



Biyotaklit Güneş Yakıt Cihazı İçin Grafen Temelli Elektrotlar

Program Kodu: 2549-Polonya-NCBR (Uluslararası)

Proje No: 215M389

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Kasım OCAKOĞLU

Araştırmacı(lar):

Doç. Dr. Cem TOZLU

Dr. Öğr. Üyesi Cumhur Gökhan ÜNLÜ

Bursiyer(ler):

Ersan HARPUTLU

Adem MUTLU

Abdulcelil YÜZER

Kübra Naz UĞUR

Leyla GÖKAYAZ

Mayıs 2019

TARSUS



ÖNSÖZ

Yirmibirinci yüzyılın en büyük sorunu artan dünya nüfusuyla beraber enerji ihtiyacında görülen artıştır. Bu ihtiyacı karşılamak amacıyla bilim dünyası çevre dostu, yenilenebilir alternatif enerji kaynakları arayışına yönelmiştir. Güneş enerjisi, güneş ışığını absorblayarak enerji dönüşümü sağlayan yeni materyaller sayesinde şüphesiz en çok ümit vadeden alternatif enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu açıdan, doğal fotosistemler maksimum verimle foton enerjisini yüksek enerjili elektronlara dönüştürecek şekilde evrimleşmiştir. Bu yeni materyallerden birisi de doğal fotosentezin ilk basamaklarında gerçekleşen (Fotosistem I (PSI) ve Fotosistem II (PSII)) reaksiyonları taklit ederek yapılan biyoelektrodlardır. Yakın zamanda bu elektronların yarı-sentetik cihazlarda fotosentezden daha hızlı bir şekilde oluşturulabildiği rapor edilmiştir. PSI gibi biyolojik makro-moleküllerin enerji dönüşümü sağlayan yeni cihazlara uygulanmasındaki en temel gerekliliklerden biri de protein ve elektrod arasında elektronik iletişimi sağlayan uygun bir ara yüz tertibatının oluşturulmasıdır.

Bu hedeften yola çıkarak elektron iletimindeki benzersiz özellikleri ve düz bir yüzeye sahip olması nedeniyle tek katmanlı grafen yüzeyler kullanılmış ve doğal fotosentetik kompleksler bu elektrod yüzeylerine spesifik olarak bağlanmıştır.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve Polonya Ulusal Araştırma ve Geliştirme Merkezi (NCBR) arasındaki İkili İş birliği Projesi çerçevesinde TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Çalışmanın yürütülmesinde destek sağlayan TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Destek Grubu Başkanlığı'na teşekkürlerimizi sunarız.

Prof. Dr. Kasım OCAKOĞLU
Proje Yürütücüsü



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	ix
KISALTMALAR ve SİMGELER	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Grafen.....	2
1.2. Fotosentez ve Fotosistem I	4
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Grafenin Özellikleri	6
2.2. Grafen Üretimi.....	8
2.2.1. Grafenin Eksfoliasyonu.....	8
2.2.2. Metal Yüzey Üzerinde Kimyasal Buhar Biriktirme Metodu ile Grafen Üretimi	9
2.2.3. Grafenin Epitaksiyal Yöntem ile Üretilmesi	12
2.3. Tek-Çok Katmanlı Grafenin Kullanım Alanları	13
2.4. PSI Protein Yapısının Mimarisi	15
2.5. Oksijenli Fotosentez Ürünlerine ve Kimyasal Reaksiyonlarına Genel Bakış.....	18
2.6. Oksijenli Fotosentezin Birincil Reaksiyonları: Enerji ve Elektron Transferi	20
2.7. Fotosentezdeki Elektron Transfer Yolları	21
2.8. PSI Tabanlı Biyohibrid Elektrod Tasarımları	24
3. GEREÇ ve YÖNTEM	32
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	32
3.1.1. Kullanılan Cihazlar.....	32
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar	33
3.2. Nitrlotriasetik Asit (NTA)–Piren Sentezi	34
3.2.1. Piren-Bütanol Biotin Ester Sentezi.....	36
3.3. PSI-LHCI Kompleksinin Ekstremofilik Kırmızı Alg Cyanidioschyzon Merola'dan Elde Edilmesi	39
3.4. Grafenin Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemiyle Hazırlanması	40
3.5. Grafenin Farklı Yüzeyler Üzerine Transferi	41
3.6. Grafen Yüzeyin Nitrlotriasetik Asit (NTA)–Piren İle Fonksiyonelleştirilmesi	43
3.7. PSI'nın Cyt C ₅₅₃ /Ni-NTA Köprüsü Üzerinden Grafen Elektrod Yüzeyine Bağlanması	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44

