



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.gov.tr/politeknik>



Benzilamin ince filmleri ile kovalent bir şekilde modifiye edilmiş silisyum yüzeyleri üzerinde sitrat-kaplı altın nanopartiküllerin üretimi ve karakterizasyonu

Synthesis and characterization of citrate-capped gold nanoparticles on covalently modified silicon surfaces by benzylamine thin films

Yazar(lar) (Author(s)): Ali YEŞİLDAĞ

ORCID: 0000-0002-7217-0899

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz(To cite to this article): Yeşildağ A., “Benzilamin ince filmleri ile kovalent bir şekilde modifiye edilmiş silisyum yüzeyleri üzerinde sitrat-kaplı altın nanopartiküllerin üretimi ve karakterizasyonu”, *Politeknik Dergisi*, 22(2): 367-373, (2019).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.gov.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.498477

Benzilamin İnce Filmleri İle Kovalent Bir Şekilde Modifiye Edilmiş Silisyum Yüzeyleri Üzerinde Sitrat-Kaplı Altın Nanopartiküllerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Araştırma Makalesi / Research Article

Ali YEŞİLDAĞ*

Kafkas Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, 36100, Kars, Türkiye
(Geliş/Received : 10.01.2018 ; Kabul/Accepted : 20.05.2018)

ÖZ

Bu çalışmada, benzilamin ince filmleri ile kovalent bir şekilde modifiye edilmiş yüzeyler üzerinde sitrat-kaplı altın nanopartiküllerin üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak, p-tipi Si (100) elektrotlar aril diazoniyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi (+N₂-benzilamin) ile benzilamin tabakaları ile modifiye edilmiştir. Daha sonra, modifiye edilmiş elektrotlar altın nanopartikül içeren bir çözelti içine daldırılmıştır. Son olarak, Au nanopartiküller elektrostatik olarak pozitif yüklü benzilamin tabakaları ile birleştirilmiştir. Benzilamin filmlerin özellikleri voltametrik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Modifiye edilmiş p-tipi Si (100) yüzeylerinin bariyer özellikleri redoks problemlerin varlığında (Fe(CN)₆³⁻ ve Ru(NH₃)₆³⁺) dönüşümlü voltametri kullanılarak çalışılmıştır. Ayrıca elde edilen sonuç filmlerin karakterizasyonu ve morfolojik analizi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Benzilamin, sitrat-kaplı altın nanopartikül, kovalent modifikasyon.

Synthesis and Characterization of Citrate-Capped Gold Nanoparticles on Covalently Modified Silicon Surfaces by Benzylamine Thin Films

ABSTRACT

In this study, we aimed to assembly of citrate-capped gold nanoparticles on benzylamine thin films that covalently modified surfaces. For this purpose, firstly, p-type Si (100) electrodes were modified by benzylamine layers by electrochemical reduction of aryl diazonium salts (+N₂-benzylamine). Then, the modified electrodes were submerged in a solution containing Au nanoparticles. Finally, Au nanoparticles were electrostatically assembled on positively charged benzylamine layers. The properties of the benzylamine films were investigated using voltammetric methods. The barrier properties of modified p-type Si (100) surfaces were studied by cyclic voltammetry in the presence of redox probes (Fe(CN)₆³⁻ and Ru(NH₃)₆³⁺). Also the final films generated for characterization and morphological analysis were examined by scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Benzylamine, citrate-capped gold nanoparticles, covalent modification.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Organik filmlerle kimyasal yada elektrokimyasal olarak modifiye edilmiş yüzeyler, elektronik ve fotonik aygıtlarda moleküler komponent olarak potansiyel uygulama alanı bulmaları nedeniyle yakın zamanlarda oldukça cazip materyaller olmuşlardır. Diğer yandan metal nanopartiküller; eşsiz elektriksel, optiksel ve manyetik özelliklerinden dolayı; elektrik, optik ve manyetik malzeme uygulamalarında ilgi odağı haline gelmişlerdir [1,2]. Böylesine geniş uygulama alanlarına sahip ve ilginç özellikler sergileyen bu iki önemli yapının

ortak bir noktada birleştirilmesi, yeni materyalleri üretmek için şüphesiz büyük bir katkı sağlayacaktır.

Son zamanlarda sensör uygulama amaçlı çalışmalarda metal nanopartiküllerin kullanımını içeren çalışmalar hızla artmaktadır. Özellikle altın nanopartiküller ile modifiye edilmiş katı elektrot yüzeyleri elektroanaliz için kullanıldıklarında normal modifiye edilmeyen elektrotlara göre önemli avantajlar sağlamaktadırlar. Bunlar geniş yüzey alanı, etkin olarak kütle taşınımı ve kolay kontrol edilebilir olmalarından kaynaklanmaktadır [1]. Dahası altın nanopartikül sonlu filmlerin, biyomateryallere karşı oldukça uyumlu olmaları ve biyolojik molekül ile elektrot yüzeyi arasında doğrudan elektron transferine izin vermeleri nedeniyle, biyosensör uygulamaları için çok önemli olmuşlardır.

