



# Sol-jel Kaplama Çözeltisi Bileşiminin Hidrojen Peroksit Yanıtlarına Etkisi

## *Effect of the Composition of Sol-gel Coating Solution on Responses of Hydrogen Peroxide*

Nizamettin Demirkıran<sup>1\*</sup>, Ergun Ekinci<sup>2</sup>

<sup>1</sup>İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya

<sup>2</sup>İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Malatya

### Özet

Sol-jel prosesi diğer film yapım metotlarına göre düşük sıcaklıkta işlenmesi, büyük yüzeylerin kolayca kaplanması, film veya kaplamanın yüzeye iyi yapışabilmesi, homojen oksit film oluşması, filmin bileşim ve gözenekliliğinin ayarlanabilmesi gibi birçok avantaja sahip olduğu için yaygın olarak kullanılan bir metottur. Sol-jel kalın filmler elektro-aktif türün difüzyonunu engelleyebileceği için sensör uygulamaları için uygun değildir. Homojen ve ince filmler alkolle seyreltilmiş sollar kullanılarak hazırlanabilir. Daha gözenekli bir yapıya sahip olan ince filmlerden analitin difüzyonu daha hızlıdır ve böylece sensörün cevap süresi daha kısa olur. Film gözenekliliği sol-jel kaplama çözeltilerinin bileşiminin değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Bu çalışmada, GLYMO ve TEOS kullanılarak hazırlanan sol-jel kaplama çözeltisinin bileşiminin hidrojen peroksit sensörün yanıtlarına etkisi incelenmiştir. Çözelti bileşiminin hidrojen peroksit sensörün yanıtları üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Sol-jel, Elektrot modifikasyonu, Seçimli geçirgen membran, Hidrojen peroksit

### Abstract

The sol-gel process is an extensively used method to prepare the various coating and films because it has a many advantages according to other film formation methods, such as low temperature processing, easy coating of large surfaces, good adhesion ability to surface of film or coating, homogeneous oxide film formation, and adjustment of film composition and porosity. Sol-gel thick films are not appropriate for the sensor applications because they may block the diffusion of electro-active analyte through the film. Homogeneous and thin films can be prepared using sols diluted with alcohol. The diffusion of analyte through thin films, which have more porous structure, is faster and therefore, the response time of sensor is shorter. The film porosity can be adjusted by changing the composition of sol-gel coating solution. In this study, effect of the composition of sol-gel coating solution prepared using GLYMO and TEOS on responses of hydrogen peroxide sensor has been investigated. It was determined that the composition of solution had an important effect on the responses of hydrogen peroxide sensor

**Keywords:** Sol-gel, Electrode modification, Perm selective membrane, Hydrogen peroxide

### 1. Giriş

Elektroanalizde elektron transfer kinetiği ve mekanizmasının incelenmesi ve termodinamik parametrelerin belirlenmesinde altın, platin ve karbon elektrotlar çalışma elektrodu olarak çok sık kullanılmaktadır. İletkenliklerinin yüksek ve inert oluşları en önemli avantajları olup bulundukları ortamda yüzeylerinde meydana gelen adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyonlarla kirlenmelerinden dolayı pasifleşmeleri ise dezavantajlarıdır. Bu olaylar sonucunda elektrotlardan beklenen sonuç elde edilemez (Diamond 1998, Wang 2000, Bard ve Faulkner 2001). Bu tip elektrotlar çıplak olarak kullanıldıkları zaman benzer redoks karakterine sahip türleri

ayırma kabiliyetleri zayıflar ve meydana gelen redoks reaksiyonlarında genellikle yavaş elektron transferi olur. Böylesi elektrokimyasal reaksiyonlara gerekenden daha yüksek potansiyel uygulanarak yeterli elektron transfer hızına ulaşılabilir. Bu sorunlardan dolayı ilk olarak 1970'li yıllarda kimyasal modifiye elektrot kavramı ortaya atılmış ve katı elektrot yüzeylerine ince tabakalar uygulanarak elektrokimyasal reaksiyonların daha iyi kontrol edilebilir olması amaçlanmıştır.

Elektrokimyasal olaylarda modifiye elektrotların kullanılması ile bazı avantajlar sağlanabilir.

Bunları şu şekilde sıralamak mümkündür: Elektrot yüzeylerinin kirlenmesi önlenerek elektron transfer reaksiyonları hızlandırılabilir; interferanslar en aza indirilerek veya ortadan kaldırılarak hedef analite karşı seçici

\*Sorumlu yazarın e-mail adresi: [nizamettin.demirkiran@inonu.edu.tr](mailto:nizamettin.demirkiran@inonu.edu.tr)

tanıma sağlanabilir; elektrodun kararlılığı arttırılarak ilgilenilen analit için tekrarlanabilir sonuçlar alınabilir; biyokataliz gerçekleştirilebilir. Bütün bu uygulamalarda esas olarak elektrodun seçiciliğinin, duyarlılığının ve kararlılığının artırılması amaçlanır (Wang 1991, Lyons 1996, Wang 2000).