4.1. Cu Yüzey Üzerinde Oluşturulan Tek Katmanlı Grafen Yapısının Karakterizasyonu	44
4.1.1. Tek Katmanlı Grafen Yapısının Raman Ölçümleri	44
4.1.2. Tek Katmanlı Grafen Yüzeyinin AFM Ölçümleri	45
4.2. FTO Yüzey Üzerine Transfer Edilen Tek Katmanlı Grafen Yapısının Karakterizasyonu	46
4.2.1. FTO Yüzey Üzerine Transfer Edilen Tek Katmanlı Grafen Yapısının Raman Ölçümleri.....	46
4.2.2. FTO Yüzey Üzerine Transfer Edilen Tek Katmanlı Grafen Yapısının FE-SEM Ölçümleri.....	47
4.2.3. FTO Yüzey Üzerine Transfer Edilen Tek Katmanlı Grafen Yapısının AFM Ölçümleri.....	49
4.3. Piren-NTA İle Fonksiyonelleştirilmiş SLG/FTO Elektrod Yüzeyinin XPS Analizi	51
4.4. PSI Entegre Edilmiş Elektrodların UV-Vis Absorpsiyon Ölçümleri	55
4.5. PSI@SLG Elektrodların Foto-Elektrokimyasal Karakterizasyonu	57
4.6. PSI Tabanlı Grafen Foto-elektrodların Fotovoltaik Karakterizasyonu	57
4.7. PSI Tabanlı Elektrodların Konfokal Floresans Mikroskop Analizi	61
4.8. Metal Katyonları İle Kombine Edilmiş Piren-NTA-SLG Elektrodların İş Fonksiyonunun Ayarlanmasında Metal Merkezlerinin Rolü	70
4.8.1. Piren-NTA/M ²⁺ /IM İçin Yapılan Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar	71
4.8.2. SLG/piren-NTA/M ²⁺ Elektrodların Elementel ve Fotoelektrokimyasal Karakterizasyonu.....	81
4.9. PSI Tabanlı Elektrodların Güneş Hücresi Çalışmaları	85
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Karbon atomlarından oluşan, atomik ölçekli grafen altıgen kafes yapısının şematik gösterimi (Wikimedia, 2010).....	3
Şekil 2. Yıllara göre "grafen" başlığı içeren yayın sayısı (Thomas Reuters, 2018).	4
Şekil 3. Kloroplastın şematik gösterimi (Copyright©2006 Pearson Education).	5
Şekil 4. (a) Petek yapısındaki grafenin örgü yapısı, a_1 ve a_2 örgü birim vektörleridir ve $\delta_{1,2,3}$ en yakın komşu vektörlerdir. İki farklı alt tabaka içindeki atomlar A ve B sırasıyla mavi ve yeşil olarak gösterilir. (b) sp^2 hibridleşmesinin üç sp^2 - (veya σ -) ve iki p -(π -) orbitallerinin yapısı.....	6
Şekil 5. (a) Grafen'in birinci Brillouin bölgesindeki karşılıklı yüksek simetri noktalarındaki kafes vektörlerinin Γ , M, K ve K' ile gösterimi. (b) Grafenin π ve π^* elektronik bantları. (c) π ve π^* bantlarının üç boyutlu gösterimi. (d) Dirac noktalarından birine ait yakın enerji bantlarının gösterimi (Castro vd., 2009).....	8
Şekil 6. Eksfoliasyon yöntemi ve üretilen Grafenin şematik gösterimi.....	8
Şekil 7. (a) Yüksek karbon çözünürlüğe sahip metaller, (b) Cu folyo, (c) Cu tabaka ve (d) safir üzerinde büyütülen CVD grafenin şematik gösterimi.....	11
Şekil 8. SiC'nin iki katmanlı grafen yapısal modeli ile termal bozunumu sonrasında grafen büyümesinin şematik gösterimi.....	12
Şekil 9. Günümüzde ve gelecekte yapılması olası grafen tabanlı cihazların üretimi için gereken süreler (Novoselov vd., 2012).	13
Şekil 10. Yüksek yüzey alanlı grafen elektrodlarla yapılmış bir süperkapasitörün şematik gösterimi.	15
Şekil 11. Oksijenli fotosentezde lineer ve döngüsel elektron transfer yolları (Ebenho vd., 2014).	17
Şekil 12. Bir monomer birimindeki PSI alt birimleri ile kofaktörlerin membran içindeki alt birimlerinin renk kodlamasına ait şematik gösterim: PsaA, mavi; PsaB, kırmızı; PsaF, sarı; PsaI, koyu pembe; PsaJ, yeşil; PsaK, gri; PsaL, kahverengi; PsaM, portakal rengi ve PsaX ise açık pembe. Membran içinde alt birimler (a) ve (b) transmembran α -sarmalları renkli silindirler olarak temsil edilir. (a) Yapıdaki ekstra membran parçalarının şerit gösterimi, (b) Proteinin transmembran α -heliksleri ve kompleksin kofaktörleri. ETC'nin organik kofaktörleri mavi renkle gösterilmiştir. [4Fe4S] kümeleri turuncu/sarı, Klorofiller sarı, karotenoidler siyah ve lipidler cyan rengindedir (Jordan vd., 2001)	18
Şekil 13. Üç stromal alt birim PsaE (açık yeşil), PsaC (menekşe) ve PsaD (açık mavi) transmembran α -helikslerinin üstünde yer alan PSI kompleks monomerinin yan kesitten şematik gösterimi (Jordan vd., 2001)	18
Şekil 14. Çeşitli pigment moleküllerinin görünür bölgedeki absorpsiyonu. Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
Şekil 15. Fotosentetik elektron transfer yolu ve ilişkili enerji diyagramının şematik gösterimi (Lewis, 2016).....	24
Şekil 16. PSI'nın şematik gösterimi (Amunts vd., 2007).	25
Şekil 17. PSI'nın altın elektrod yüzeyindeki oryantasyonunun şematik gösterimi. (Ciesielski, 2011).	26
Şekil 18. PSI/ α -Fe ₂ O ₃ /FTO elektrodun hazırlanışı. FTO cam yüzey, mezo gözenekli hematit ile kaplanmıştır. Uygun pH'da PSI, hematit kaplı yüzeye elektrostatik olarak bağlanmaktadır.	

Birinci PSI katmanı elektrostatik etkileşimle yüzeye bağlandıktan sonra ikinci katman 1,1'-carbonyldiimidazole (CDI) ve agaroz aracılığıyla kaplanmıştır (Ocakoglu vd., 2014).27

Şekil 19. Doğal fotosentezde ve PSI'nin Osmiyum kompleksi bağlanmış polimer kaplı elektrod yüzeyine entegre edildiği yapay fotosentez dizaynında elektron transfer zinciri (Kothe vd., 2014).....28

Şekil 20. PSI'nin altın yüzeyine kovalent olarak bağlanması. Amin uçlu yüzey, TPDA ile reaksiyona sokularak PSI'daki lisine karşı reaktif aldehit uçlar elde edilmiştir (Faulkner vd., 2008).29

Şekil 21. C ve N uçlarından Histidin etiketlenmiş PSI'nin Ni-NTA modifiye edilmiş altın yüzeye seçimli olarak immobilizasyonu. C ucundan etiketlenmiş PSI'da bir fotoakım gözlenirken N ucundan bağlanmış PSI'da herhangi bir fotoakım gözlenmemiştir (Kondo vd., 2012).29

Şekil 22. a) Grafen ve PSI arasındaki hidrofobik etkileşimlerden faydalanarak PSI katmanıyla tek tabakalı olarak yapılan kaplamanın şematik gösterimi (Le Blanc vd, 2013). b) Biyohibrid elektrod sisteminde elektron transfer süreci. Bu sistemde ışık, grafen elektrod üzerindeki PSI yüzeye ulaşmakta, PSI'ya elektron sağlayan elektrokimyasal araçlar orada uyarılıp indirgenmiş grafen yüzeyine geçmektedirler (Le Blanc vd, 2014).30

Şekil 23. PSI'nin cyt c6 üzerinden elektrod yüzeyine bağlanması (Stieger vd., 2014).31

Şekil 24. Nitriлотriasetik asit (NTA)–piren sentezi.....34

Şekil 25. Nitriлотriasetik asit (NTA)–piren molekülüne ait MeOH içerisinde alınmış UV-Vis absorpsiyon spektrumu.35

Şekil 26. Nitriлотriasetik asit (NTA)–piren molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.36

Şekil 27. Nitriлотriasetik asit (NTA)–piren molekülüne ait MALDI-TOF doğrusal kütle spektrumu.36

