ise uçtaki en alt atom ile en üst atom arası uzaklıktır. Denklemden görüldüğü gibi, mesafenin artmasıyla akım azalacaktır ve tünelleme akımı z boyutunda yüksek ayrıcalığa neden olur.

3.2.3.b. X-Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X ışınları fotoelektron spektroskopisi veya kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) katı materyallerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. Metot, katı örnekleri uyaran bir x-ışın demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlar.

Bir yüzey analiz yöntemi olan XPS, yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır. Aynı zamanda iç kabuktan koparılan elektronların enerjisini ölçmesi esasına dayanır (Skoog *et al.* 1998) (Şekil 3.11).

XPS sadece numunenin atomik bileşimi hakkında bilgi vermekle kalmaz, aynı zamanda incelenen elementin ait olduğu bileşiklerin yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında bilgi sağlar.



Şekil 3.11. İç kabuktaki orbitalde bulunan elektronun X-ışınları ile uyarılmasının şematik gösterimi

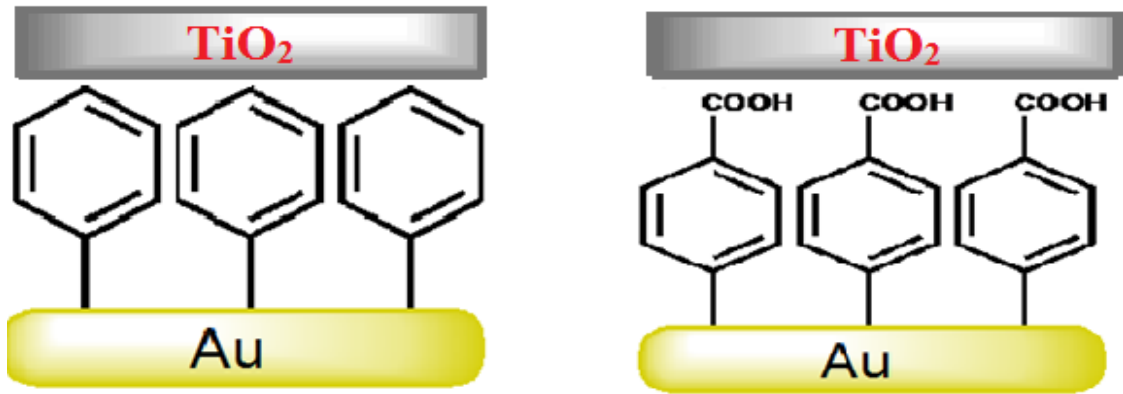
ESCA tayfı elementin kimyasal çevresi ve yükseltgenme durumu hakkında bilgi verir. Farklı kimyasal çevrelerle ilişkili atomlar, kimyasal kayma olarak adlandırılan düşük farklılıkta bağlanma enerjisine sahip enerji pikleri üretirler. Enerjisi birbirine yakın olan

ayrı kimyasal durumlar, her bir durumun içeriğini yüzde olarak veren pik saptama programları kullanılarak birbirinden ayrılır.

XPS spektrometresi, örnek yüzeyinde ve örneğin alt tabakalarında derinlik analizine imkan sağlayan argon iyon tabancasına sahiptir. Ayrıca PHI firmasının patentine sahip olduğu çift kaynaklı yük nötralizasyonu sayesinde örnekten örneğe ayar yapma ve yalıtkan malzemelerin maskelenmesi gereksinimi de bulunmamaktadır. X ışın demeti 10 μm ile 200 μm arasında odaklanabilmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez kapsamında Au/fenil/TiO₂ ve Au/benzoik asit/TiO₂ hetero yapıları sentezlendi (Şekil 4.1). Altın elektrot yüzeylerinin fenil ve benzoik asit molekülleri ile kaplanması için diazonyum modifikasyon metodu kullanıldı. Modifiye altın yüzeyler üzerinde TiO₂ üst kontak filminin oluşumu ise elektrokimyasal yöntemlerden faydalanılarak oksijen ile doyurulmuş asetonitril çözeltisinde gerçekleştirildi.



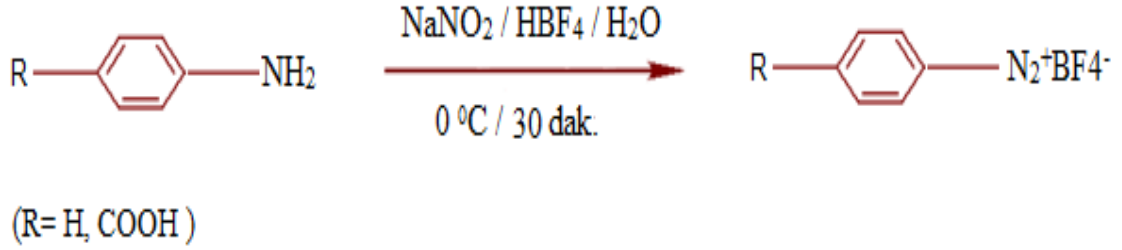
Şekil 4.1. Altın/Fenil/TiO₂ ve Altın/benzoik asit/TiO₂ hetero yapılarının şematik gösterimi

4.1. Fenil ve Benzoik Asit Diazonyum Tuzları ile Au Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal Modifikasyonu

Altın elektrot yüzeylerinin kovalent bir şekilde modifikasyonu için anilin ve p-amino benzoik asit molekülleri çıkış molekülleri olarak kullanıldı. Bu moleküllerin NH₂ grubu içermesi, çalışmamızın amacını oluşturan diazonyum tuzunu elde etmek ve diazonyum tuzlarının elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle katı elektrot yüzeylerinin modifikasyonu açısından önemlidir.

Fenil ve benzoik asit diazonyum tuzlarının sentezi literatürden faydalanılarak gerçekleştirildi. Öncelikle karşılık gelen aromatik amino molekülü HBF₄ içerisinde

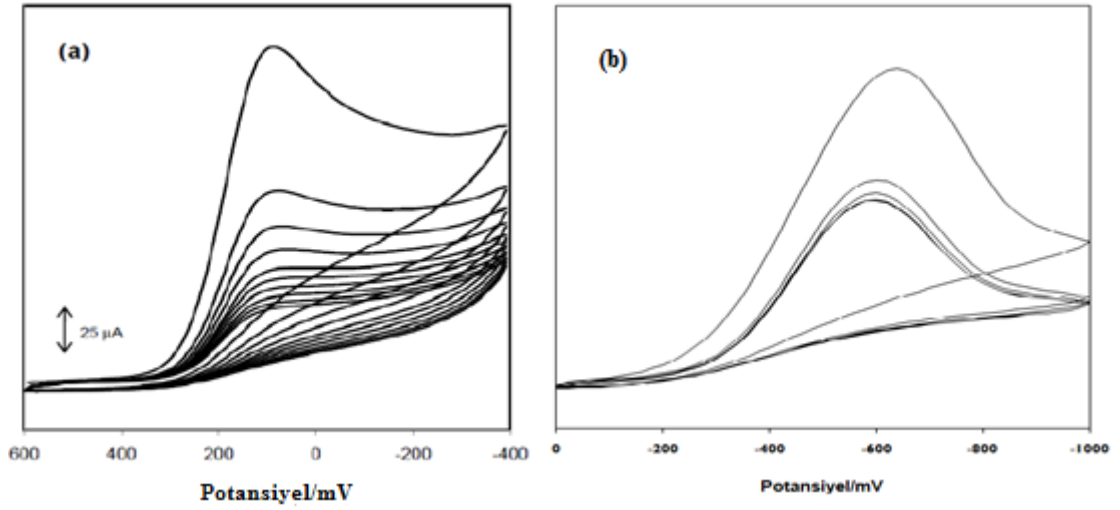
çözüldü ve sıcaklık tuz-buz banyosu ile 0°C ye ayarlandı. Daha sonra karıştırılan bu çözeltilere NaNO₂'nin saf su içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve NaNO₂ ilavesinden sonra çözeltiler yarım saat daha 0°C de karıştırıldı (şekil 4.2).