Elektrot modifikasyonunda modifiye edici ajanın elektrot yüzeyine adsorpsiyonu veya kovalent bağlanması en genel uygulanan metotlardır. Birçok modifiye edici madde içerisinde son yıllarda özellikle çeşitli polimerlerin elektrot yüzeylerine uygulanmasıyla değişik amaçlar için polimer modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Polimer filmlerin neredeyse vazgeçilmez modifiye ediciler olmasına karşın son 20 yıllık süre içerisinde özellikle silisyum alkoksitlerden sol-jel prosesiyle hazırlanan ince film ve kaplamalar da elektrot modifikasyonunda çokça kullanılmaktadır. İlk olarak 1990'lı yılların başlarında ortaya çıkan silika modifiye elektrotlar ilerleyen yıllarda daha fazla ilgi çekmiş ve bu filmlere enzim tutuklanarak biyosensör geliştirilmesinde de kullanılmasıyla birlikte bu alandaki çalışmalar büyük bir hız kazanmıştır.

Sol-jel metodu ile katı filmler oluşturmak amacıyla sıvı çözeltilerin kullanılması ve böylece çeşitli kimyasal bileşimlere sahip kaplama çözeltilerinin hazırlanmasına imkân tanınması, değişik geometrilere sahip maddelerin kolaylıkla kaplanabilmesi gibi avantajlarından dolayı bu prosesin önemli uygulama alanlarından birisi ince film ve kaplama yapımı olmuştur (Mackenzie ve Beschler 2000). Sol-jel prosesiyle hazırlanan film ve kaplamalar bu prosesin ilk ticari uygulamalarını oluşturur. Önce optik kaplamalar şeklinde uygulanan filmler daha sonra elektronik ve korozyon önleyici kaplamalar ve poröz filmler şeklinde çeşitli alanlara uygulanmıştır (Brinker ve Scherer 1989).

Sol-jel filmlerle kaplama yapılmasıyla malzemelerin aşınmaya, çizilmeye ve korozyona karşı dirençli olmaları, kaplanacak maddelerin optik özelliklerinin değiştirilmesi, yüzeye hidrofobik özellik kazandırılması, elektriksel yalıtkanlığın sağlanması, termal kararlılık ve anti bakteriyel özellik kazandırılması gibi amaçların yanı sıra son zamanlarda sensör geliştirilmesi amacıyla da bu filmler kullanılmaktadır (Brinker ve Scherer 1989, Guglielmi 1997, Collinson 2002, Chou vd. 2003, Sayılkan vd. 2003, Uyanık vd. 2006, Tatar vd. 2007).

Elektroanalitik amaçlı sol-jel modifiye elektrotların hazırlanmasında silika sol çözeltisinin doğrudan elektrot yüzeyinde filmi oluşturulabilir ya da farklı iletkenlik sağlayıcı türleri de içeren sol çözeltilerinin kullanılmasıyla modifiye elektrotlar hazırlanabilir. Sol çözeltisine polimerler (iletken, redoks, iyon değişim polimerleri),

karbon toz, altın partikülleri, değişik mediyatörler ve enzimlerin ilavesiyle farklı uygulamalar için birçok modifiye elektrot hazırlamak mümkündür. Elektroanalitik olarak sol-jel filmler elektrokataliz ve önderiştirme çalışmalarında, iyon değişim ve permselektif kaplamalar şeklinde, biyosensör uygulamalarında kullanılmaktadır (Walcarius 2001, Walcarius vd. 2005).