Şekil 28. Piren bütanol biotin ester sentezi.37

Şekil 29. Piren bütanol biotin ester molekülüne ait MeOH içerisinde alınmış UV-Vis absorpsiyon spektrumu.38

Şekil 30. Piren bütanol biotin ester molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.....38

Şekil 31. Piren bütanol biotin ester molekülüne ait MALDI-TOF doğrusal kütle spektrumu. ..39

Şekil 32. PSI-LHCI saflaştırma işlemlerinde kullanılan cihazlar; (a) tilakoid içeren çözeltinin karanlıkta 4 °C'de karışmaya bırakıldığı sistem, (b) PSI-LHCI için tasarlanmış iyon değişim kromatografisi.....40

Şekil 33. CVD yöntemiyle grafen kaplama işleminin şematik gösterimi ve kullanılan cihaza ait resimler.41

Şekil 34. CVD yöntemiyle grafen kaplanmış farklı boyutlardaki Cu folyolar.41

Şekil 35. Grafenin farklı substrat üzerine transferinin şematik gösterimi, (b) PMMA/grafen tabakası altında kalan bakırın aşındırılması, (c) PMMA/grafen tabakasının saf su ile temizlendikten sonraki görüntüsü.42

Şekil 36. NTA bağlı pirenil grubuyla grafen yüzeyinin π-π etkileşimleri üzerinden fonksiyoneleştirilmesi (Singh vd., 2015).....43

Şekil 37. PSI'nin cyt c₅₅₃ ve NTA bağlı pirenil grubu üzerinden grafen yüzeyine entegrasyonu.....44

Şekil 38. CVD yöntemiyle Cu folyo üzerine kaplanmış tek katmanlı grafene ait Raman spektrumu.45

Şekil 39. Tek katmanlı grafen kaplı Cu yüzeylere ait AFM görüntüleri.46

Şekil 40. a) SLG levha modeli, b) istenilen ölçülerde kesilmiş FTO cam, c) FTO yüzey üzerinde bulunan SLG'ye ait Raman spektrumu.....47

Şekil 41. FTO yüzey üzerine transfer edilen tek katmanlı grafene ait FE-SEM görüntüleri....48

Şekil 42. FTO yüzey üzerine transfer edilen tek katmanlı grafene ait polarize ışık mikroskobu görüntüleri.....	48
Şekil 43. a-d) Aynı örnek yüzeyinin farklı alanlarından alınmış SLG/FTO elektroda ait FE-SEM görüntüleri, b) (a)'nın büyütülmüş alanının, d) (c)'nin büyütülmüş alanının FE-SEM görüntüsü.....	49
Şekil 44. a, b) Aynı örnek yüzeyi üzerinde, farklı alanlardan alınmış SLG/FTO elektroda ait FE-SEM görüntüleri.	49
Şekil 45. SLG/FTO elektroda ait AFM görüntüleri.	50
Şekil 46. (a) SLG/FTO elektroda ait topografik AFM görüntüsü, (b) SLG ile kaplı olan (kırmızı çizgi) ve olmayan (yeşil çizgi) yüzeylere ait AFM yükseklik profilleri.	51
Şekil 47. XPS analizi yapılan SLG/FTO elektrod yüzeyin NTA substitüe piren molekülleri ile kaplandıktan sonraki şematik gösterimi.	51
Şekil 48. UV ışık altında piren-NTA ile kaplanmamış (a) ve kaplanmış (b) SLG/FTO elektroda ait yüzey görüntüleri.	52
Şekil 49. Piren-NTA/Grafen/FTO elektrod yüzeyine ait (a) 2D pik yoğunluğunun Raman haritası, (b) Raman spektrumu.	52
Şekil 50. Nitrilotriasetik asit (NTA)–piren molekülünün kimyasal yapısı.	53
Şekil 51. (a) Piren-NTA/SLG/FTO elektrod yüzeyine ait XPS spektrumu. (b) piren-NTA/SLG C1s, (c) piren-NTA N1s bölgelerine ait XPS spektrumları.....	54
Şekil 52. Piren bütanol biotin ester molekülünün kimyasal yapısı.	54
Şekil 53. (a) Piren-bütanol biotin ester/SLG/FTO elektrod yüzeyine ait XPS spektrumu, (b) S2p, (c) N1s bölgelerine ait XPS spektrumları.	55
Şekil 54. a) Biyohibrid elektrodla ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu, (b) 5 mM fosfat çözeltisi kullanılarak hazırlanan 0.2 μM PSI UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	56
Şekil 55. Biyohibrid elektrodla ait Transmittans ölçümleri.	56
Şekil 56. Foto-kronoamperometrik ölçümler için kullanılan elektrokimyasal hücreye ait görüntüler. PSI@SLG elektrodla 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ışık şiddetindeki ışığa maruz bırakılmıştır. ..	57
Şekil 57. PSI tabanlı SLG elektrodla ait foto-kronoamperometrik ölçüm sonuçları. Ni/piren-NTA/SLG/FTO (SAM/SLG, yeşil), PSI/Ni/piren-NTA/SLG/FTO (PSI+SLG, kahverengi) ve PSI/cyt C_{553} /Ni/piren-NTA/SLG/FTO (PSI@SLG, mavi) elektrodla ait sonuçlar. Ölçümler, 30 saniye aydınlatma döngüsü ile -200 mV aşırı gerilimde kaydedilmiştir.....	58
Şekil 58. PSI tabanlı SLG elektrodla gelen ışık-akım yoğunlukları. SLG elektrodla üç farklı konfigürasyonu için elde edilen ortalama foto-akım yoğunlukları gösterilmektedir: His6-etiketli cyt C_{553} ile modifiye edilmiş Ni/piren-NTA/SLG/FTO (PSI@SLG), Ni/piren-NTA/SLG/FTO ile modifiye edilmiş PSI kompleksleri (PSI+SLG) ve Ni/piren-NTA/SLG/FTO (SAM/SLG).	59
Şekil 59. (a) Avidin ve biotin arasındaki etkileşimi üzerinden (b) PSI'nın grafen elektrod yüzeyine immobilizasyonunun şematik gösterimi.	60
Şekil 60. PSI tabanlı SLG elektrodla gelen ışık-akım yoğunlukları. SLG elektrodla dört farklı konfigürasyonu için elde edilen ortalama foto-akım yoğunlukları gösterilmektedir. PB: Piren-bütanol biotin ester, B: Biotin, A: Avidin.	60
Şekil 61. 480 nm (a, c) ve 630 nm'de (b, d) uyarılan PSI+SLG ve PSI@SLG elektrodla aynı numune alanı için toplanan floresans yoğunluk haritalarının gösterimi. Her iki harita da aynı yoğunluk ölçeğinde gösterilmiştir. Ölçülen tüm floresans yoğunluk haritaları için histogramlar, aynı uyarılma dalga boyları için sırasıyla e ve f grafiklerinde verilmiştir.	64
Şekil 62. SLG tabakasının modifiye edilmesi ile hazırlanan ve PSI'nın elektrod yüzeyine kaplanma alanını gösteren floresans yoğunluk haritası (a, b) ve emisyon spektrumu (c).....	64