Şekil 4.2. Anilin ve amino karboksilik asit moleküllerinden fenil ve benzoik asit diazonyum tuzlarının sentezi

Oluşan katılar süzüldü ve eter ile birkaç kez yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Daha sonra diazonyum tuzlarının karakterizasyonu için FTIR spektrumları alındı. Spektrumlarda yaklaşık 2300 cm⁻¹ değerinde gözlenen yayvan ve düşük şiddetli bant tuzların varlığını işaret etmektedir.

Fenil ve benzoik asit molekülleri ile yüzeylerin modifikasyonu için diazonyum tuzlarının 1,0 mM çözeltisi 0.1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBABF₄) içeren asetonitril içerisinde hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilere boş altın elektrot daldırılarak uygun potansiyel aralığında tarama işlemi yapılarak yüzeylerin kaplanması sağlandı (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. a) 1,0 mM $C_6H_5N_2BF_4$ ve 0.1 M Bu_4NBF_4 içeren asetonitril çözeltisinde Au elektrot için kaydedilen dönüşümlü voltamogram, b) 1 Mm $HOCC_6H_4N_2BF_4$ diazonyum tuzlarını içeren asetonitril 0.1 M $TBABF_4$ /asetonitril çözeltisinde Au elektrotlar için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar, tarama hızı 200 mV/s

Voltamogramlardan görüldüğü gibi her iki diazonyum tuzuda dönüşümsüz birer eğri göstermektedirler. İlk taramada gözlenen bu dönüşümsüz pikler diazonyum tuzlarının bir elektron transferi sonucunda aromatik radikallerin oluşumuna karşılık gelmektedir (Şekil 4.4).



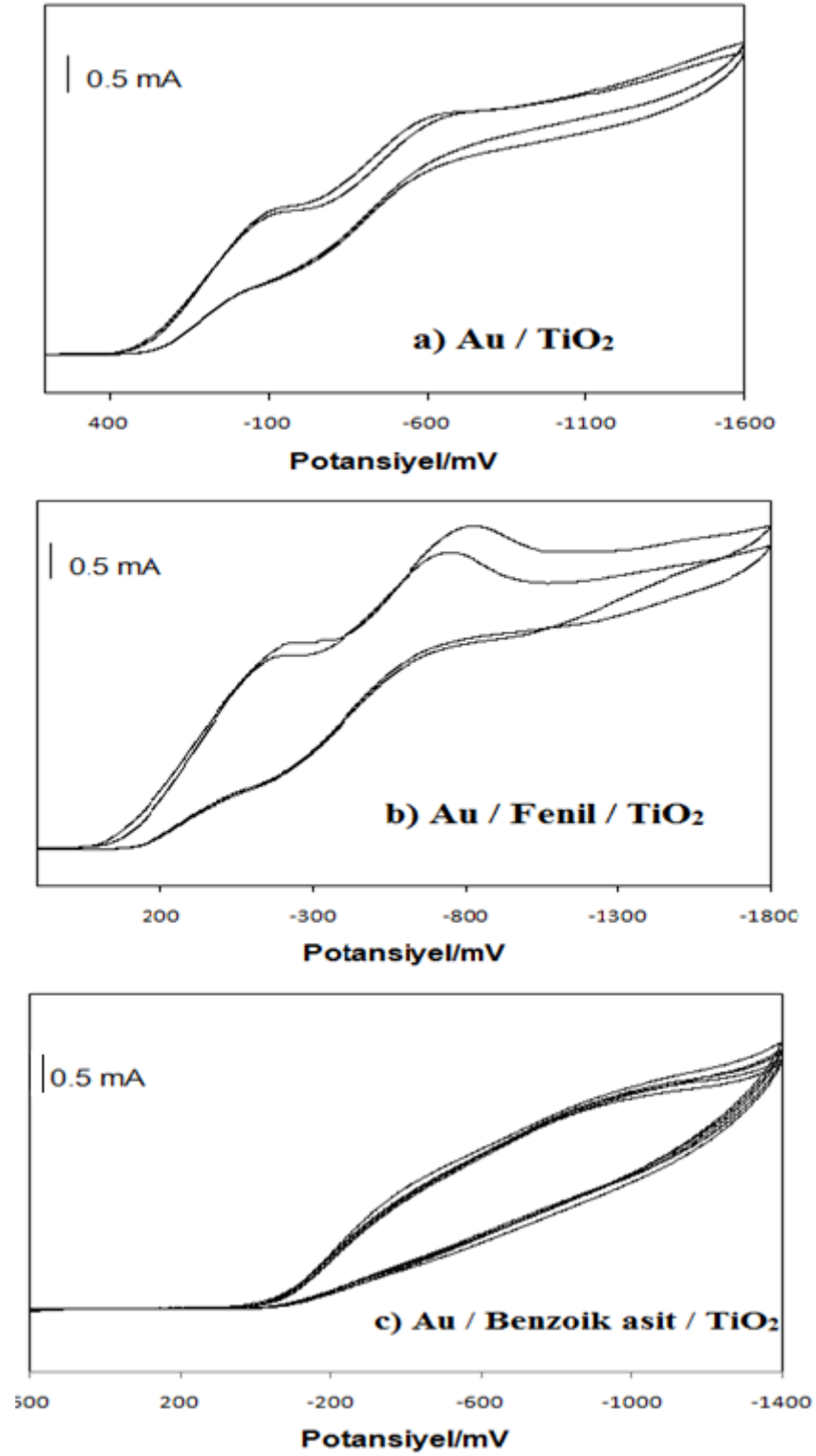
Şekil 4.4. Fenil ve benzoik asit diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile radikallerin oluşumu

Oluşan bu aromatik radikaller oldukça kararsız ve kısa yaşam süresine sahip olduğundan dolayı elektrot yüzeyine bağlanacak ve yüzeyde bir film oluşumunu sağlayacaktır. Birinci taramadan sonra pik akımının hızla azalması elektrot yüzeyinde film oluşumunu göstermektedir (Adenier *et al.* 2001; Chousse *et al.* 2002). Benzoik asit diazonyum tuzu için birkaç taramadan sonra hızla azalan pik akımı belli bir değerden sonra gözlenmemektedir (Şekil 4.3b). Ancak fenil diazonyum tuzu klasik diazonyum tuzlarının davranışından oldukça farkı bir davranış sergilemektedir. Şekil 4.3.a'da

görüldüğü gibi fenil diazonyum tuzu için gözlenen redüksiyon pik akımı tarama sayısı arttıkça dereceli bir şekilde azalmaktadır. Bu davranış fenil diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile oluşan poli benzen filminin yüksek elektriksel iletkenliği ile açıklanmaktadır (Adenieret *al.* 2006).

4.2. Boş ve Modifiye Altın Elektrotlar Üzerinde TiO_2 Üst Kontak Filminin Elektrokimyasal Depozisyonu

Diazonyum tuzları kullanılarak fenil ve benzoik asit molekülleri ile altın elektrot yüzeyleri elektrokimyasal bir şekilde kaplandıktan sonra yüzeyler üzerinde TiO_2 filminin depozisyonu elektrokimyasal bir şekilde gerçekleştirildi. Bu amaç doğrultusunda modifiye altın elektrotlar 1mM TiCl_4 ve 0,1 M tetrabütilamonyum perklorat (TBAClO_4) içeren asetonitril çözeltisine daldırıldı. Daha sonra +600 mV başlangıç potansiyelinden -1800 mV dönüşüm potansiyeli aralığında ve 100 mV/s tarama hızında tarama yapılarak modifiye altın elektrotlar üzerinde titanyum oksit üst kontak filminin depozisyonu gerçekleştirildi (Şekil 4.5.b.c). Karşılaştırma yapabilmek amacıyla boş altın elektrot üzerinde de benzer deneyler yapıldı (Şekil 4.5.a).