Organik-inorganik hibrit sol-jel filmlerin hazırlanmasına en uygun çıkış maddeleri organoalkoksisilanlardır. Bunlar, yapılarına organik moleküllerin bağlanmasıyla modifiye edilmiş silisyum bileşikler olup genel formülleri  $R'_nSi(OR)_{4-n}$  şeklinde gösterilebilir. Burada  $R'$  bir organik grup olup fonksiyonel veya nonfonksiyonel olabilir.  $R'$  nonfonksiyonel bir grup olduğunda metil, etil, propil gibi bir alkil grubudur. Bu durumda organik grup ağı modifiye edici olarak görev yapar.  $R'$  grubu Si atomuna Si-C bağı ile bağlıdır ve hidroliz olmaz.  $R'$  grubunda aynı zamanda vinil, metakril, epoksi, glisidioksi, amino gibi fonksiyonel gruplarda bulunuyorsa bunlar ağ oluşturu olarak davranırlar. Bu tip çıkış maddeleri daha çok organofonksiyonel alkoksisilanlar olarak ifade edilirler ve genel olarak  $F-(CH_2)_n-Si(OR)_3$  şeklinde gösterilirler. Ormosil (organically modified silanes) olarak bilinen bu çıkış maddelerinin kullanılmasıyla hem inorganik bir ağ oluşur hem de polimerleşen organik yapılar yardımıyla organik bir ağ elde edilir (Brinker ve Scherer 1989, Wen ve Wilkes 1996, Haryadi 2005, Tripathi vd. 2006, Dash vd. 2008). Hibrit organik-inorganik silika malzemeler genellikle tetraalkoksisilanlarla bir veya daha fazla organoalkoksisilanın birlikte hidroliz ve kondenzasyonu ile hazırlanırlar. Burada siloksan (alkoksisilan) çıkış maddesi oluşacak yapının iskeletini oluşturma fonksiyonunu sağlarken, organofonksiyonel silanlar hem bu yapının oluşmasına katkıda bulunurlar hem de yapılarındaki organik fonksiyonel grupların oluşan ağa katılmasını sağlarlar (Haryadi 2005).

Sol-jel çalışmalarında çokça kullanılan bir çıkış maddesi olan TEOS'un hidroliz ve kondenzasyonu sonucunda saf silika inorganik bir ağ oluşur. TEOS tetrafonksiyonel bir silan bileşiği olup dört grubundan birbirine bağlanmış bir yapı oluşturur. Bu yapıda oluşan boşluklar gözenekliliği sağlar. Silika ağ lineer veya düzenli olarak dallanmış inorganik polimer yapıları oluşturur ve dallanmalar jelleşmeyi sağlar. GLYMO ise bir organofonksiyonel trialkoksi silan bileşiğidir. Yapısında bulunan organik grup uzundur ve bu grup organik polimerizasyon gerçekleştirebilir, çapraz bağlı bir yapı oluşturabilir. Sol-jel film hazırlanmasında, GLYMO tetrafonksiyonel alkoksi silanlarla (TEOS, TMOS gibi) birlikte kullanılan bir organofonksiyonel trialkoksi silan çıkış maddesidir. Yapısındaki silisyumdan dolayı bir taraftan  $SiO_2$  kay-

nağı olarak görev yaparak inorganik ağın oluşumuna katkıda bulunurken diğer taraftan yapısındaki organik fonksiyonel gruptaki epoksi halkasının açılmasıyla organik polimerleşmeye uğrar ve böylece organik-inorganik fazlar arasında kovalent bağlı hibrid bir ağ yapı oluşturur (Macan vd. 2004). Diğer organofonksiyonel trialkoksi silan monomerleri gibi GLYMO, kaplama ve film yapımında bağlayıcı ajan olarak kullanılır (Matejka vd. 2000). Epoksi grubu sayesinde uygulandığı yüzeye filmin yapışma özelliğini iyileştirir ve böylece GLYMO içeren filmler daha iyi bir mekanik kararlılık sergiler. Ayrıca, filme gözeneklilik kazandırır ve filmde kırılmaları/çatlamları önlemede yardımcı olur (Tripathi vd. 2006, Dash vd. 2008). GLYMO' nun bu özelliklerinin yanı sıra epoksi grubu biyo-moleküllerin amin grubuyla reaksiyon verebilir. Dolayısıyla enzim tutuklanmasında, enzimin sol-jel matrikse kovalent olarak bağlanmasını sağlayarak immobilizasyon işleminde kullanılabilir (Wu vd. 1999, Paulikaite vd. 2006). Mekanik performansı daha iyi olan filmler hidrolizlenmeyen organik gruplar içeren çıkış maddeleri kullanılarak oluşturulabilir (Dash vd. 2008).

Sol-jel metodu ile modifiye elektrot hazırlanmasında gerek çözeltinin hazırlanması gerekse filmin oluşturulması aşamasında dikkate alınması gereken bazı faktörler söz konusudur. Film oluşumu çözelti pH'sı, H<sub>2</sub>O/Si oranı, çözeltinin yaşlandırılması (aging), kullanılan çıkış maddesi, filmin kurutma sıcaklığı ve kurutma süresinden bir hayli etkilenmektedir. Bunların yanı sıra oluşturulacak filmin kimyasal bileşimi de oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, farklı silan bileşiklerinden sol-jel yöntemi ile hazırlanan platin modifiye elektrotlarla hidrojen peroksit tayininde sensör yanıtları üzerine kaplama çözeltisi bileşiminin etkisi incelenmiştir.