Şekil 63. PSI+SLG (a, kırmızı eğriler), PSI@SLG (b, Siyah eğriler) ve cam yüzey (a-b, yeşil eğriler) üzerinde hazırlanan PSI kompleksleri için 485 nm'lik uyarılma dalga boyu kullanılarak ölçülen floresans bozunmaları.	65
Şekil 64. Floresans bozunma eğrileri (a) PSI+SLG, (b) PSI@SLG ve (c) PSI için veriler 485 nm'lik uyarılma dalga boyu için elde edilmiştir.	66
Şekil 65. PSI@SLG elektrodunun üretimi için kullanılan fonksiyonelleştirme adımlarının şematik gösterimi.	67
Şekil 66. PSI@SLG elektroduna ait yan kesit FE-SEM görüntüsü.	68
Şekil 67. 480 nm (a) ve 630 nm'de (b) uyarılan PSI/B/A/PB/SLG/FTO elektrodların aynı numune alanı için toplanan floresans yoğunluk haritalarının gösterimi. Her iki harita da aynı yoğunluk ölçeğinde gösterilmiştir. Ölçülen tüm floresans yoğunluk haritaları için histogramlar, aynı uyarılma dalga boyları için sırasıyla c grafiğinde verilmiştir. PSI/B/A/PB/SLG/FTO (d, Siyah eğriler) ve cam yüzey (d, yeşil eğriler) üzerinde hazırlanan PSI kompleksleri için 485 nm'lik uyarılma dalga boyu kullanılarak ölçülen floresans bozunmaları.	69
Şekil 68. Farklı metal merkezli piren-NTA/Grafen ara yüzeyinin kimyasal yapısı ($M^{2+} = Ni^{2+}, Co^{2+}$ ve Cu^{2+}).	70
Şekil 69. Yük transfer katkısının iş fonksiyonuna olan evrimi.	73
Şekil 70. Piren-NTA/SLG (a) ve IM/Ni/piren-NTA/SLG (b) ara yüzlerin ortalama potansiyellerinin karşılaştırılması.	74
Şekil 71. SLG/piren-NTA/Co/IM, SLG/piren-NTA/Ni/IM ve SLG/piren-NTA/Cu/IM ara yüzlerin ortalama potansiyellerinin karşılaştırılması. Yük transferinin iş fonksiyonuna katkısının grafiği (altta sağda).	75
Şekil 72. Piren-NTA(SAM)/SLG yapısı ve yapıyı oluşturan katmanlar için ayrı ayrı elde edilen toplam DOS ile birlikte piren-NTA/SLG arabirimindeki her bir atomun oluşturduğu durum yoğunluğunu gösteren grafik.	77
Şekil 73. Parçalar ve atomlar üzerinde toplam ve öngörülen DOS (a); IM/Ni/piren-NTA/SLG arabirim etkileşimi (b) nedeniyle DOS kayması.	78
Şekil 74. Üç arayüz için toplam durum yoğunluğu (DOS) ve her bir atom üzerinde (eklerin) öngörülen DOS analizi.	79
Şekil 75. SLG/piren-NTA/Co/IM, SLG/piren-NTA/Ni/IM ve SLG/piren-NTA/Cu/IM ara yüzleri için sınır seviyelerinin şematik gösterimi. Kırmızı renk Fermi enerji seviyesine bağlı orbital anlamına gelirken, yeşil renk VBM'yi ve mavi renk SAM'in hem CBM hem de LUMO'suna olan yörüngeyi belirtir.	80
Şekil 76. Piren-NTA/ Me^{2+} ile modifiye edilen SLG elektrodalara ait EDX analiz sonuçları. Mavi (a), kırmızı (b) ve yeşil (c) noktalar, elektrod yüzeyinde bulunan sırasıyla Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını temsil eder. Kırmızı (a, c) ve yeşil (b) noktalar, N atomlarını temsil eder. Her bir EDX haritası için kantitatif elementel analiz sonuçları sağ tarafta verilmektedir.	82
Şekil 77. a) piren-NTA- M^{2+} ile modifiye edilmiş SLG elektrodaların elektrokimyasal karakterizasyonu. b) ilgili elektrodlar için diferansiyel sinyal diyagramları. DPV parametreleri: darbe genliği 50 mV, darbe genişliği 50 ms.	83
Şekil 78. SLG/piren-NTA/M ve SLG/piren-NTA/M/IM yapılarına ait fotokronoamperometrik ölçümler.	84
Şekil 79. Fosfat tamponu (yeşil) ve klorobenzen içerisinde (kırmızı) hazırlanmış PSI çözeltilerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları.	86
Şekil 80. Klorbenzene maruz bırakılan (a) ve bırakılmayan (b) PSI elektrodalara ait FE-SEM görüntüleri.	86
Şekil 81. (a) Güneş hücre yapısının yan kesitten görünümü, (b) kullanılan malzemelerin enerji diyagramlarının ve PSI molekülü boyunca oluşan dipol alanın şematik gösterimi.	88

- Şekil 82.** (a) Çok katmanlı PSI aktif tabakası kullanılarak hazırlanmış güneş hücresi, (b) hazırlanan güneş hücresinin şematik gösterimi.88
- Şekil 83.** (a) Tek katmanlı PSI aktif tabakası kullanılarak hazırlanmış güneş hücresine ait I-V grafiği, (b) hazırlanan güneş hücresinin görüntüsü.....89
- Şekil 84.** 5 mM fosfat çözeltisi kullanılarak hazırlanan, yüzey aktif malzemesi uzaklaştırılmış (a) ve uzaklaştırılmamış(b) 0.2 μ M PSI aktif katmanın bulunduğu BHJ güneş hücrelerine ait görüntüler.....89
- Şekil 85.** FTO/TiO₂/DHAP/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag ve FTO/TiO₂/DHAP/PSI/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag güneş hücrelerine ait I-V grafikleri.....91



TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. CVD grafen için tipik metallerde karbon çözünürlüğü ve büyüme mekanizmaları	9
Tablo 2. PSI komplekslerinin cam yüzeyde, SŞG/FTO yüzeyinde (PSI+SLG) ve cyt-c/Ni/piren-NTA/SLG/FTO (PSI@SLG) yüzeyinde bulunması durumunda hesaplanan ortalama floresans bozulma süreleri.	65
Tablo 3. Üç bileşen arasındaki iş fonksiyonu analizi ($\Delta\Phi$, $\Delta\Phi_{SAM}$ ve $\Delta\Phi_{CT}$) ve dipol momentleri	76
Tablo 4. PSI/cyt c_{553} /Ni/piren-NTA/SLG/FTO güneş hücresinin fotovoltmik özellikleri.....	90

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge

Tanım

PSI	Fotosistem I
PSII	Fotosistem II
FTO	Florin katkılı Kalay Oksit
NTA	Nikel bağlı nitriloasetik asit
cyt C_{553}	Sitokrom C_{553}
HOPG	Yüksek Oranda Düzenli Pirolitik Grafit
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
SLG	Tek Katmanlı Grafen
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
SEM	Scanning Electron Microscope
NADP	Nikotinamid Adenin Dinükleotit Fosfat
Chla	Klorofil a
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
FE-SEM	Alan Yayımlı-Taramalı Elektron Mikroskobu
BHJ	Yığın Heteroeklem (güneş hücresi)
EG	Epitaksiyel Grafen
LHCI	Işık Hasat Kompleksi
RC	Reaksiyon Merkezi
ChI	Klorofil
PAR	Fotosentetik Açından Aktif Radyasyon
REF	Referans Elektrod
CE	Sayıcı Elektrod
WE	Çalışma Elektrodu
OCP	Açık Devre Potansiyeli
DET	Direct Electron Transfer
DFTB	Density-Functional Based Tight-Binding
MLCT	Metal-Ligand Yük Transferi
DOS	Density of States
HOCO	En yüksek dolu kristal orbital
LUCO	En düşük boş kristal orbital
EDX	Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
MALDI-TOF	Matriks ile desteklenmiş kütle spektrometresi
UV-Vis	Ultraviyole görünür spektroskopi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
PGSTAT	Potansiyostat/Galvanostat
FF	Dolum faktörü kısa devre akımı
I_{sc}	Kısa devre akımı
V_{oc}	Açık devre gerilimi
I_{max}	Maksimum akım
V_{max}	Maksimum gerilim
ITO	İndiyum katkılı kalay oksit kaplı cam
η	Güneş hücresi verimi
α -heliks	Alfa Sarma Motif
$\Delta\psi$	Membran Potansiyeli
$\Delta\Phi_{CT}$	Yük Aktarım Katkısı



ÖZET

Yirmi birinci yüzyılın en büyük sorunu artan dünya nüfusuyla beraber enerji ihtiyacında gözlenen artıştır. Bu ihtiyacı karşılamak amacıyla bilim dünyası çevre dostu, yenilenebilir alternatif enerji kaynakları arayışına yönelmiştir. Güneş enerjisi, güneş ışığını absorblayarak enerji dönüşümü sağlayan yeni materyaller sayesinde şüphesiz en çok ümit vadeden alternatif enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu projenin amacı, hali hazırda güneş enerjisinden yararlanarak yakıt elde edebilen cihazlara kıyasla daha üstün özelliklere sahip, yeni güneş-yakıt cihazları için elektrodlar tasarlamaktır. Dolayısıyla elde edilecek olan bu elektrodun tasarımında elektrik iletimindeki benzersiz özellikleri ve düz bir yüzeye sahip olması nedeniyle tek katmanlı grafen yüzeyler kullanılmıştır. Grafen, *Cyanidioschyzon merolae* (C. Merolae) gibi doğal fotosentetik sistemlerden enerji transferinde neredeyse ideal bir elektrod gibi davranır. Bu hedeften yola çıkarak oldukça kararlı doğal fotosentetik kompleksler, fonksiyonel gruplar ile modifiye edilmiş grafen kaplı elektrod yüzeyine spesifik olarak bağlanmıştır. Proje kapsamında (i) daha önce kullanılan elektrodların aksine, ışık absorblayan fotosentetik kompleks yapıların yüzeye spesifik bir şekilde bağlandığı elektrodların eldesi, (ii) kontrollü bir oryantasyonun sağlanmasıyla ışık absorpsiyonunun artırılması ve bunun bir sonucu olarak foto dönüşüm verimliliğinin yükselmesi, (iii) elde edilen elektrodun bir yığın heteroeklem (BHJ) güneş hücresi içindeki aktivitesinin incelenmesi, hedeflenmiştir. Bu amaçla geniş bir literatür araştırması yapılmış, mevcut metodlara yeni yaklaşımlar önerilmiştir.

Yüksek düzeyde disiplinlerarası özellikte olan bu proje çalışmasında, spektroskopiden moleküler biyolojiye, fotosentetik komplekslerin biokimyasından grafen elektrodların nanomühendisliğine, fotosentetik yapılardaki plasmonik ve plasmon artışına dahası güneş hücresi çalışmalarına kadar uzanan geniş bir yelpazede deneyim sahibi olmayı sunmaktadır. Tüm bu disiplinlerin bir araya gelmesiyle fotoelektrokimyasal enerji dönüşümün gerçekleşebilmesi için gereken tecrübe ve uzmanlık temin edilmiş olacak ve “yeşil” biyofotoelektrod yapım hedefi amaçlanmıştır.

Proje içeriği, Bilim ve Teknoloji Yüksek Kurulu (BTYK) ve TÜBİTAK tarafından Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları kapsamında belirlenen Vizyon 2023 Strateji Belgesi'nde, öncelikli stratejik teknoloji alanları içinde, nanoteknoloji başlıklı kısmın, nanoelektronik, nanofotonik ve nanobiyoteknoloji alt başlıkları ile ilgili olup ülke öncelikleri arasındadır.

Anahtar Kelimeler: Enerji, Fotosentez, Fotosistem I, PSI, Tek katmanlı Grafen, Biyofotoelektrod, Fotosentetik Kompleks.