Şekil 4.5. a) Boş altın, b) fenil molekülleri ile modifiye edilmiş altın ve c) benzoik asit molekülleri ile modifiye edilmiş altın elektrotların 1 mM TiCl₄ ve 0,1 M tetrabütülamonyum perklorat (TBAClO₄) içeren oksijen ile doyurulmuş asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında kaydedilen voltamogramlar

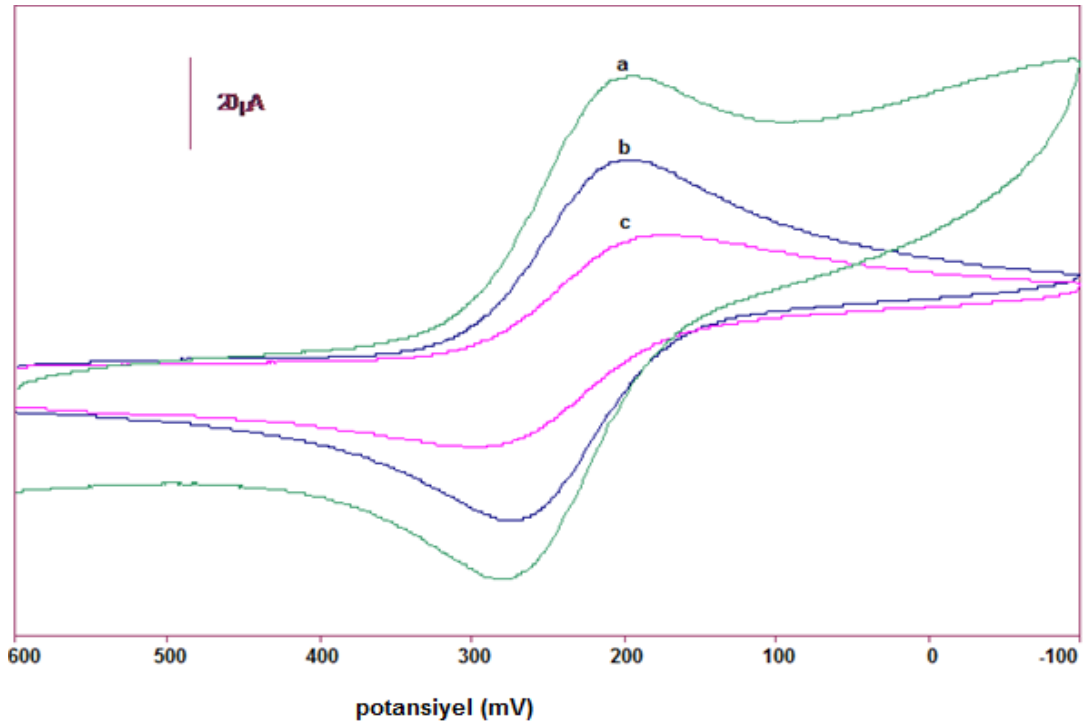
Oksijen ile doyurulmuş TiCl_4 içeren çözeltilerde elde edilen voltamogramlardan (Şekil 4.5) görüldüğü gibi her bir elektrot benzer iki tane dönüşümsüz indirgenme piki sergilemektedir. Bu pikler, sırasıyla Ti(IV) 'ün Ti(III) 'e ve Ti(0) 'a indirgenmelerine karşılık gelen piklerdir (Çizelge 4.1) (Biallozor and Lisowska 1980).

Çizelge 4.1. Boş ve modifiye altın elektrotlar için 1 mM TiCl_4 ve 0,1 M tetrabütülamonyum perklorat (TBAClO_4) içeren oksijen ile doyurulmuş asetonyitril çözeltilerinde kaydedilen voltamogramlar için belirlenen pik potansiyel değerleri

	1.pik, E_p (mV)	2. pik, E_p (mV)
Au- TiO_2	-115	-690
Au-Fenil- TiO_2	-210	-840
Au-Benzoik asit- TiO_2	-405	-970
Ref(Biallozor and Lisowska 1980)	-465	-825

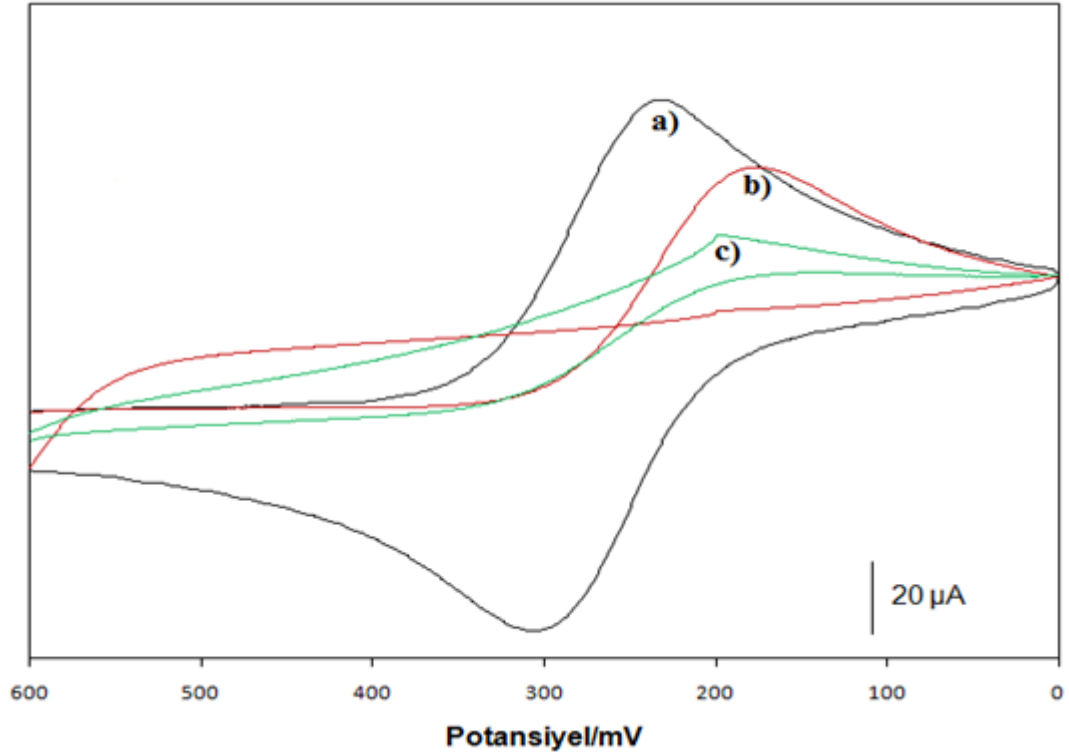
4.3. Modifiye Filmlerin Voltametri Tekniği ile Blokasyon Davranışının İncelenmesi

Modifiye elektrotların elektrokimyasal blokasyon davranışı 1mM $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ içeren pH 7 fosfat tamponu içerisinde araştırıldı. Öncelikle boş altın elektrot 1mM $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ içeren çözeltiye daldırarak +600 mV ile -100 mV aralığında bir potansiyel taraması gerçekleştirildi. Boş altın elektrot üzerinde demir iyonlarının indirgenme ve yükseltgenmesine karşılık gelen katodik ve anodik pikler belirgin bir şekilde gözlemlendi (Şekil 4.6.a). Daha sonra altın elektrot fenil molekülleri ile modifiye edildi ve bu modifiye film içinde aynı potansiyel aralığı ve aynı çözelti içinde voltamogram alındı (Şekil 4.6.b). Voltamogramdan görüldüğü gibi fenil molekülleri $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ nın indirgenmesi için bir blokasyon davranışı sergilmektedir ve bunun sonucu olarak piklerin pik akımlarında bir azalma görülmektedir. Bu modifiye elektrot ikinci bir tabaka olan TiO_2 ile kaplandığında elektrokimyasal redoks materyaline karşın daha belirgin bir blokasyon davranışı sergilemiştir ve pik akımlarının şiddeti oldukça azalmıştır (Şekil 4.6.c).



Şekil 4.6. a) Boş Au, b) Au/Fenil, c) Au/Fenil/TiO₂ elektrotları için 1 mM K₃Fe(CN)₆ (pH 7, fosfat tamponu) içeren sulu çözeltide 100 mV/s tarama hızında kaydedilen voltamogramlar

Fenil ile yapılan çalışmaya benzer şekilde, boş Au elektrot için yapılan potansiyel taraması ile demir iyonlarının indirgenme ve yükseltgenmesine karşılık gelen katodik ve anodik pikler belirgin bir şekilde gözlenmiştir (Şekil 4.7.a). Daha sonra Au elektrot benzoik asit molekülleri ile kaplandı ve aynı potansiyel aralığında voltamogramı alındığında benzoik asit moleküllerinin K₃Fe(CN)₆'nın indirgenmesi için bir blokasyon davranışı sergilediği ve bunun sonucu olarak pik akımlarında bir azalma görülmektedir (Şekil 4.7.b). Son olarak, modifiye elektrot TiO₂ kaplanıp voltamogramı alındığında belirgin bir şekilde blokasyon davranışı sergilediği ve pik akımlarının şiddetinin oldukça azaldığı görülmektedir (Şekil 4.7.c).