## 2. Gereç ve Yöntem

Sol-jel kaplama çözeltilerinin hazırlanmasında 3-glisidoksi propiltrimetoksi silan-GLYMO (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Si, %98, Aldrich), tetraetoksi silan-TEOS (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si, %98, Aldrich), 2-butoksi etanol (BuOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, Aldrich), hidroklorik asit (HCl, %37, Riedel-de-Haen) ve saf su; elektrokimyasal deneylerde hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, %40, Carlo Erba), askorbik asit (Carlo Erba) ve okzalik asit (Carlo Erba); elektrolit çözeltisinin hazırlanmasında ise potasyum klorür (Carlo Erba) kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneyler BAS 100W (Bionalytical Systems, Inc.) elektrokimyasal analizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde referans elektrot olarak 3 M KCl içindeki Ag/AgCl elektrot (BAS, MF-2063), çalışma elektrodu olarak sol-jel filmlerle modifiye edilmiş Pt (BAS, MF-2013, 1.98 mm<sup>2</sup>)

elektrot ve yardımcı elektrot olarak da spiral disk şeklindeki platin elektrot kullanılmıştır.

Sol-jel kaplama çözeltisi bileşiminin hidrojen peroksit yanıtlarına olan etkisini görmek için değişik bileşimlere sahip kaplama çözeltileri, 50 mL' lik ağız kapatılmış cam beherlerde manyetik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin tümünde GLYMO miktarı 1 mL olarak, TEOS miktarı ise değişik oranlarda alınmış ve hazırlanan çözeltiler alkol ile farklı oranlarda seyreltilmiştir. Kaplama çözeltilerinin hazırlanması şu şekilde yapılmıştır: Öncelikle 1 mL GLYMO behere konulmuş ve 5 dakika karıştırıldıktan sonra kullanılacak miktarda TEOS reaksiyon kabına ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 10 dakika karıştırıldıktan sonra gerekli miktarda derişik HCl karışıma eklenmiştir. 10 dakika da bu şekilde karıştırıldıktan sonra belirli miktarda saf su damla damla ilave edilmiş ve berrak, homojen bir sol çözeltisi oluşuncaya kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen berrak çözeltiden 1 mL alınarak başka bir behere konulmuş ve bunun üzerine seyreltilecek oran kadar 2-butoksi etanol ilave edilerek bir süre daha karıştırılmış ve oluşan bu son çözelti kullanılarak elektrotlar kaplanmıştır. Hazırlanan kaplama çözeltisinden bir mikro pipet yardımıyla değişik film kalınlıkları elde etmek için belirli miktarlarda çözelti alınarak platin elektrot yüzeyine damlatılmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elektrokimyasal ölçümlerde, cam hücre içerisine elektrolit çözeltisinin 10 mL' si konulduktan sonra referans, yardımcı ve modifiye çalışma elektrodu bu elektrolit çözeltisine yerleştirilmiştir. Çalışılacak olan potansiyel uygulanarak zemin akımın kararlı hale (steady-state) ulaşması için beklenmiştir. Daha sonra ölçümü yapılacak olan türün belirli miktarı hücre içersine enjekte edilmiş ve bir sonraki enjeksiyon öncesinde akımın yine kararlı hale gelmesi için beklenmiştir. Böylece, ilgili akım-zaman grafikleri elde edilmiştir.