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : aliyesildag@yahoo.com

Katı elektrot yüzeylerde direkt altın nanopartikül sentezinde ortaya çıkan en önemli engellerden biri, katı yüzeylerin oldukça hidrofobik olması ve bu yüzeyin kimyasal olarak kararlı olmasıdır. Katı elektrot yüzeylerinin bu hidrofobik özelliklerinden dolayı altın nanopartiküllerin çoğu katı yüzeyine tutunamayabilirler.

Bundan dolayı, katı yüzeylere altın nanopartikül modifikasyonunu gerçekleştirmek için yüzeylerin fonksiyonelleştirilmesi işleminin herhangi bir uygulama yapılmadan önce yapılması gerekir. Bu fonksiyonelleştirme işlemi katı yüzeylere organik moleküller modifiye edilerek gerçekleştirilebilir. Yapılan bu modifikasyon sonrasında yüzey filmlerinin karboksil (-COOH), amin (-NH₂), hidroksil (-OH) veya karbonil (-C=O) gibi fonksiyonel gruplar içermesi, altın nanopartiküllerin katı elektrot yüzeyine modifikasyonu sırasında önemli bir rol oynamaktadır [2].

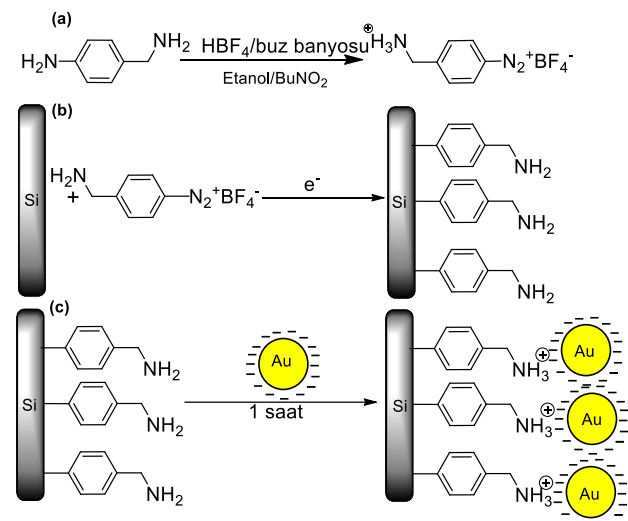
Organik moleküller ile katı yüzeylerin modifikasyonu için literatürde birçok yöntem geliştirilmiş olup en çok bilinen ve çalışılan iki yöntem vardır. İlk yöntem, su-hava ara yüzeyine serilmiş hidrofilik baş gruba sahip moleküllerin katı substratlara aktarılmasını içeren Langmuir-Blodgett (LB) yöntemidir. Diğer yöntem ise, genellikle altın substratın organik tiyol çözeltisine daldırılmasıyla kendiliğinden biriken moleküler tek tabakaların (SAM) sentezlenmesine dayanan kendi kendine birikme metodudur.

Bu metodlar moleküler tek tabaka filminin kalınlığının kontrol edilebilmesi ve kolayca hazırlanabilme gibi bazı avantajlara sahiptirler [3-7]. Bununla birlikte, her iki yöntem için molekül ile substrat arasındaki elektron transfer enerji bariyerinin oldukça yüksek olması, bu filmlerin elektron transfer özelliklerini negatif yönde etkilemektedir. SAM' de Au-S bağının enerjisi ortalama 20-40 kcal/mol arasında değişirken; LB filmlerde molekül ile substrat arasındaki etkileşimin Au/tiyol bağından çok daha zayıf bir elektrostatik etkileşime (≤ 10 kcal/mol) olduğu bilinmektedir [8-10]. Bunun yanı sıra LB film tekniğinde filmlerin büyük ölçekte substrata transferi imalat süresinde bir problemidir. Filmlerin düzenlenmesi çözelti ortamında olmasına rağmen, filmler büyük bir substrata transfer edildiğinde, filmlerin görünür bir şekilde kusurlar içerdiği ve ortalama transfer oranının ise sadece % 17 olduğu gözlenmiştir. Böyle düşük verimli bir metod ticari uygulamalar için kabul edilemez [11]. LB filmlerine benzer olarak SAM yapıları da büyük ölçekli substrat uygulamalarında çok düşük verimli olup bu verim % 20' nin altındadır. Dahası SAM filmlerinin oksidasyondan dolayı zamanla yapılarının değiştiği tesbit edilmiştir. Bütün bu dezavantajlar SAM filmlerini de LB filmlerinde olduğu gibi ticari uygulamalar için kullanışsız yapmaktadır [12,13].