ABSTRACT

The most challenging issue of 21st century is the rapidly growing energy demand due to the increase in human population. To address this issue tremendous research effort has been focused on the area of environmentally friendly alternative energy resources. Solar energy is the most promising alternative energy source without any doubt due to new materials that transform energy by absorbing sunlight. The aim of this project is to design superior electrodes for new solar-fuel devices compared to presently studied structures for photo-conversion and solar fuel generation. Therefore, single-layer graphene structures have been used in this electrode structure owing to its unique properties in the transmission of electricity and a flat surface. Graphene acts as an ideal electrode for transferring energy from natural photosynthetic systems such as *Cyanidioschyzon merolae* (C. Merolae). Based on this objective, highly stable natural photosynthetic complexes are specifically bound to the modified graphene coated electrode surface with functional groups. Within the scope of the project, (i) in contrast to the previously used electrodes, the electrodes are formed to which the light-absorbing photosynthetic complex structures are specifically bound to the surface, (ii) to increase the light absorption with a controlled orientation and thus, enhanced internal photo-conversion efficiency, (iii) Investigation of the activity of the resulting electrode in a bulk heterojunction (BHJ) solar cell is aimed. For this purpose, a wide literature search

has been made and new approaches have been proposed for existing synthesis methods. This high-level interdisciplinary project offers a wide range of experience, from spectroscopy to molecular biology, from biochemistry of photosynthetic complexes to nanomechanics of graphene electrodes, plasmonic and plasmon increases in photosynthetic structures, and solar cell studies. The experience and expertise required for the realization of the photoelectrochemical energy transformation with the combination of all these disciplines will be provided and “green” biophotoelectrode construction is aimed.

The content of the project is related to the nanoelectronic, nanophotonic and nanobiotechnology sub-headings of the nanotechnology section and the priorities of the country within the priority strategic technology areas in the Vision 2023 Strategy Document determined by the Supreme Council for Science and Technology (BTYK) and TÜBİTAK within the scope of National Science and Technology Policies.

Keywords: Energy, Photosynthesis, Photosystem I, PSI, Single Layer Grafen, Biophotoelectrode, Photosynthetic Complex.

1. GİRİŞ

Enerji konusundaki temel problem, insan nüfusunun ihtiyacı olan enerji gereksiniminin gün geçtikçe artıyor olmasıdır. Bu ihtiyacı karşılayabilmek için bilim dünyası çevre dostu, yenilenebilir alternatif enerji kaynakları arayışına yönelmiştir. Yenilenebilir alternatif enerjiler üzerine bugüne kadar yapılan çalışmaların birçoğu, elbetteki vazgeçilmez bir kaynak olan güneş enerjisi üzerinedir. Güneş ışınlarından yararlanmak için pek çok teknoloji geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin bir kısmı güneş enerjisini ışık ya da ısı enerjisi şeklinde direkt olarak kullanırken, diğer teknolojiler güneş enerjisinden elektrik elde etme şeklinde kullanılmaktadır. Diğer yandan güneş enerjisi, güneş ışığını absorblayarak enerji dönüşümü sağlayan yeni materyaller sayesinde şüphesiz en çok umut vadeden alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır.

Güneş ışığını absorblayarak enerji dönüşümü sağlayan yeni materyallerden birisi de doğal fotosentezin ilk basamaklarında gerçekleşen reaksiyonları taklit etmek üzere tasarlanan biyohibrid elektrodlardır. Doğal fotosentez, yeryüzündeki yaşamın sürekliliğini sağlayan en temel süreçlerinden biridir. Soluduğumuz oksijen, tükettiğimiz gıdalar ve bağımlı olduğumuz fosil yakıtların oluşumu bu sürecin bir sonucudur. Fotosentezin ilk basamaklarında gerçekleşen reaksiyonları taklit ederek etkili, dayanıklı, yenilenebilir ve ekonomik bir “Yapay Yaprak” üretme hedefindeki en önemli öncelik; ışık enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümünde aktif rol alan Fotosistem I (PSI) ve Fotosistem II (PSII) gibi doğal makro moleküllerin çalışma prensiplerini anlamaktır. Doğal fotosistemler, maksimum verimle foton enerjisini yüksek enerjili elektronlara dönüştürecek şekilde evrimleşmiştir. Bu elektronların yarı-sentetik cihazlarda fotosentezden daha hızlı bir şekilde oluşturulabildiği rapor edilmiştir (Brettel ve Leibl, 2001). Son zamanlarda üretilen biyo-PV cihazlarda %30'luk dış kuantum verimine ulaşıldığı belirtilirken (Evans vd., 2004), açık devre voltajında 0.5 V'a (teoride > 1 V) ve fotoakım yoğunluğunda 1 mA cm⁻²'ye kadar ulaşan performanslar gözlenmiştir. Bununla birlikte toplam verim, fotosistemlerin yer aldığı cihazların tasarımlarıyla ilgili çalışmaların yetersiz sayıda olması nedeniyle halen %1'in altındadır (Krassen vd., 2009; Ciesielski vd., 2010). Bu araştırma projesinde, hali hazırda güneş enerjisinden yararlanarak yakıt elde edebilen cihazlara kıyasla daha üstün özelliklere sahip, yeni güneş-yakıt cihazları için elektrodların tasarlanması hedeflenmiştir. Proje çalışmasının konsepti, aktif bileşeni ekstremofilik kırmızı mikroalg türü olan *C. merolae*'den ekstrakte edilen bir fotosentetik kompleks yapının (PSI) entegre edildiği, biyohibrid elektrodların hazırlanmasıdır. Bu organizmadan ekstrakte edilen PSI kompleksi, şiddetli ışık ve yüksek sıcaklık karşısında gösterdiği kararlılık sayesinde fonksiyonel biyohibrid yapıların vazgeçilmez bir parçası haline