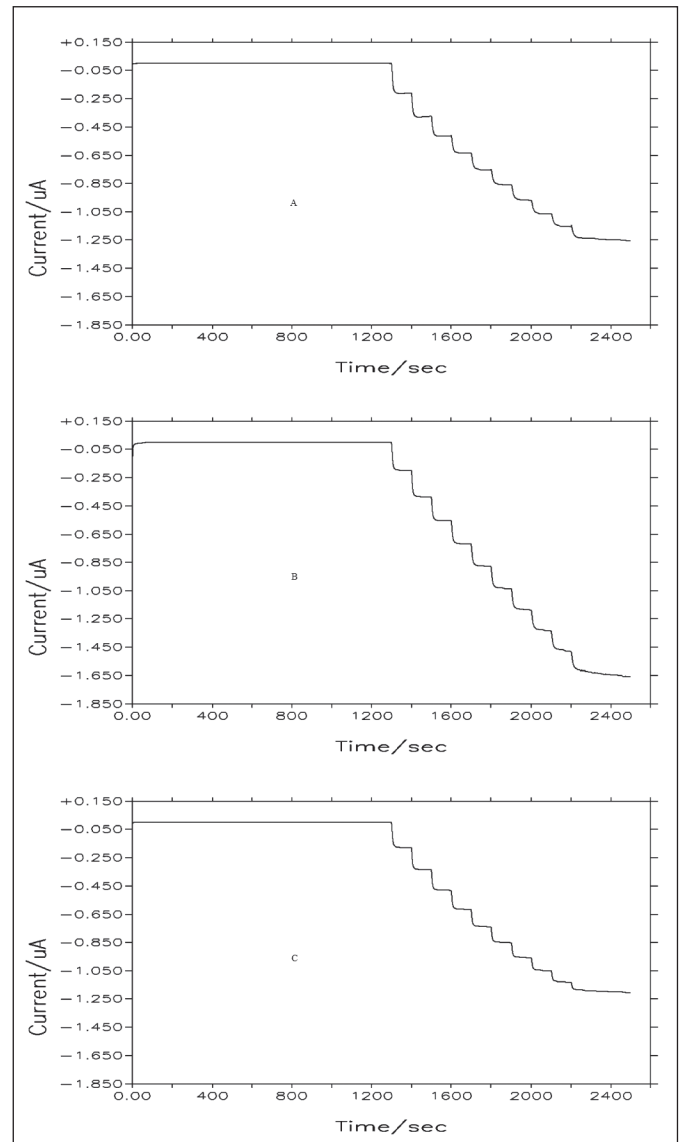
## 3. Sonuçlar

Sol-jel prosesinde kondenzasyon reaksiyonları sonucunda birbiri içine girmiş yoğun bir jel yapı meydana gelir. Kaplama çözeltisi bu haliyle kullanılırsa kalın filmler oluşur, film yüzeye iyi tutunamaz ve yüzeyden ayrılır (Sayılkan vd. 2003). Sol-jel ince filmler alkolle seyreltilmiş sol çözeltileri kullanılarak hazırlanırlar. Bu şekilde hem solün viskozitesi azalır ve daha seyreltik bir çözelti oluşur, hem homojen bir çözelti elde edilir ve hem de filmin yüzeye yapışması iyileştirilmiş olur (Gupta vd. 2005). Bunun yanı sıra çözelti hazırlanmasında kullanılan silan bileşiklerinin miktarı da oluşacak filmi yakından etkile-

mektedir. Bu, aynı zamanda çözeltinin seyreltilmesiyle ilgili bir durumdur. Kaplama çözeltisinde silan miktarının fazla olması, yani düşük seyreltmelerde, kalın filmler oluşur. Bu durumda yeterli gözenek elde edilemeyebilir ve örneğin, sensör uygulamalarında difüzyon zorlaşacağından yanıtlar küçülür veya hiç yanıt alınamayabilir. Kaplama çözeltisi seyreltik oldukça silan miktarı azalacağından daha ince, düzgün filmler oluşur (Li vd. 1997). Bu düşüncelerle, materyal ve yöntem bölümünde anlatıldığı şekilde hazırlanan kaplama çözeltilerinin bileşimi ve bu çözeltilerden hazırlanan modifiye platin elektrotlar kullanılarak, interferans türleri olan askorbik ve okzalik asit ile tayin edilmek istenen hidrojen peroksit karşı alınan yanıtlar Çizelge 1’de verilmiştir. Hidrojen peroksit elektrokimyasal olarak platin elektrot yüzeyinde 0.7 V’da (Ag/AgCl referans elektroda karşı) tayin edilebilir. Hidrojen peroksitin yükseltgenmesi esnasında ortamdaki askorbik asit ve okzalik asit gibi bazı elektroaktif türler de yükseltgenir ve hidrojen peroksitin sinyaline girişim etkisi yaparlar. Bundan dolayı, interferans türlerinin geçişinin engellendiği film kalınlığının belirlenmesi önemlidir. Çizelgede koyu renkle gösterilmiş olan değerler interferans türlerinin geçişinin engellendiği film kalınlıkları olarak belirlenmiştir. Bu çizelgede GT simgesi GLYMO-TEOS sistemini, GT1, GT2, GT3, GT4, GT5 ve GT6 ise kaplama amacıyla kullanılan çözeltileri ifade etmektedir. Çizelgede verilen sayısal değerlerden görüleceği gibi, elektrot yüzeyine damlatılan her bir kaplama çözeltisinin miktarı arttıkça o çözeltiden hazırlanan filmlerden alınan yanıtlar azalmaktadır. Belirli bir film kalınlığına ulaşıldığında interferans türlerine karşı yanıt alınmamakta, buna karşılık hidrojen peroksit yanıt alınmakta ancak elektrot yüzeyine damlatılan çözelti miktarı arttıkça hidrojen peroksit yanıtlarında bir azalma olduğu gözlenmektedir. Çizelge 1’de verilmiş olan GT2, GT4 ve GT6 kaplama çözeltilerinden hazırlanan elektrotlardan interferansların geçişinin engellendiği, hidrojen peroksit karşı ise yanıtların alındığı film kalınlıklarındaki modifiye platin elektrotlarla elde edilen amperometrik yanıt grafikleri Şekil 1’de verilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler 0.1 M KCl elektrolitinde 0.7 V potansiyelde yapılmıştır. Askorbik asit enjeksiyonları 500, 600 ve 700. saniyelerde, okzalik asit enjeksiyonları 900, 1000 ve 1100. saniyelerde yapıldıktan sonra 1300. saniyeden itibaren hidrojen peroksit enjeksiyonları yapılmıştır. Her bir enjeksiyonda ilgili türün 2 mM derişimdeki örneği kullanılmıştır. Çizelge 1 ve Şekil 1 incelendiği zaman hidrojen peroksit karşı en yüksek akım yanıtlarının GT4 kaplama çözeltisiyle hazırlanan elektrottan alınmış olduğu görülmektedir.