Bu sorunlar başka bir alternatif modifikasyon metodu gerektirmiştir. Böyle bir modifikasyon metodu, elektrot yüzeyi ile tek tabakayı oluşturan moleküller arasında, sıcaklık değişimlerine karşı kararlı, geniş potansiyel penceresine sahip olan (-2,0 V' dan 1,8 V' a kadar) ve uzun süre değişmeyen bir kovalent bağ oluşumunu

sağlayacak nitelikte olmalıdır. Böylesine bir bağ kuvvetli (yaklaşık 80-100 kcal/mol) ve kovalent karaktere sahip olmalıdır. Aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile yüzeylerin modifikasyonu yöntemi, kovalent karakterde bir bağın oluşumuna izin veren en iyi yöntemdir [14].

Çizelge 1. 4-Aminobenzilamin'in 4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzuna dönüştürülmesi (a), 4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzunun Si (100) yüzeylerine modifikasyonu (b) ve Benzilamin modifiye Si (100) yüzeyleri üzerinde Sitrat kaplı Altın nanopartiküllerin etkileşmesinin şematik gösterimi (c). Conversion of 4-Amino Benzylamine to 4- (Aminomethyl) benzenediazonium tetrafluoroborate salt (a), Modification of 4-(Aminomethyl) benzenediazonium tetrafluoroborate salt to Si (100) surfaces (b), and schematic representation of the interaction of Citrate coated Gold nanoparticles on the surfaces of benzylamine-modified Si (100) (c).



Belirtilen bu bilgilere dayanarak, bu çalışma kapsamında, söz konusu metodu kullanarak yüzeylerde kararlı filmler oluşturmak için, öncelikle 4-aminobenzilamin molekülünün diazonyum tuzları sentezlendi (Çizelge 1.a). Diazonyum modifikasyon metodu ile sentezlenen 4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzu, p-tipi Si (100) yüzeylere dönüşümsüz bağlanması sağlandı (Çizelge 1.b). Daha sonra bu modifiye yüzeyler üzerinde sitrat-kaplı altın nanopartiküllerinin immobilizasyonu (Çizelge 1.c) ve karakterizasyonu gerçekleştirildi.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Materyaller (Materials)

4-aminobenzilamin, hidrofloroborik asit (HBF₄), butilnitrit (BuNO₂), sodyumsitratdihidrat (Na₃C₆O₇·2H₂O), altın(III) klorit trihidrat (HAuCl₄·3H₂O), tetrabutylamonyumtetrafloroborat (TBABF₄), asetonitril (CH₃CN), etanol, Si (100) sigma-aldrich den alınmıştır. Bütün kimyasallar ilave bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

Cihazlar (Instruments)

Elektrokimyasal deneyler için Epsilon potansiyostat cihazı kullanılmıştır. Uv ölçümleri için Perkin-Elmer Lamda 35 model spektrofotometre kullanılmıştır. Yüzey morfolojik karakterizasyonlar için, Zeiss EV040 marka taramalı elektron mikroskopu (SEM) cihazı kullanılmıştır.

4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzlarının sentezi ve modifikasyonu (Synthesis and modification of the 4-(Aminomethyl)benzenediazonium tetrafluoroborate salt)

Çalışmamızda p-tipi Si (100) elektrot yüzeylerini modifiye etmek için 4-aminobenzilamin molekülü kullanılmıştır. Bu molekül tercih edilirken, öncelikle diazonyum tuz sentezi metodunda yüzeye bağlanması için NH_2 grubu içermesi gerekmektedir. Diğer taraftan da altın nanopartiküllerle etkileşmesi için NH_2 grubunun varlığı iki önemli faktör olarak göz önüne alınmıştır.

Benzilamin diazonyum tuzlarının sentezi amaca uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Özetle 4-aminobenzilamin, % 48' lik floroborik asit içerisinde çözöldü ve elde edilen bu karışım üzerine, sıcaklığın 0°C ' yi geçmemesine dikkat edilerek damla damla butilnitrit/etanol ilavesi yapıldı. Reaksiyonun bitişi reaksiyon karışımından bagetle alınan bir damla, potasyum iyodürlü nişasta kağıdı üzerine damlatılarak kontrol edildi. Mavi bir renk nitroz asidin aşırısını, yani reaksiyonun tamamlandığını gösterir. Oluşan çökelek ayrıldı ve kullanılıncaya kadar $+4^\circ\text{C}$ ' de bekletildi [14,15] (Çizelge 1.a).