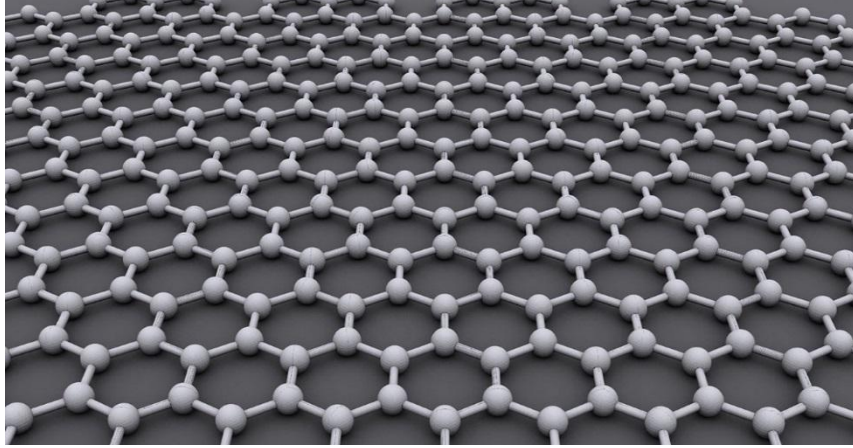
gelmiştir. PSI kompleksinin entegre edileceği iletken cam yüzeyinin (Flor Katkılı Kalay Oksit, FTO) öncelikle tek katmanlı grafen ile kaplanması ve daha sonra piren substitüe gruplar üzerinden fonksiyonelleştirilerek kovalent etkileşimlerle PSI'nın yüzeye immobilize edilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, Histidin (his) etiketlenmiş biyomoleküller ile kovalent bağ oluşturan Nikel bağlı nitriloasetik asit (NTA) substitüe piren molekülleri hazırlanmış, elektrod yüzeyi uygun bir biçimde fonksiyonelleştirilmiş ve PSI kompleksinin his etiketlenmiş sitokrom C_{553} (cyt C_{553}), PsaD-His₆ gibi biyomoleküler köprüler vasıtasıyla grafen elektrod yüzeyine spesifik olarak immobilizasyonu sağlanmıştır. Bu yöntemlere ek olarak, biotinlenmiş PSI'nın kuvvetli biotin-avidin etkileşimlerinden faydalanılarak, biotin substitüe pirenil gruplarıyla modifiye edilmiş grafen yüzeyine immobilizasyonu da proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Bu elektrod tasarımlarıyla etkili bir elektron transferi için gereken PSI-elektrod yüzey uzaklığı ve organizasyonu sağlanmaya çalışılmıştır.

Elektrod yüzeyinin optimize edilmiş bu yeni dizaynı şimdiye kadar önerilen sistemlerde görülen iki temel eksikliğin giderilmesine dayanmaktadır: Bunlardan ilki; elektrod yüzeyinde kontrollü şekilde yönlendirilmiş homojen bir protein katmanı elde etmek, ikincisi ise; PSI kaplı elektrodun birim kesit alanından elde edilen absorpsiyon verimini arttırmaktır. Bu iki temel etkenin gerçekleştirilmesi durumunda, biyohibrid elektrodun toplam performansının büyük oranda artması beklenmektedir. Literatürde grafen ve türevlerinin, yarı iletkenler, polimerler ve fotosentetik sistemler gibi çeşitli yapılarla kombinasyonlarında etkili enerji akseptörleri olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle, iki boyutlu yapısı ve sayısız fonksiyonel grupla modifiye edilebilme potansiyeli olan grafen elektrod yüzeyine PSI entegrasyonu, büyük avantajlar sunma potansiyeline sahiptir. Geliştirdiğimiz protokolde grafen yüzeyi, π - π etkileşimleri vasıtasıyla nitrilotriasetik asit (NTA) substitüe piren grubuyla grafenin iletkenlik özelliğine zarar vermeden modifiye edilerek PSI konjügasyonu için ideal hale getirilmiştir. Tüm bunlara ek olarak PSI'nın absorpsiyon kapasitesi, metalik nanopartiküller yardımıyla plasmonik uyarılmalar sağlanarak güçlü bir biçimde artırılabilir. PSI'nın doğrudan nano boyutlu gümüş adalardan oluşan bir katmana immobilize edilmesi bile absorpsiyon verimindeki artışa bağlı olarak emisyon yoğunluğunda en az 10 katlık bir artışa sebep olabilmektedir. İyi bir biçimde tasarlanmış bir yapıda bu artış, cihazın fotovoltaiik ya da dönüşüm verimine yansıtılabilir.

1.1. Grafen

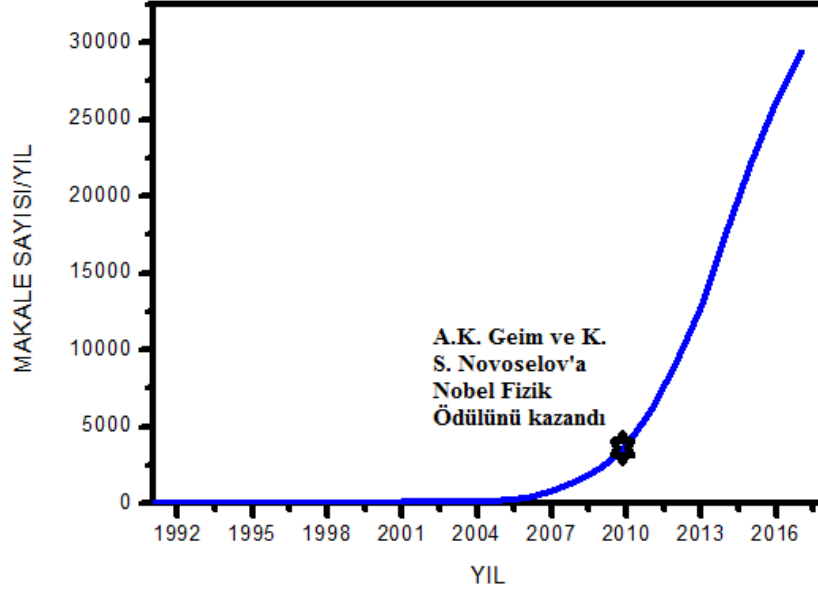
Grafen, kovalent bağlı karbon atomlarının tek bir düzlem veya tabaka halinde yoğun şekilde paketlenmiş altıgen kafes yapıların bir araya gelmesi ile oluşur. sp^2 karbon atomlarının bir petek düzeni oluşturduğu iki boyutlu bir yapıdır (Şekil 1). Grafen, bir dizi allotropik karbonun

temel yapısal elementidir. Örneğin grafitte, kovalent olarak bağlı grafen levhalar Van der Waals kuvvetleri tarafından bir araya getirilir veya grafen tabakalar karbon nanotüpleri oluşturmak üzere yuvarlanır. Sentezlenebilen ilk gerçek 2-boyutlu materyal olmasından dolayı detaylı araştırılmalıdır. Halen, gelecekteki uygulamalar için en umut verici materyalden biri olduğu kadar temel araştırmalar için de büyüleyici bir sistemdir.



Şekil 1. Karbon atomlarından oluşan, atomik ölçekli grafen altıgen kafes yapısının şematik gösterimi (Wikimedia, 2010).