#### 4. Tartışma

Sol-jel film hazırlanmasında kullanılan çıkış maddelerindeki reaktif olmayan organik gruplar sol-jel reaksiyonlarına katılmazlar ve oluşan silika ağına içersine girerler. Organik ve inorganik kısımların ağı içersindeki etkileşimleri sonucunda mikroyapısal değişimler meydana gelebilir ve bu değişimler yapının esneklik, yoğunluk ve optik özelliklerini değiştirebilir. Bu etkileşimler yapının gözenekliliğinin değişmesine de sebep olabilir. Hidrolizlenmeyen organik gruplar içeren silanlarda bu gruplar oluşan jel ağı yapının içine girmeye ve orayı doldurmaya çalışırlar. Böylece hem daha sıkı bir yapı ortaya çıkmış olur hem de gözeneklerin açıkta kalan yüzeylerine yer-



**Şekil 1:** A=GT2, B=GT4 ve C=GT6 çözeltilerinden elde edilen filmlerle oluşturulan elektrotların hidrojen peroksit enjeksiyonlarına verdikleri amperometrik yanıtlar (10 mL 0.1 M KCl elektrolit çözeltisi ve 0.7 V potansiyelde, her biri 2 mM olmak üzere toplam 10 enjeksiyon yapılmıştır).

**Çizelge 1:** GLYMO + TEOS karışımlarından hazırlanan kaplama çözeltileri ile oluşturulan elektrotlardan elde edilen akım yanıtları (10 mL 0.1 M KCl elektrolit çözeltisi ve 0.7 V potansiyelde, askorbik asit ve okzalik asit için her biri 2mM derişimde 3'er enjeksiyon, hidrojen peroksit için her biri 2 mM derişimde 5 enjeksiyon yapılmıştır).

| GLYMO+TEOS miktarı, (mL+mL) | Seyreltme, (mL/mL) | Damlatılan kaplama çözeltisi, (μL) | Askorbik asit ve okzalik asit için toplam akım değışimi, (μA) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> için akım değışimi, (μA) |
|-----------------------------|--------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1 + 0.3                     | 1/2<br>GT1         | 1                                  | 0.024                                                         | 1.056                                                  |
|                             |                    | 2                                  | <b>0.000</b>                                                  | <b>0.653</b>                                           |
|                             |                    | 3                                  | 0.000                                                         | 0.582                                                  |
|                             |                    | 4                                  | 0.000                                                         | 0.342                                                  |
|                             | 1/3<br>GT2         | 1                                  | 0.087                                                         | 2.272                                                  |
|                             |                    | 2                                  | 0.038                                                         | 1.141                                                  |
|                             |                    | 3                                  | <b>0.000</b>                                                  | <b>0.752</b>                                           |
|                             |                    | 4                                  | 0.000                                                         | 0.634                                                  |
|                             |                    | 5                                  | 0.000                                                         | 0.533                                                  |
| 1 + 0.4                     | 1/2<br>GT3         | 1                                  | 0.029                                                         | 1.121                                                  |
|                             |                    | 2                                  | <b>0.000</b>                                                  | <b>0.826</b>                                           |
|                             |                    | 3                                  | 0.000                                                         | 0.634                                                  |
|                             |                    | 4                                  | 0.000                                                         | 0.435                                                  |
|                             | 1/3<br>GT4         | 2                                  | 0.112                                                         | 2.248                                                  |
|                             |                    | 3                                  | 0.044                                                         | 1.476                                                  |
|                             |                    | 4                                  | <b>0.000</b>                                                  | <b>0.876</b>                                           |
|                             |                    | 5                                  | 0.000                                                         | 0.634                                                  |
|                             |                    | 6                                  | 0.000                                                         | 0.631                                                  |
| 1 + 0.5                     | 1/2<br>GT5         | 1                                  | 0.078                                                         | 1.292                                                  |
|                             |                    | 2                                  | 0.029                                                         | 0.904                                                  |
|                             |                    | 3                                  | <b>0.000</b>                                                  | <b>0.574</b>                                           |
|                             |                    | 4                                  | 0.000                                                         | 0.303                                                  |
|                             |                    | 5                                  | 0.000                                                         | 0.244                                                  |
|                             | 1/3<br>GT6         | 2                                  | 0.083                                                         | 1.367                                                  |
|                             |                    | 3                                  | 0.082                                                         | 1.097                                                  |
|                             |                    | 4                                  | <b>0.000</b>                                                  | <b>0.735</b>                                           |
|                             |                    | 5                                  | 0.000                                                         | 0.533                                                  |
|                             |                    | 6                                  | 0.000                                                         | 0.488                                                  |