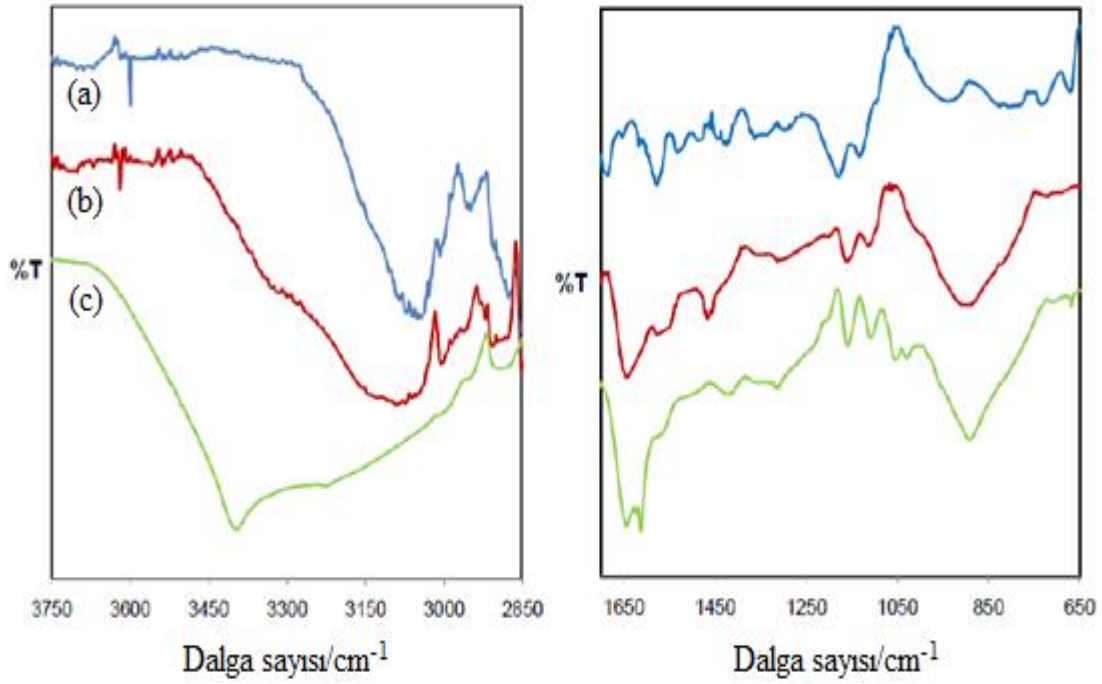


Şekil 4.7. a) Boş Au, b) Au/Benzoik asit, c) Au/Benzoik asit/TiO₂ elektrotları için 1 mM K₃Fe(CN)₆ (pH 7, fosfat tamponu) içeren sulu çözeltide 100 mV/s tarama hızında kaydedilen voltamogramlar

4.4. Au/Fenil/TiO₂ ve Au/Benzoik asit/TiO₂ Hetero Yapılarının Azaltılmış Toplam Reflektans İnfrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) ile Karakterizasyonu

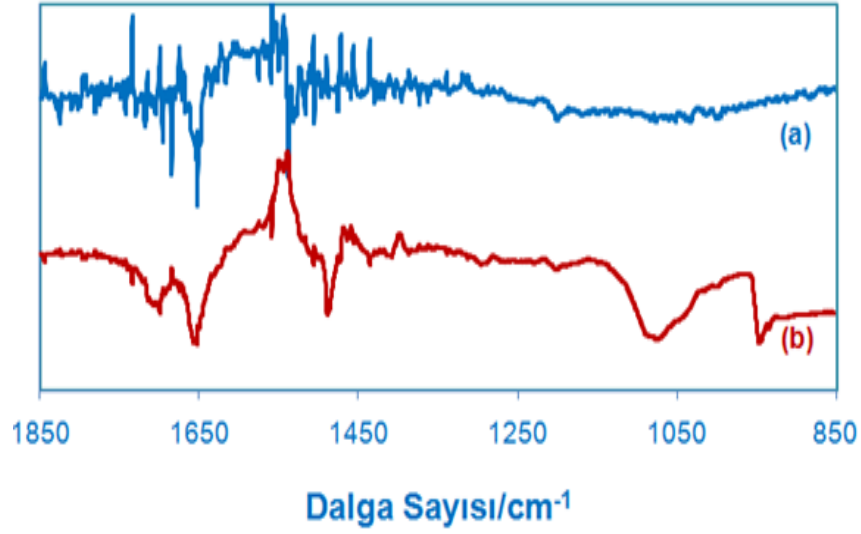
Au/Fenil/TiO₂ ve Au/Benzoik asit/TiO₂ yüzey filmlerinin yapısal karakterizasyonu azaltılmış toplam reflektans infrared spektroskopisi (ATR-FTIR) ile gerçekleştirildi. Şekil 4.8 sırasıyla Au/Ph, Au/TiO₂ ve Au/Ph/TiO₂ filmleri için alınan ATR-FTIR spektrumlarını göstermektedir. Altın elektrot yüzeyi fenil molekülleri ile kaplandığı zaman 3060 cm⁻¹'de aromatik C-H gerilmelerinden kaynaklanan ve elektrot yüzeyinde polimerik bir yapının işaret eden geniş bir bant gözlenmektedir. Bunun yanı sıra spektrumun aşağı alan bölgesinde C-C gerilmelerinden kaynaklanan 1570, 1120 ve 1070 cm⁻¹'de pikler gözlenmektedir (Şekil 4.8.a). Altın elektrot yüzeyi TiO₂ metal oksit filme ile kaplandığında ise 3000 ile 3500 cm⁻¹ arasında oldukça geniş bir bant görülmektedir (Şekil 4.8.b). Buna ilaveten aşağı alan bölgede 900 cm⁻¹ civarında oldukça geniş bir bant görülmektedir. Bu bantlar metal oksit filminin kusurlar içerdiğini

(Ti-OH) göstermektedir. Altın elektrot yüzeyi fenil organik filmi ile kaplandıktan sonra bu yüzey üzerinde metal oksit filmi elde edildikten sonra alınan spektrum (Şekil 4.8.c) her iki spektruma oldukça benzerdir. Titanyuma bağlı OH gerilmeleri içermektedir.



Şekil 4.8. a) Au/Ph, b)Au/TiO₂ve c)Au/Ph/TiO₂ hetero yapılarının ATR-FTIR spektrumları

Şekil 4.9.a ve şekil 4.9.b sırası ile altın/benzoik asit ve altın/benzoik asit/TiO₂ yüzey filmleri için 1850-850 cm⁻¹ aralığında alınan spektrumları göstermektedir. Altın elektrot yüzeyi benzoik asit molekülleri ile modifiye edildiği zaman 1670 cm⁻¹'de C=O gerilmesinden kaynaklanan şiddetli bir pik görülmektedir. Bu pikin varlığı yüzeyde benzoik asit moleküllerinin varlığını işaret etmektedir. Altın/benzoik asit yüzeyi TiO₂ filmi ile kaplandığı zaman yine yüzeyde Ti-OH yapılarının varlığına işaret eden 1650, 1100 ve 930 cm⁻¹'de pikler belirlendi (Şekil 4.9.b).