Silisyum elektrot yüzeyleri üzerinde ince filmler oluşturabilmek için sentezlenen diazonyum tuzlarının elektrokimyasal yöntemlerle indirgenme reaksiyonundan faydalanıldı. Kullanılan elektrokimyasal yöntem, çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında elektrot-çözelti ara yüzeyine uygulanan potansiyelin sürekli değişimi sonucu akımın ölçümüne dayanan dönüşümlü voltametri tekniğidir. Dönüşümlü voltametrde, potansiyel zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde belirli bir potansiyel değerine kadar artırılıp, tekrar başlangıç potansiyeline geri dönölmektedir. Bu esnada hücrede oluşan akım, zamanın ve uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

Kimyasal dönüşümlerin elektrik enerjisi kullanarak gerçekleştirildiği elektrokimyasal işlemler, elektroliz hücresinde yapılmıştır. Analiz edilecek madde, çözöcü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlardır. Çalışmalarımızda voltametrik incelemeler tetrabutylamonyumtetrafloroborat (TBABF₄) içeren asetonitril (CH_3CN) çözeltisinde, düşük akım modölüne sahip epsilon elektrokimyasal analizör ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak p-tipi Si (100) kullanılmıştır. Voltametrik cevaplar oda sıcaklığında kapalı grup tip bölünmemiş hücrede platin karşıt ve doygun kalomel (SCE) referans elektrotlara karşıt kaydedilmiştir.

Öncelikle 1 mM 4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzu içeren elektrolit çözöltülerinde geniş bir potansiyel aralığında tarama yapılarak 4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzunun indirgenme potansiyeli belirlenmiştir. Uygun potansiyel aralıkları belirlendikten sonra farklı tarama hızlarında taramaya devam edilerek elektrot yüzeylerinin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir (Çizelge 1.b).

Modifiye edilen filmlerin redoks moleküllerine karşıt blokasyon davranışı, 1 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve 1 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ içeren çözöltileri kullanılarak araştırılmıştır.

Sitrat-kaplı altın nanopartiküllerin sentezi ve benzilamin modifiye Si (100) yüzeyleri ile etkileşimi (Synthesis of Citrate-capped gold nanoparticles and their immobilization on covalently modified benzylamine Si (100) surfaces)

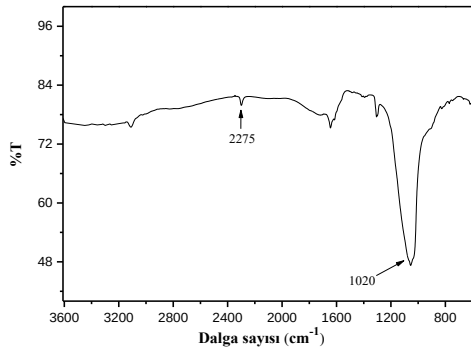
Sitrat kaplı altın nanopartiküllerin sentezi literatürde verilen prosedüre göre gerçekleştirilmiştir [16]. Özetle altın nanopartikül çözöltisinin hazırlanması için, bir litrelik cam balona 500 mL' lik 1 mM HAuCl_4 ' ün saf sudaki çözöltisi alınır ve ısıtılarak kaynayınca kadar karıştırılır. Bu çözölti üzerine 50 mL' lik 38,8 mM sodyumsitratın ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) saf su içerisindeki çözöltisi hızlı bir şekilde ilave edilir ve kaynar halde 10 dk karıştırmaya devam edilir. Daha sonra ısıtıcıdan ılınarak ısıtılmaksızın 15 dk süreyle karıştırılır. Sarı renkten açık kırmızı renge dönüşen sonuç çözölti, oda sıcaklığında küçük porlu süzgeç kağıdı ($0,22\ \mu\text{m}$) ile süzöldükten sonra kullanıma hazır halde karanlıkta muhafaza edilir. Sitrat kaplı altın nanopartiküllerin karakterizasyonu için UV spektroskopisinden faydalanılmıştır. UV analizlerinde, sitrat kaplı altın nanopartikül çözöltisinin 520 nm de absorpsiyon verdiği gözlenmiştir.

Benzilamin molekülü ile modifiye edilmiş p-tipi Si (100) elektrotlar, sentezlenen sitrat-kaplı altın nanopartikül içeren çözöltiye daldırılarak kararlı sitrat-kaplı altın nanopartiküllü filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 1.c).

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzunun karakterizasyonu (Characterization of the 4-(Aminomethyl)benzene diazonium tetrafluoroborate salt)

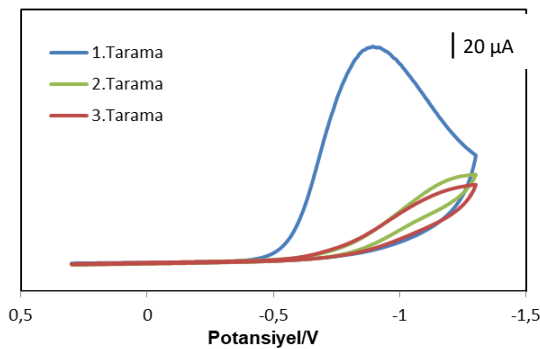
4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzunun karakterizasyonu için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. 4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzu için FTIR spektrumu şekil 1' de görölmektedir. Yaklaşık $2275\ \text{cm}^{-1}$ ' de $-\text{N}\equiv\text{N}$ gerilme moduna karşıtık gelen pikin varlığı benzilamin için diazonyum tuzunun oluşumunu göstermektedir [17]. Ayrıca yaklaşık $1020\ \text{cm}^{-1}$ ' deki şiddetli band karakteristik BF_4^- anyonunu göstermektedir.