leşmek suretiyle mikro kanalları doldururlar. Sonuçta gözenek boyutunun değışmesine sebep olurlar. Bu durum, sensör yanıtlarında değışmelere sebep olabilir. GLYMO' nun glisidoksiopropil organik zinciri uzun olup silika ağdaki gözenekleri doldurmaya yetecek kadar esnektir. Eğer bu gruplar silika ağdaki boşluklara girerse kompakt bir yapı oluşabilir. Bununla birlikte bu gruptaki epoksi fonksiyonel grubu asidik ortamda açılarak bir diol oluşur ve bunların reaktif olmasından dolayı kondenzasyon reaksiyonlarına katılabilirler, böylece sistemin kondenzasyonunun tamamlanmasına yardımcı olabilirler.

Yukarıda da ifade edildiği gibi, çözelti hazırlanmasında kullanılan silan bileşiklerinin miktarı oluşacak filmi

yakından etkilemektedir. Kaplama çözeltisinde silan miktarının fazla olması, yani düşük seyreltmelerde, kalın filmler oluşabilir. Dolayısıyla Çizelge 1 incelendiğinde, 1/2 seyreltme oranlarında elektrot yüzeyine daha az miktarda kaplama çözeltisi damlatılmasıyla oluşan filmlerden interferanslar engellenmiş olduğu, 1/3 seyreltme oranlarında interferans türlerinin geçişini engellemek için ise biraz daha fazla miktarda kaplama çözeltisinin elektrot yüzeyine damlatılması gerektiği anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra, GLYMO+TEOS miktarındaki değışimlerde, çözelti içindeki TEOS miktarı 0.3 mL' den 0.4 mL' ye arttırıldığında yanıtların arttığı ve TEOS miktarı 0.5 mL olduğunda ise yanıtların tekrar azaldığı hem Çizelge 1' den hem de Şekil 1' den görülmektedir. Yukarıda ifade edilen

açıklamalar dikkate alındığı zaman bu durum anlaşılabilir. Oluşturulan filmlerde gözenekliliği esas olarak TEOS belirleyecektir. Dolayısıyla GLYMO+TEOS miktarı 1+0.3 mL iken, çözelti içerisinde GLYMO miktarı fazla olacaktır. Böylece gerek TEOS azlığı sebebiyle gözeneklilikteki azalma gerekse oluşan gözenekleri GLYMO'nun organik zincirinin daha fazla doldurması yanıtların düşük olmasına sebep olabilir. GLYMO+TEOS miktarı 1+0.4 mL olduğunda ise belirtilen bu etkiler çözelti içerisindeki TEOS miktarının artmasıyla azalabilir. Dolayısıyla GT1 ve GT2 karışımlarında oluşan filmlere nazaran GT3 ve GT4 filmlerden daha yüksek yanıtların alınması beklenbilir. GLYMO+TEOS oranı 1+0.5 mL olduğunda yanıtların tekrar azalmaya başlaması ise seyreltmeye rağmen kaplama çözeltisinin viskozitesinin yüksek olmasına bağlanabilir. Çünkü bu durumda GT5 ve GT6 kaplama çözeltilerinde silan miktarı diğer çözeltilerdekine göre daha fazla olmaktadır. Bu filmlerin 1/3' den daha yüksek oranlarda seyreltilmesi denenmiş, ancak oluşan çözeltiler elektrot yüzeyine damlatıldığında çözeltinin elektrot yüzeyinden kenarlara doğru taşıdığı gözlemlendiği için daha yüksek seyreltme oranlarında deneyler yapılmamıştır.