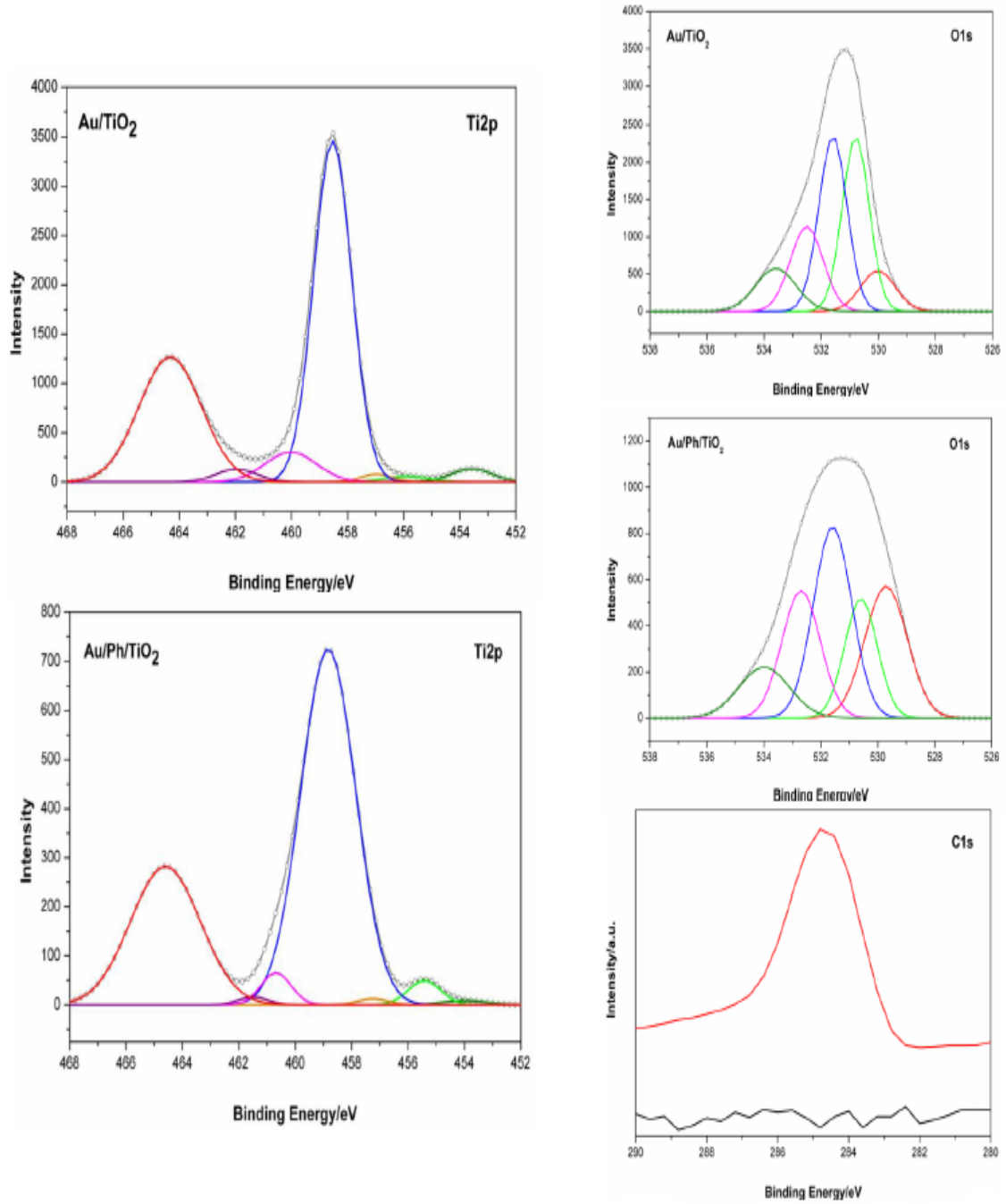
Şekil 4.9. Au/Ph-COOH (a) ve Au/Ph-COOH/TiO₂ (b) yapıları için ATR-FTIR spektrumları

4.5. Au/Fenil/TiO₂ Hetero Yapılarının X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile Karakterizasyonu

Elektrokimyasal bir şekilde oluşan ince filmlerin kimyasal kompozisyonu XPS ile araştırıldı. Şekil 4.10 Altın/TiO₂ ve Altın/Fenil/TiO₂ filmleri için C1s, Ti2p ve O1s bölgeleri için XPS spektrumlarını göstermektedir. Altın/TiO₂ filmi için yüzey herhangi bir karbon sinyali göstermez iken Altın/Fenil/TiO₂ filmi için 284,8 eV da yer alan C1s pikinin gözlenmesi yüzey üzerinde polifenil filminin varlığı için kuvvetli bir delil oluşturmaktadır.

Her iki yüzey içinde Ti2p bölgesinin detaylı analizi 470 den 450 eV'a kadar değişen farklı bağlanma enerjileri ile yedi farklı komponent içermektedir. 458,8 ve 464,6 eV civarında gözlenen ana komponentler sırasıyla $Ti^{4+}2p^{3/2}$ ve $Ti^{4+}2p^{1/2}$ ye atfedilmektedir. Bu değerler TiO₂ filmleri için yayınlanan değerler ile iyi bir uyum içerisindedir. Diğeryandan 461,5 ve 457,0 eV da piklerin varlığı film içerisinde Ti^{+2} ve Ti^{+3} yapılarının varlığına işaret etmektedir. Bu durum elektrokimyasal depozisyon ile hazırlanan filmin oksijen boşlukları içerdiğini göstermektedir.

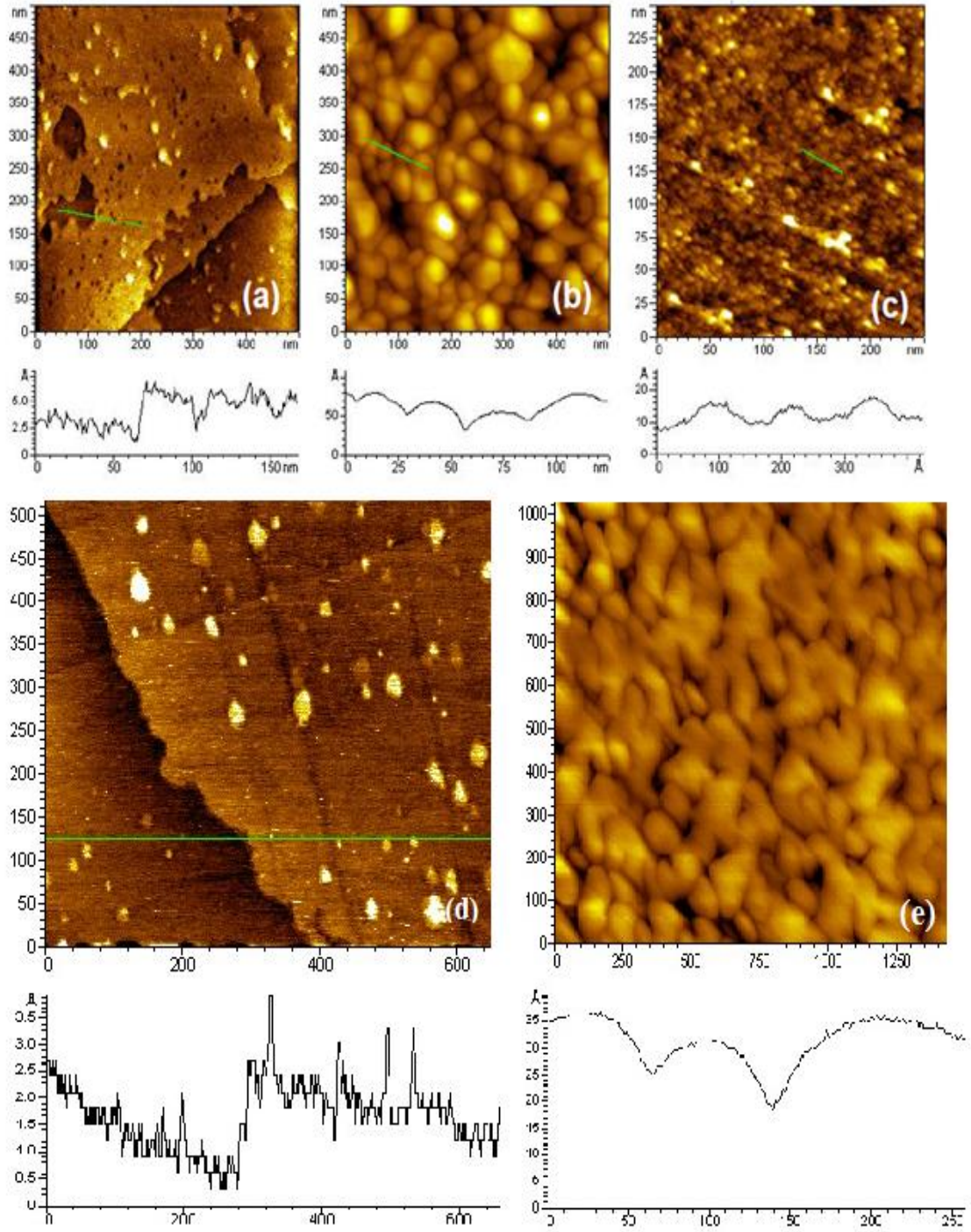
Oksijen bölge spektrumunun fit sonuçları beş farklı pikin varlığını göstermektedir. 530,4 eV bağlanma enerjisinde ki pik titanyum diokasitin oksijen türleri, 531,1 eV daki pik titanyuma bağlı hidroksil oksijeni ve 533,0 eV daki pik adsorblanmış olan su moleküllerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.10. Altın/TiO₂ ve Altın/Fenil/TiO₂ filmleri için Ti2p, O1s ve C1s bölge XPS spektrumları