Şekil 1. 4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzu için FTIR spektrumu (FTIR spectrum for 4-(aminomethyl) benzenediazonium tetrafluoroborate salt)

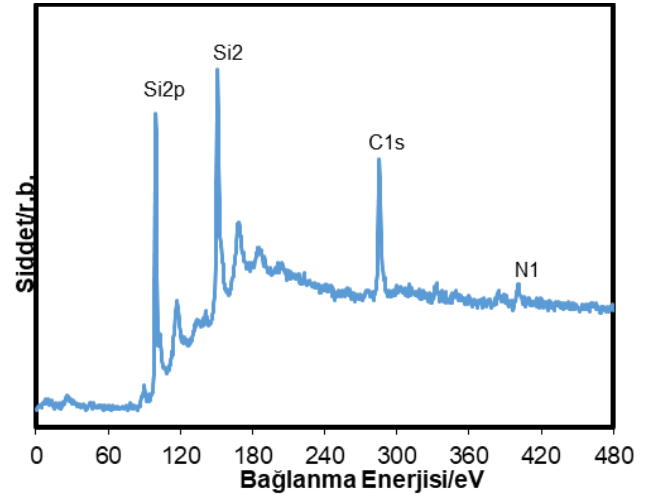
Si (100) yüzeylerinin kovalent bir şekilde benzilamin ile modifikasyonu ve karakterizasyonu
(Characterization and modification of Si (100) surfaces that covalently modified by benzylamine films)

Diazonyum tuzları ile katı yüzeylerin kovalent modifikasyonu, onların karakteristik redoks davranışları sayesinde dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılarak gerçekleştirilebilir. 1,0 mM 4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzunun 0,1 M TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde Si (100) elektrotta +0,3 ve -1,3 V potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramı şekil 2’ de görülmektedir. İlk taramada SCE referans elektrotu karşın yaklaşık -0,87 V’ da diazonyum tuzunun indirgenmesine karşılık gelen geniş ve dönüşümsüz bir katodik pik belirlendi. Arildiazonyum tuzlarının indirgenmesine karşılık gelen bu pikin şiddeti devam eden taramalarda hızla azalmaktadır. Pik akımının azalması, benzilamin radikallerinin Si yüzeyine bağlanarak elektron transferini engelleyen bir yüzey filmi oluşturmasıyla açıklanabilir.



Şekil 2. 1,0 mM 4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzu içeren 0,1 M TBABF₄+CH₃CN çözeltisinde 0.2 V.s⁻¹ tarama hızında Si (100) elektrotta kaydedilen voltamogram (Voltamogram recorded at Si (100) electrode at 0.2 V.s⁻¹ scanning rate in 0.1 M TBABF₄ + CH₃CN solution containing 1.0 mM 4- (Aminomethyl) benzenediazonium tetrafluoroborate salt)

4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzu için voltametrik tarama yapılarak Si (100) elektrotların modifikasyonu gerçekleştirildikten sonra, bu yüzeylerin karakterizasyonu, XPS spektroskopisi ile araştırıldı. Şekil 3, benzilamin modifiye Si (100) yüzeyleri için kaydedilen XPS spektrumlarını göstermektedir. Spektruma yaklaşık (98,4), (149,6), (284) ve (400,0) eV’ da görülen Si2p, Si2s, C1s ve N1s pikleri açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca spektrumların Si2p bölgesinde SiO₂’den kaynaklanan (103,0) ve (154,0) eV’ daki piklerin gözlenmemesi yüzeyde oksit filminin olmadığını göstermektedir. Bu XPS sonuçlarına göre silisyum elektrot yüzeylerinin, amin sonlu benzilamin molekülü ile kaplandığı söylenebilir.

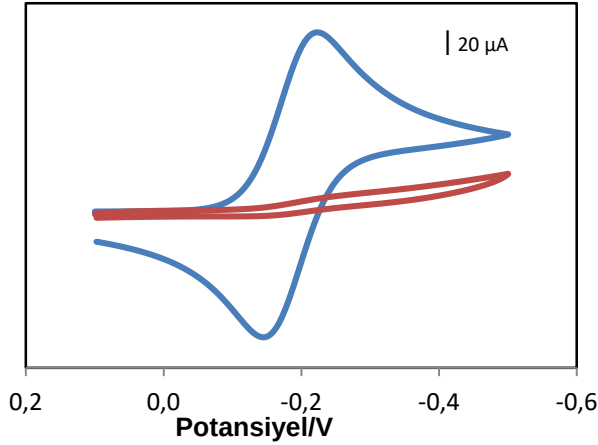


Şekil 3. Benzilamin modifiye Si (100) yüzeyleri için kaydedilen XPS spektrumu (XPS spectrum recorded for benzylamine-modified Si (100) surfaces)

Elektroaktif redoks problemlerinin varlığında Benzilamin modifiye filmlerin bariyer etkisi
(Barrier effect of benzylamine modified films in the presence of electroactive redox probes)