Sonuç olarak, elde edilen deneysel bulgulara göre sol-jel prosesiyle silan bileşiklerinden sensör amaçlı hazırlanan kaplama çözeltilerinin bileşimi oluşacak filmin gözenekliliğini belirleyeceği için sensör yanıtlarını önemli oranlarda etkileyebileceği söylenebilir.

## 5. Kaynaklar

- Bard, A.J., Faulkner, L.R.** 2001. Electrochemical methods, fundamentals and applications, Wiley, New York.
- Brinker, C.J., Scherer, G.W.** 1989. Sol-gel science, Academic Press, New York.
- Chou, T.P., Chandrasekaran, C., Cao, G.Z.** 2003. Sol-gel-derived hybrid coatings for corrosion protection. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 26:321-327.
- Collinson, M.M.** 2002. Recent trends in analytical application of organically modified silicate materials. *Trends Anal. Chem.*, 21:30-38.
- Dash, S., Mishra, S., Patel, S., Mishra, B.K.** 2008. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140:77-94.
- Diamond, D.** 1998. Principles of chemical and biological sensors, Wiley, New York.
- Guglielmi, M.** 1997. Sol-gel coatings on metals. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 8:443-449.
- Gupta, R., Mozumdar, S., Chaudhury, N.K.** 2005. Effect of ethanol variation on the internal environment of sol-gel bulk and thin films with aging. *Biosens. Bioelectron.*, 21:549-556.
- Haryadi, H.** 2005. Porous hybrid organic-inorganic silica materials: preparation, structural and transport properties. *PhD Thesis*, The University of New South Wales Australia.
- Li, J., Chia, L.S., Goh, N.K., Tan S.N., Ge, H.** 1997. Mediated amperometric glucose sensor modified by the sol-gel method. *Sens. Actuators B*, 40:135-141.
- Lyons, M.E.G.** 1996. Electroactive polymer electrochemistry. Part 2: Methods and applications, Plenum Press, New York.
- Macan, J., Ivankovic, H., Ivankovic, M., Mencer, H.J.** 2004. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrids based on epoxy resin and 3- glycidyloxypropyltrimethoxysilane. *J. Appl. Poly. Sci.*, 92:498-505.
- Mackenzie, J.D., Bescher, E.P.** 2000. Physical properties of sol-gel coatings. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 19:23-29.
- Matejka, L., Dukh, O., Brus, J., Simonssick Jr., W.J., Meissner, B.** 2000. Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidyloxypropyltrimethoxy silane. *J. Non-Cryst. Solids*, 270:34-47.
- Pauliukaite, R., Paquim, A.M.C., Brett, A.M.O., Brett, C.M.A.** 2006. Electrochemical, EIS and AFM characterization of biosensors: Trioxysilane sol-gel encapsulated glucose oxidase with two different redox mediators. *Electrochim. Acta*, 52:1-8.
- Sayılkan, H., Şener, Ş., Şener, E., Sülü, M.** 2003. The sol-gel synthesis and application of some anticorrosive coating materials. *Mater. Sci.*, 39:733-739.
- Tatar, P., Kiraz, N., Asiltürk, M., Sayılkan, F., Sayılkan, H., Arpaç, E.** 2007. Antibacterial thin films on glass substrate by sol-gel process. *J. Inorg. Organomet. Poly. Met.*, 17:525-533.
- Tripathi, V.S., Kandimalla, V.B., Ju, H.** 2006. Preparation of ormosil and its application in the immobilizing biomolecules. *Sens. Actuators B*, 114:1071-1082.
- Uyanık, M., Arpaç, E., Schmidt, H., Akarsu, M., Sayılkan, F., Sayılkan, H.** 2006. Heat-resistant hydrophobic-oleophobic coating. *J. Appl. Poly. Sci.*, 100:2386-2392.
- Walcarius, A.** 2001. Electroanalysis with pure, chemically modified and sol-gel derived silica-based materials. *Electroanalysis*, 13:701-718.
- Walcarius, A., Mandler, D., Cox, J.A., Collinson, M., Lev, O.** 2005. Exciting new directions in the intersection of functionalized sol-gel materials with electrochemistry. *J. Mater. Chem.*, 15:3663-3689.
- Wang, J.** 1991. Modified electrodes for electrochemical sensors. *Electroanalysis*, 3:255-259.
- Wang, J.** 2000. Analytical electrochemistry, Wiley, New York.
- Wen, J., Wilkes, G.L.** 1996. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chem. Mater.*, 8:1667-1681.
- Wu, J., Suls, J., Sansen, W.** 1999. Amperometric glucose with enzyme covalently immobilized by sol-gel technology. *Anal. Sci.*, 15:1029-1032.