4.6. Au/Fenil/TiO₂ ve Au/Benzoik asit/TiO₂ Hetero Yapılarının Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ile Morfolojik Analizi

Fenil ve benzoik asit organik filmleri ve bu filmler üzerinde TiO₂ metal oksit filminin morfolojik analizi taramalı tünelleme mikroskobu kullanılarak yapıldı (Şekil 4.11). Altın elektrot üzerindeki polifenil filmi relatif olarak oldukça düzgün ve tek bir fenil tabakasına işaret eden bir STM görüntüsü göstermektedir (Şekil 4.11.a). Boş altın üzerine depozit edilen TiO₂ filmi yaklaşık 25 nM partikül boyutuna sahip küresel bir yapı sergilemektedir (Şekil 4.11.b). Polifenil filmi üzerine depozit olan TiO₂ metal oksit filmi ise daha küçük partikül çapına sahip (10 nm) küresel bir yapı sergilemektedir (4.11.c). TiO₂ film yapıları aralarındaki farklılık aradaki polifenil organik filminin metal oksit depozisyon kinetiğini yavaşlatması ile açıklanabilir. Şekil 4.11.d Au elektrot üzerine benzoik asit moleküllerinin kaplanmasına ait STM görüntüsünü gösterir iken Şekil 4.11.e ise benzoik asit molekülleri ile modifiye edilmiş altın elektrotun TiO₂ metal oksit filmi ile kaplanmasına ait STM görüntüsünü göstermektedir.



Şekil 4.11. Au(111) tek kristal sübstratlar üzerine depozit olan filmlerin STM görüntüleri

a) Altın/Fenil, b) Altın/TiO₂, c) Altın/Fenil/TiO₂, d) Altın/Benzoik asit ve e) Altın/Benzoik asit/TiO₂

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında, Au elektrotlar üzerinde fenil ve p-benzoik asit moleküllerinin diazonyum tuz modifikasyon yöntemi ile modifikasyonu ile çoklu tabakaların oluşumu daha sonra oluşturulan bu çoklu tabakaların üzerinde elektrokimyasal depozisyon ile TiO_2 molekülleri depozit edilerek metal/fenil/metal oksit ve metal/benzoikasit/metal oksit sandviç yapısının sentezlenebileceği gösterildi.

Bu amaç doğrultusunda, fenil ve p-benzoik asit moleküllerinde bulunan $\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ grubunun elektrokimyasal davranışını incelemek için 0,1 M TBABF₄ ve 1mM ACN çözeltisi içerisinde fenil molekülleri için, +600 mV ile -400 mV, benzoik asit molekülleri içinse, 0,0 mV ile -1000 mV potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak voltamogramlar alındı. $\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ grubunun fenil molekülleri için +180 mV'da, benzoik asit molekülleri için -600 mV'da radikallerine dönüşerek elektrot yüzeyinde dönüşümsüz depozisyonları gerçekleştirildi.

Daha sonra, boş ve organik moleküller ile kaplı Au elektrotlar üzerinde üst kontak TiO_2 filminin elektrokimyasal davranışı incelendi. Bu amaç doğrultusunda 1mM TiCl_4 ve 0,1 M TBAClO_4 içeren ACN çözeltisinde +600 mV ile -1800 mV potansiyel aralığında voltamogramları alındı. Yaklaşık olarak -405 mV ve -970 mV'da Ti(IV) 'ün Ti(III) 'e ve Ti(0) 'a karşılık gelen pikleri gözlemlendi.

Modifiye elektrotların 1mM $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ pH 7 fosfat tamponu içerisinde blokasyon davranışları araştırıldı. Öncelikle boş altın elektrot +600 mV ile 0 mV potansiyel aralığında 1mM $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ içeren çözeltiye daldırarak potansiyel taraması gerçekleştirildi. Burada demir iyonlarının indirgenme ve yükseltgenmesine karşılık gelen katodik ve anodik pikler belirgin bir şekilde gözlemlendi. Daha sonra fenil ve benzoik asit molekülleri ile modifiye edilmiş Au elektrotlar aynı potansiyel aralığında ve aynı çözelti içinde voltamogram alındı. Fenil ve benzoik asit moleküllerinin $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ 'nın indirgenmesi için bir blokasyon davranışı sergilmektedir ve bunun sonucu olarak

piklerin pik akımlarında bir azalma görülmektedir. Sonrasında, modifiye elektrot TiO_2 filmi ile kaplandığında elektrokimyasal redoks materyaline karşın daha belirgin bir bilokasyon davranışı sergilemiştir ve pik akımlarının şiddeti oldukça azaldığı gözlenmiştir.

Fenil molekülleri ile modifiye edilmiş altın elektrot üzerinde ATR-FTIR spektrumlarının sonuçlarına göre yaklaşık 3060 cm^{-1} 'de ki aromatik C-H gerilmelerinden kaynaklanan geniş bant, elektrot yüzeyinde polimerik bir yapının varlığını işaret etmektedir. Altın elektrot yüzeyi benzoik asit molekülleri ile modifiye edildiği zaman 1670 cm^{-1} 'de C=O gerilmesinden kaynaklanan şiddetli pikin varlığı yüzeyde benzoik asit moleküllerinin varlığını işaret etmektedir. Son olarak, altın elektrot yüzeyi TiO_2 metal oksit filme ile kaplandığında ise 3000 ile 3500 cm^{-1} arasında oldukça geniş bant ise, titanyuma ait hidroksil iyonlarının oksijenini ifade etmektedir.

Fenil molekülleri ile modifiye edilmiş altın elektrota ait STM görüntüsü, yüzeyde polifenil filminin relatif olarak oldukça düzgün ve tek bir fenil tabakasında olduğunu işaret eder. Boş altın üzerine depozit edilen TiO_2 ait STM görüntüsünde ise, filmin yaklaşık 25 nm partikül boyutuna sahip küresel bir yapı sergilemektedir. Polifenil filmi üzerine depozit olan TiO_2 metal oksit filminde ise daha küçük partikül çapına sahip (10 nm) küresel bir yapı sergilediği görülmektedir.