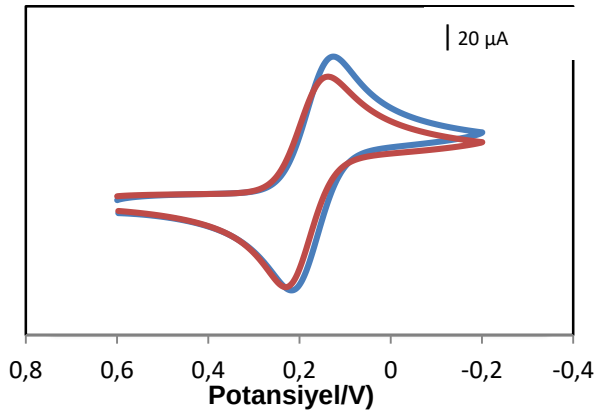
İnce filmler ile kaplı elektrotlarda elektroaktif türlerin dönüşümlü voltamogramının incelenmesi, filmlerin varlığını ve onların blokasyon davranışını incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Benzilamin modifiye Si (100) elektrotların elektron transfer blokasyon analizi, sıklıkla araştırılan negatif yüklü Fe(CN)₆³⁻ ve pozitif yüklü Ru(NH₃)₆³⁺ gibi iki farklı elektroaktif redoks türünün varlığında sulu ortamlarda araştırılmıştır.

Şekil 4’ de boş ve benzilamin ile modifiye edilen Si (100) elektrotlar için 1,0 mM Ru(NH₃)₆³⁺ içeren sulu çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları gösterilmektedir. Redoks sistemi boş Si (100) elektrotta, yaklaşık -0.22 V’ da dönüşümlü bir redoks davranışı sergiler. Ancak aynı şartlar altında benzilamin ile modifiye Si (100) yüzeyi redoks sisteminin oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonu için önemli bir bloke davranışı ortaya çıkarmaktadır. Buda yüzeye modifiye edilmiş amin sonlu benzilamin filminin sulu ortamda protonlanması sonucu, pozitif yüklü redoks türlerin elektrot yüzeyleri ile elektron transferini engellediğini göstermektedir.



Şekil 4. Boş (—) ve benzilamin (—) modifiye Si (100) elektrot için 1,0 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, 0,10 M KCl içeren sulu çözeltide, 200 mV.s^{-1} tarama hızında kaydedilen voltamogramlar (Voltamograms recorded at a scanning rate of 200 mV.s^{-1} in an aqueous solution containing 1.0 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, 0.10 M KCl for the empty (—) and benzylamine (—) modified Si (100) electrodes)

Diğer taraftan negatif yüklü $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ redoks sistemi için benzilamin modifiye GC elektrotlar için herhangi bir bloke etkisi gözlenmedi (Şekil 5). Hatta boş GC elektrot ile karşılaştırıldığında film modifiye yüzeylerde elde edilen pik akımlarının neredeyse aynı olduğu gözlemlendi.



Şekil 5. Boş (—) ve benzilamin (—) modifiye Si (100) elektrot için 1,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 0,10 M KCl içeren sulu çözeltide, 200 mV.s^{-1} tarama hızında kaydedilen voltamogramlar (Voltamograms recorded at a scanning rate of 200 mV.s^{-1} in an aqueous solution containing 1.0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 0.10 M KCl for the modified Si (100) electrode for empty (—) and benzylamine (—)

Benzilamin ile kaplı elektrotların farklı redoks sistemi varlığında sergiledikleri farklı bloke etme davranışları

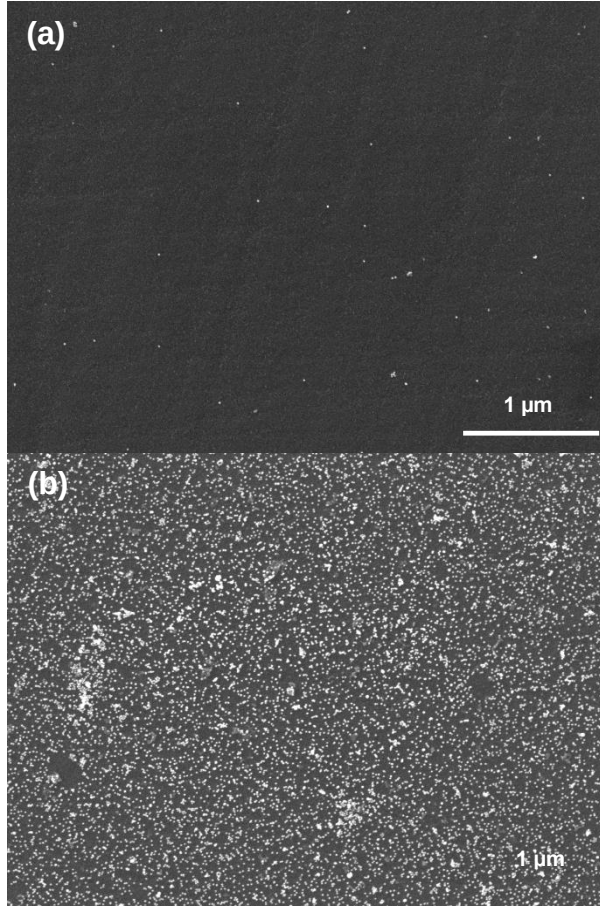
modifiye yüzey ve elektroaktif türler arasındaki elektrostatik etkileşimlerle açıklanabilir. Si (100) elektrot yüzeyinin modifikasyon şartlarından amin sonlu benzilamin yüzey filmlerinin protonasyonu meydana gelmektedir. Bu nedenle oluşan sonuç yüzey filmleri pozitif yüklüdür. Pozitif yüklü bu filmler $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ gibi negatif yüklü bir türün Si elektrot yüzeyine ulaşmasını engellemeyecek, hatta güçlü elektrostatik etki ile onun yüzeye ulaşmasını sağlayacaktır. Bu nedenle $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ün modifiye elektrot için voltametrik cevapları boş elektrotta belirlenen voltamogramlara benzemektedir [18].