XPS sonuçları ise yüzeyde polifenilen varlığını için kuvvetli bir delil oluşturmakla beraber Ti^{+2} ve Ti^{+3} yapılarının varlığına işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

- Aarik, J., Aidla, A., Sammelsberg, V., Uustare, T., Ritala, M., Leskela, M., 2000. Characterization of titanium dioxide atomic layer growth from titanium ethoxide and water. *Thin Solid Films*, 370, 163-172.
- Adamson, A.W., 1982. Physical Chemistry of Surfaces. *International Arts and Science Press.*, 10, New York.
- Adenier, A., Bernord, M.C., Chehimi, M.M., Cabet-Deliry, E., Desbot, B., Fagebaume, O., Pinson, J., Podvorica, F., 2001. Covalent modification of iron surfaces by electrochemical reduction of aryldiazonium salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 4541-4549.
- Adenier, A., Cabet-Deliry, E., Lalot, T., Pinson, J., Podvorica, F., 2002. Attachment of polymer to organic moieties covalently to iron surfaces. *Chem. Mater.*, 14, 4576-4585.
- Adenier, A., Combellas, C., Kanoufi, F., Pinson, J., Podvorica, F. I., 2006. Formation of polyphenylene films on metal electrodes by electrochemical reduction of benzenediazonium salts. *Chem. Mater.*, 18, 2021-2029.
- Allongue, P., Delamar, M., Desbat, B., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, P., Saveant, J.M., 1997. Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 201-207.
- Allongue, P., Henry de Villeneuve, C., Cherouvrier, G., Cortes, R., Bernard, M.C., 2003. Phenyl layers on H-Si(111) by electrochemical reduction of diazonium salts: monolayer versus multilayer formation. *J. Electroanal. Chem.*, 550, 161-174.
- Allongue, P., Henry de Villeneuve, C., Pinson, J., 2000. Structural characterization of organic monolayers on Si (111) from capacitance measurements. *Electrochim. Acta.*, 45, 3241-3248.
- Allongue, P., Henry de Villeneuve, C., Pinson, J., Ozanam, F., Chazalviel, J. N., Wallart, X., 1998. Organic monolayers on Si(111) by electrochemical method. *Electrochim. Acta.*, 43, 2791-2798.
- An, H.J., Jang, S.R., Vittal R., Lee, J., Kim, K.J., 2005. Cationic surfactant promoted reductive electrodeposition of nanocrystalline anatase TiO₂ for application to dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 50, 2713-2718.
- Bain, C.D., Troughton, E.B., Tao, Y.T., Evall, J., Whitesides, G.M., Nuzzo, R.G., 1989. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 321-335.
- Banwell C.V., McCash E.W., 1994. Fundamentals of Molecular Spectroscopy, *McGraw-Hill Book Company*, 95, London.
- Baranton, S., Belanger, D., 2005. Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations. *J. Phys. Chem. B*, 109, 24401-24410.
- Bath, B.D., Martin H.B., Wightman R.M., Anderson M.R., 2001. Dopamine adsorption at surface modified carbon-fiber electrodes. *Langmuir* 17, 7032-7039.

- Bernard, M.C., Chousse, A., Cabert-Deliry, E., Chemimi, M.M., Pinson, J., Podvorica, F., Vautrin-U, C., 2003. Organic layers bonded to industrial, coinage, and noble metals through electrochemical reduction of aryldiazonium salts. *Chem. Mater.*, 15, 3450-3462.
- Biallozor, S., Lisowska, A., 1980. Study on electroreduction of titanium tetrachloride in acetonitrile solutions. *Electrochim. Acta.*, 25, 1209-1214.
- Bigelow, W.C., Pickett, D.L., Zisman, W.A., 1946. Oleophobic monolayers I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. *J. Colloid Interface*, 1, 513-515.
- Blum, A.S., Kushmerick, J.G., Long, D.P., Patterson, C.H., Yang, J.C., Henderson, J.C., Yao, Y.X., Tour, J.M., Shashidhar, R., Ratna, B.R., 2005. *Nature Materials*, 4, 167.
- Boukema, K., Chehimi, M.M., Pinson, J., Blomfield, C., 2003. X-ray Photoelectron Spectroscopy evidence for the covalent bond between an iron surface and aryl groups attached by the electrochemical reduction of diazonium salts. *Langmuir.*, 19, 6333-6335.
- Bowden, F. P., Tabor, D., 1968. The friction and lubrication of solids. *Oxford University Press is a Department*, 366, New York.
- Bregman, J.I., 1963. Corrosion Inhibitors. *MacMillan.*, 5, New York.
- Chakraborty, I., Tang, W.C., Bame, D.T., Tang, T.K., 2000. MEMS micro-valve for space applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, 83, 188-193.
- Chousse, A., Chehimi, M.M., Korsi, N., Pinson, J., Podvorica, F., Vautrin, U., 2002. The Electrochemical reduction of diazonium salts on iron electrodes. The Formation of covalently bonded organic layers and their effect on corrosion. *Chem. Mater.* 14, 392-400.
- Collier, C.P., Jeppesen, J.O., Luo, Y., Perkins, J., Wong, E.W., Heath, J.R., Stoddart, J.F., 2001. Molecular-Based electronically switchable tunnel junction devices. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12632-12641.
- Combella, C., Kanoufi, F., Pinson, J., Podvorica, F.I., 2008. Sterically hindered diazonium salts for the grafting of a monolayer on metals. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(27), 8576-8577.
- Coulen, E., Pinson, J., Bourzat, J.D., Commercon, A., Pulicani, J.P., 2001. Electrochemical attachment of organic groups to carbon felt surfaces. *Langmuir*, 17, 7102-7106.
- Cuevas, J.C., Scheer, E., 2010. Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment. *World Scientific Publishers*, 699, Singapore.
- Delamar, M., Desarmot, G., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J., Saveant, J.M., 1997. Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites. *Carbon*, 35, 801-807.
- Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J., Saveant, J.M., 1992. Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5883-5884.
- Dobkin, D., Zuraw M.K., 2003. Principles of Chemical Vapor Deposition. *Kluwer Akademik Publishers*, 269, Netherlands.
- Erdik E., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, *Gazi Kitabevi*, 166, Ankara.

- Ferraro J.R., Basile L.J., 1978. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Application to Chemical Systems, *Academic Press Inc*, 149, United States of America.
- Ghilane, J., Delamar, M., Guilloux-Viry, M., Lagrost, C., Mangeney, C., Hapiot, P., 2005. Indirect reduction of aryldiazonium salts onto cathodically activated platinum surfaces: formation of metal-organic structures. *Langmuir*, 21, 6422-6429.
- Gorrigues, M., Leclercq, J.L., Viktorovich, P., 2002. III-V Semiconductor based Moems devices for optical telecommunications. *Microelectronic Engineering*, 61-62, 933-945.
- Green, J.E., Choi, J.W., Boukai, A., Bunimovich, Y., Halperin, E.J., DeIonno, E., Luo, Y., Sheriff, B.E., Xu, K., Shin, Y.S., Tseng, H.R., Heath, J., 2007. A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 1011 bits per square centimetre. *Nature*, 445, 414-417.
- Hamelin, A., 1986. Note on the behaviour of the (111) gold face in electrolytic solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 397, 331-334.
- Harnisch, J.A., Gazda, D.B., Andereg, J.W., Porter, M.D., 2001. Chemical modification of carbonaceous stationary phases by the reduction of diazonium salts. *Anal. Chem.*, 73, 3954-3959.
- Harting, P., Dittrich, T., Rappich, J., 2002. Surface dipole formation and non-radiative recombination at p-Si(111) surfaces during electrochemical deposition of organic layers. *J. Electroanal. Chem.* 120, 524-525.
- Heler, M.J., 1996. An active microelectronics device for multiplex DNA analysis. *Engineering in Medicine and Biology Magazine*, 15, 100-104.
- Honciuc, A., Jaiswal, A., Gong, A., Ashworth, K., Spangler, C.W., Peterson, R., Dalton, L., Metzger, R.M., 2005. Current rectification in a Langmuir-Schaefer monolayer of fullerene-bis-[4-diphenylamino-4-(N-ethyl-N-2-ethyl)amino-1,4-diphenyl-1,3-butadiene] malonate between Au electrodes. *J. Phys. Chem. B*, 109, 857-871.
- Hurley, B.L., McCreery, R.L., 2004. Covalent bonding of organic molecules to Cu and Al alloy 2024 T3 surfaces via diazonium ion reduction. *J. Electrochem. Soc.*, 151, 257-259.
- Kariuki, J.K., McDermott, M.T., 1999. Nucleation and growth of functionalized aryl films on graphite electrodes. *Langmuir*, 15, 6534-6540.
- Kolthoff J.M., Thomas, F.G., 1964. Polarography in acetonitrile of titanium tetrachloride and tetraiodide in various supporting electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1065-1074.
- Kuhn, H., Ulman, A., 1995. Supramolecular Assemblies: Vision and Strategy. In *Thin Films*. *Academic Press*, 108, New York.
- Lehr, J., Williamson, B.E., Flavel, B.S., Downard, A.J., 2009. Reaction of gold substrates with diazonium salts in acidic solution at open-circuit potential. *Langmuir*, 25, 13503-13509.
- Lida, T., Takamido, Y., Kunii, T., Ogawa, S., Mizuno, K., Narita, T., Yoshida, N., Itoh, T., Nonomura, S., 2008. TiO₂ thin films using organic liquid materials prepared by hot-wireCVD method. *Thin Solid Films*, 516, 807-809.
- Lisowska, A., Bialozor, S., 1982. Investigations on electroreduction of TiCl₄ in dimethylsulfoxide. *Electrochim. Acta*, 27, 105-110.

- Lu, X., Mao, H., Zhang, W., 2007. Surfactant directed synthesis of polypyrrole/TiO₂ coaxial nanocables with a controllable sheath size. *Nanotechnology*, 18, 1-5.
- Macak, J.M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., Schmuki, P., 2007. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 11, 3.
- Maldonado, S., Smith, T.J., Williams, R.D., Morin, S., Barton, E., Stevenson, K.J., 2006. Surface modification of indium tin oxide via electrochemical reduction of aryl diazonium cations. *Langmuir*, 22, 2884-2891.
- Manivannan, A., Spataru, N., Arihara, K., Fujishima, A., 2005. Electrochemical deposition of titanium oxide on boron-doped diamond electrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8, 138-140.
- Mattox, D.M., 2004. The Foundations of Vacuum Coating Technology. *Noyes Publications/William Andrew Pub.*, 69, States of America.
- McGahan, A.M., Vadosz, L.L., Yoffie, D.B., 1993. Competing in the Age of Digital Convergence. *Harvard Business School Press*, 6, Boston.
- Metzger, R.M., 2004. Unimolecular rectifiers and prospects for other unimolecular electronic devices. *The Chemical Record*, 4, 291-304.
- Metzger, R.M., Chen, B., Ho1pfner, U., Lakshmikantham, M.V., Vuillaume, D., Kawai, T., Wu, X., Tachibana, H., Hughes, T.V., Sakurai, H., Baldwin, J.W., Hosch, C., Cava, M.P., Brehmer, L., Ashwell, G.J., 1997. Unimolecular electrical rectification in hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 10455-10466.
- Moore, A.M., Dameron, A.A., Mantooth, B.A., Smith, R.K., Fuchs, D.J., Ciszek, J.W., Maya, F., Yao, Y., Tour, J.M., Weiss, P.S., 2006. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 1959.
- Nelson, K., Deng, Y., 2008. Effect of polycrystalline structure of TiO₂ particles on the light scattering efficiency. *Journal of Colloid and Interface Science*, 319, 130-139.
- Niu, Z., Jia, X., Zhang, W., Chen, W., Qian, K., 2006. Reactive sputtering TiO₂ films for surface coating of poly (dimethylsiloxane). *Applied Surface Science*, 252, 2259-2264.
- Nuzzo, R.G., Allara, D.L., 1983. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4481-4483.
- Ortiz, B., Saby, C., Champagne, G.Y., Belanger, D., 1998. Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media. *J. Electroanal. Chem.* 455, 75-81.
- Paulik, M.G., Brooksby, P.A., Abell, A.D., Downard, A.J., 2007. Grafting aryl diazonium cations to polycrystalline gold: Insights into film structure using gold oxide reduction, redox probe electrochemistry, and contact angle behavior. *J. Phys. Chem. C*, 111, 7808-7815.
- Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., 2001. Introduction to Spectroscopy. *Thomson Learning Berkshire House*, 22, London.
- Quan, X., Yang, S., Ruan, X., Zhao, H., 2005. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3770.
- Saby, C., Ortiz, B., Champagne, G.Y., Belanger, D., 1997. Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups. *Langmuir*, 13, 6805-6813.

- Schlotter, N.E., Porter, M.D., Bright, T.B., Allara, D.L., 1986. Formation and structure of a spontaneously adsorbed monolayer of arachidic on silver. *Chem. Phys. Lett.*, 132, 931-936.
- Shan, C.X., Hou, X., Choy, K., 2008. Corrosion resistance of TiO₂ films grown on stainless steel by atomic layer deposition. *Surface and Coatings Technology*, 202, 2399–2402.
- Silberzan, P., Leger, L., Ausseme, D., Benottor, J.J., 1991. Silanation of silica surfaces. A New method of constructing pure or mixed monolayers. *Langmuir*, 7, 1647-1651.
- Skoog, D., West, D., Holler, J., 1996. Analitik Kimya. *Bilim Yayincılık*, 497, Ankara.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998. Solutions Manual to Accompany Principles of Instrumental Analysis, *Saunders College Publishing*, 72, Orlando Florida.
- Smith, M.B., March, J., 2001. March's Advanced Organic Chemistry. *John Wiley & Sons. Inc.*, 448, New York.
- Somarjai, G.A., Spencer, N.D., Schoonmaker, R.C., 1981. Structure sensitivity in the iron single-crystal catalyzed synthesis of ammonia. *Nature*, 294(5842), 643-644.
- Sotter, E., Vilanova, X., Llobet, E., Vasiliev, A., Correig, X., 2007. Thick film titania sensors for detecting traces of oxygen. *Sensors and Actuators B*, 127, 567-579.
- Stewart, M.P., Maya, F., Kosynkin, D.V., Dirk, S.M., Stopleton, J.J., McGuinness, C.L., Allara, D.L., Tour, J.M., 2004. Direct covalent grafting of conjugated molecules onto Si, GaAs, and Pd surfaces from aryldiazonium salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 370-378.
- Swalen, J.D., Allara, D.L., Androje, J.D., Chandross, E.A., Garoft, S., McCarthy, J., Murrey, R.W., Rabolt, J.F., Yu, H., 1987. Molecular monolayers and films. *Langmuir*, 3, 932-950.
- Tian, M., Adams, B., Wen, J., Asmussen, R.M., Chen, A., 2009. *Electrochim. Acta*, 54, 3799.
- Toner, M., Buettner, H., 1998. Microfabrication in Biology and Medicine. *Biotechnol. Prog.*, 14, 355-355.
- Trau, D., Jiang, J., Sucher, N.J., 2006. Preservation of the biofunctionality of DNA and Protein during microfabrication. *Langmuir*, 22, 877-881.
- Ulman, A., 1991. An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir–Blodgett to Self-Assembly. *Academic Press*, 221, London.
- Ulman, A., 1996. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.*, 4, 1533-1554.
- Varghese, O.K., Paulose, M., Shankar, K., Mor, G.K., Grimes, C.A., Nanosci, J., 2005. *Nanotechnol*, 5, 1158.
- Vigil, E., Gonzalez, B., Zumeta, I., Docteur, S., Peiro, A., Tauste, D., Domingo, C., Domenech, X., Ayllon, J., 2004. The role of conducting-oxide-substrate type and morphology in TiO₂ films grown by microwave chemical bath deposition (MW-CBD) and their photovoltaic characteristics. *Journal of Crystal Growth*, 262, 366-374.
- Vogel, A.I., Tatchell, A.R., Furnis, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., 1989. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. *Pearson Education Limited*, 920, England.

- Watanabe, T., Hayashi, H., Imai, H., 2006. Low-temperature preparation of Dye-sensitized solar cells through crystal growth of anatase titania in aqueous solutions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 640–648.
- Yıldız A., Genç Ö., 1993. Ensrümantal Analiz, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, 109, Ankara.
- Zangmeister, C.D., Van Zee, R.D., 2003. Electroless deposition of copper onto 4-mercaptobenzoic acid Self-Assembled on gold. *Langmuir*, 19, 8065-8068.
- Zisman, W.A., Skeist, I., 1977. Handbook of Adhesives. *Van Nostrand Reinhold Co*, 921, New York.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Hatay’da doğdu. İlk, Orta ve Lise Öğrenimini Hatay’da tamamladı. 2006 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2010 yılında ve 2008 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünden 2011 yılında mezun olduktan sonra, 2010 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü’nde, Analitik Kimya bilim Dalında başladığı Yüksek Lisans eğitimine başladıktan sonra, aynı anabilim dalında öğrenimine devam etmektedir.