Sitrat-kaplı altın nanopartiküllerin, benzilamin ile kovalent bir şekilde modifiye Si (100) yüzeylerine immobilizasyonu ve karakterizasyonu (Immobilization and characterization of citrate-capped gold nanoparticles on covalently modified benzylamine Si (100) surfaces)

Modifiye benzilamin ince filmlerinin Si (100) elektrotlar üzerindeki morfolojisini belirleyebilmek için taramalı elektron mikroskopundan (SEM) faydalandı.

Sitrat kaplı altın nanopartiküllerin Si (100) gibi elektrot yüzeyleri üzerindeki protonlanmış olan amin sonlu filmlere ilgisi olduğu ve yüzeyde elektrostatik etkileşimler sonucu N-Au bağı oluşturması ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır [19,20]. Bu çalışmalar ışığında öncelikle benzilamin ile Si (100) yüzeylerinin farklı voltametrik tarama yapılarak kaplandıktan sonra, filmlerin karakterizasyonu için modifiye elektrotlar sırasıyla su, asetonitril ve aseton içerisinde ultrasonik banyoda yıkandı ve azot atmosferinde kurutuldu. Daha sonra hem boş Si (100) hem de 20 voltametrik tarama ile benzilamin modifiye Si (100) elektrotlar bir saat süre ile negatif yüklü olan sitrat kaplı altın nanopartiküllerden oluşan çözeltiye daldırıldı. Bu işlemin amacı modifiye Si (100) üzerinde protonlanmış pozitif yüklü amin ile negatif yüklü sitrat kaplı altın nanopartiküller arasında elektrostatik etkileşme sonucu S-Au bağına benzer N-Au bağının oluşmasıdır. Bunun sonucunda da yüzeydeki filmin altın nanopartikül sonlu olması nedeni ile film bölgesinin SEM deki görüntüsü alınarak Si (100) yüzeyindeki filmin morfolojik oluşumu hakkında bilgi almaktır.

Şekil 6' da boş temiz Si (100) elektrotunun sitrat kaplı altın nanopartikül içeren çözeltiye 1 saat süreyle daldırılması sonucu ve benzilamin modifiye Si(100) elektrotun bir saatlik sitrat kaplı altın nanopartikül içeren çözeltiye daldırılması sonucu SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntülerden boş Si (100)' de altın nanopartikül gözlenmezken benzilamin modifiye Si (100) elektrotlar üzerinde altın nanopartiküller görülmektedir. Bu durum da Si (100) yüzeylerinin benzilamin filmleriyle istenilen modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 6. Si (100) elektrotlar üzerinde, bir saat süre ile sitrat kaplı altın nanopartikül çözeltisinde bekletilmesi sonucu, **(a)** Boş Si (100) ve Si (100) elektrotlar üzerinde 20 voltametrik tarama ile modifiye edilmiş, **(b)** benzilamin filmleri için alınan SEM görüntüleri (Resulting from sitting on Si (100) electrodes for one hour in a solution of citrate-coated gold nanoparticle, **(a)** Empty Si (100) and Si (100) modified by 20 voltammetric scanning on electrodes, **(b)** SEM images taken for benzylamine films

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada öncelikle 4-aminobenzilamin çıkış molekülü ile 4-(Aminometil)benzendiazonyum tetrafloroborat tuzu sentezlenmiştir. Daha sonra diazonyum modifikasyon metodu kullanılarak amin sonlu olan benzilamin molekülü ile Si (100) yüzeylerinin kovalent modifikasyonu ile Si yüzeylerinde amin sonlu kararlı filmler elde edilmiştir. Son aşamada ise benzilamin filmleri ile kovalent bir şekilde modifiye yüzeyleri, sentezlediğimiz altın nanopartikülle etkileştirilerek kararlı altın nanopartiküllü filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Si yüzeylerine modifiye edilmiş benzilamin filmlerinin varlığı ve bloke etme davranışlarını incelemek için, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ gibi negatif yüklü ve $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ pozitif yüklü redoks problemleri varlığında sulu ortamda dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Modifiye filmlerinde, amin grubunun sulu ortamda protonlanması sonucu pozitif yüklü $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

için önemli bir bloke davranışı sergilerken negatif yüklü $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ için öyle bir davranışın olmadığı belirlenmiştir. Diğer taraftan elektrot yüzeylerine kovalent bir şekilde bağlanmış benzilamin filmleri üzerinde altın nanopartikül filmlerinin oluşumu SEM ile karakterize edilmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir. Proje Numarası: 116Z085.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Katz, E., Willner, I., Wang, J., "Electroanalytical and Bioelectroanalytical Systems Based on Metal and Semiconductor Nanoparticles", *Electroanal*, 16: 19-26, (2004).
- [2] Dobrzanski, L.A., Pawlyta, M., Krzton, A., Lizzka, B., Labizz, K., "Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes Decorated with Platinum Nanoparticles", *J. Achiev. Mater. and Manuf. Eng.*, 39: 2, (2010).
- [3] Honciuc, A., Jaiswal, A., Gong, A., Ashworth, K., Spangler, C.W., Peterson, R., Dalton, L., Metzger, R.M., "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, (2005).
- [4] Metzger, R.M., Chen, B., Hoipfner, 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, (1997).
- [5] 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., "Molecularly Inherent Voltage-Controlled Conductance Switching", *Nature Materials*, 4: 167-172, (2005).
- [6] Collier, C.P., Jeppesen, J.O., Luo, Y., Perkins, J., Wong, E.W., Heath, J.R., Stoddart, J.F., "Molecular-Based Electronically Switchable Tunnel Junction Devices", *J. Am. Chem. Soc.*, 123: 12632-12641, (2001).
- [7] 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., "Molecular Engineering and Measurements to Test Hypothesized Mechanisms in Single Molecule Conductance Switching", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 1959-1967, (2006).
- [8] Bernard, M.C., Chausse, A., Cabert-Deliry, E., Chemimi, M.M., Pinson, J., Podvorica, F., Vautrin-U, C., "Organic Layers Bonded to Industrial, Coinage, and Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts", *Chem. Mater*, 15: 3450-3462, (2003).
- [9] Delamarche, E., Michel, B., Kong, H., Gerber, C., "Thermal Stability of Self- Assembled Monolayers", *Langmuir*, 10: 4103-4108, (1994).

- [10] Yourdshahyan, Y. and Rappe, A. M., "Structure and Energetics of Alkanethiol Adsorption on The Au (111) Surface", *J. Chem. Phys.*, 117: 825-833, (2002).
- [11] Obeng, Y.S., Bard, A.J., "Langmuir Films of C60 at the Air-Water Interface", *J. Am. Chem. Soc.*, 113: 6279-6280, (1991).
- [12] Graves-Abe, T., Bao, Z., Sturm, J.C., "Self-Aligned, Insulating-Layer Structure for Integrated Fabrication of Organic Self-Assembled Multilayer Electronic Devices", *Nano Letters*, 4(12): 2489-2492, (2004).
- [13] 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., "160-Kilobit Molecular Electronic Memory Patterned at 10" Bits Per Square Centimeter", *Nature*, 445: 414-417, (2007).
- [14] Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J., Saveant, J.M., "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, (1992).
- [15] Dunker, M. F. W., Starkey, E. B., Jenkins, G. L., "The Preparation of Some Organic Mercurials from Diazonium Borofluorides", *J. Am. Chem. Soc.*, 58: 2308-2309, (1936).
- [16] Graber, K.C., Freman, R.G., Hommer, M.B., Natan, M.C., "Preparation and Characterisation of Au Colloid Monolayers", *Anal. Chem.*, 69(4): 735-743, (1995).
- [17] Swalen, J.D., Rabolt, J.F., "In Fourier Transform Infrared Spectroscopy" *Academic Press, New York*, 4: (1997).
- [18] Saby, C., Ortiz, B., Champagne, G.Y., Belanger, D., "Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups", *Langmuir*, 13: 6805-6813, (1997).
- [19] Kim, K., Lee, I., "Chemical Lithography by Ag-Nanoparticle-Mediated Photoreduction of Aromatic Nitro Monolayers on Au", *Langmuir*, 20: 7351-7354, (2004).
- [20] Mendes, P. M., Jacke, S., Critchley, K., Plaza, J., Chen, Y., Nikitin, K., Palmer, R. E., Preece, J. A., Evans, S. D., Fitzmaurice, D., "Gold Nanoparticle Patterning of Silicon Wafers using Chemical e-Beam Lithography", *Langmuir*, 20: 3766-3768, (2004).