Tek atom kalınlığındaki karbon katmanlarının ilk teorik tanımlaması 1947'de Wallace ve arkadaşları tarafından yapılmış ve (Wallace, 1947) izole edilmiş karbon tabakaları ilk olarak 1962'de Boehm ve ark. tarafından sentezlenmiştir (Boehm vd., 1962). Atomik kalınlıkta karbon katmanlarının hazırlanması için çözelti içinde grafen oksitini termal indirgenmesi kullanılmıştır. Ancak o dönemde yapmış oldukları bu keşif dikkate değer bir ilgi görmemiş ve ancak 40 yıl sonra grafen ilgi odağı haline gelmiştir. 2004'te, Andre Geim ve araştırma grubu, ilk olarak grafen tabakalarını izole halde üretmeyi başarmışlardır (Wallace, 1947; Novoselov vd., 2005). Numuneler "eksfolyasyon yöntemi" ile hazırlanmış ve birkaç μm boyutlarında grafen ince parçaları üzerinde elektriksel ölçümlerin yapılmasına olanak sağlamıştır. Andre Geim ve Konstantin Novoselov bu tekniğin geliştirilmesi ve ilgili grafen araştırmalarının sonucunda 2010'da Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür. Bu nispeten basit hazırlama yöntemi tüm dünyada grafen numunelerin üretimi ve araştırılması için çalışma grupları arasında büyük bir ilgi artışına yol açmıştır. Bu durum, grafen araştırmaları ile ilgili bilimsel yayın sayısındaki artışla da net bir şekilde görülmektedir (Şekil 2). Grafenin olağanüstü özelliklerinden esinlenerek gelecekteki birçok uygulamada önemli roller oynayacağı düşünülmektedir.

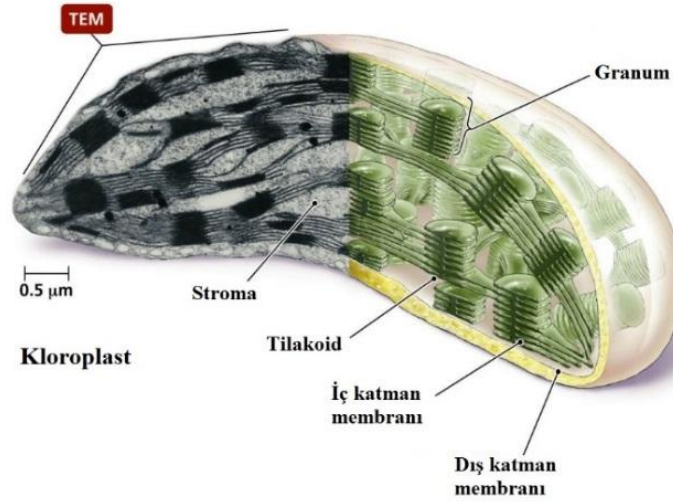


Şekil 2. Yıllara göre "grafen" başlığı içeren yayın sayısı (Thomas Reuters, 2018).

1.2. Fotosentez ve Fotosistem I

Güneş ışığı, su ve karbondioksit, dünyadaki canlı hareketliliğinin ve enerjinin en basit kaynaklarıdır. Oksijenik fotosentez yapan canlılar, bu kaynakları en çok kullanan ve güneş ışığının enerji dönüşümüne katıkta bulunan yapıları içermektedir. Bu enerji daha sonra hayvanlar tarafından tüketilir veya fosil yakıt olarak depolanır ve bu nedenle güneş, gezegendeki neredeyse tüm yaşamın enerji kaynağı olmuştur. Kısaca fotosentez, alglerin, yeşil yapraklı bitkilerin ve siyanobakterilerin güneş enerjisini karbonhidrat formunda bir kimyasal enerji kaynağına çevirerek depolayan karmaşık bir biyolojik süreçtir. Fotosentezin temel özelliklerini eksiksiz ve kapsamlı bir şekilde anlamak, önemli derecede geçerli bir bilgiyi ortaya koymakla kalmaz, aynı zamanda insanlığın hızla artan enerji talebini karşılayabilecek bir potansiyel içermesi açısından büyük bir önem taşımaktadır. Dolayısıyla, doğal fotosentezin temel çalışma prensibi taklit edilerek yapılması mümkün olabilecek fotosentetik bir aygıt, son derece sofistike çalışan bileşenlerden oluşmalıdır. Oksijenik fotosentezin evrimi, gezegenimizin atmosferi olarak bilinen biyosferinde etkileyici bir değişim yaratmış ve daha sonra oksijenli (aerobik) solunum ile biyosferdeki yaşamın devamlığını sağlama yeteneğine kavuşmuştur. Oksijenli fotoototroflar, yani organik madde sentezi için gerekli olan enerjiyi güneş enerjisinden sağlayan canlılar (fotosentez yapan) da dahil olmak üzere organizmaların çoğu hücresel solunum için oksijen kullanır. İlginçtir ki oksijen, suyun fotosentetik ayrıştırılması reaksiyonunun bir yan ürünü olarak düşünülür ama mevcut

biyosferimizde gerekli solunum ve diğer biyolojik süreçler sürekli oksijen tüketimini gerektiren bir şekilde çalışır. Doğal fotosentez süreci, güneş ışığının absorpsiyonu, suyun ayrıştırılması, yük ayrımları ve elektron taşıma mekanizması ile yüksek enerjili karbon rezervlerinin oluşumuna yol açan bir dizi adımla ilerlemektedir. Bu süreç fotosentetik canlılarda güneş ışığının olduğu bir ortamda karbondioksit ve su kullanarak organik bileşikler elde edilmesi ile gerçekleşir. Ayrıca, güneş enerjisiyle karbondioksit karbonhidratlara indirgenirken suyun içerisindeki oksijenin de yükseltgenmesi meydana gelir. Fotosentez süreci için gerekli olan elektron ve proton, suyun oksidasyonu ile sağlanır (Hall ve Roal, 1999). Bu reaksiyon zinciri fotosentetik yeşil bitki hücrelerinde yer alan ve kloroplast (Şekil 3) olarak adlandırılan tilakoitler, stromalar, enzimler, ribozom, deoksiribonükleik asit (DNA) gibi yapısal ve işlevsel olarak birbirlerine bağlı özel yapıların bulunduğu yerde gerçekleşir. Kloroplastın önemi fotosentez sürecinin başlatılması ve devam ettirilmesinde yatar. Kloroplastın iç zarında yer alan, ışık enerjisini yakalama ve depolama işlemini gerçekleştiren Klorofil, Fotosistem-I, Fotosistem-II ile elektron taşıma sisteminden sorumlu "tilakoid" olarak adlandırılan yapılar vardır. Diske benzeyen bu yapılar bir araya gelerek üst üste dizilmiş kümeleri oluşturur ve granum olarak adlandırılır. Bu sayede fotosentetik canlıların birim yüzeydeki güneş ışığı emilimi artırılır. Bu da bitkinin daha fazla ışık yakalamasına ve daha fazla fotosentez yapabilmesine yol açar (Blankenship, 2014; Lewis, 2001).



Şekil 3. Kloroplastın şematik gösterimi (Copyright©2006 Pearson Education).

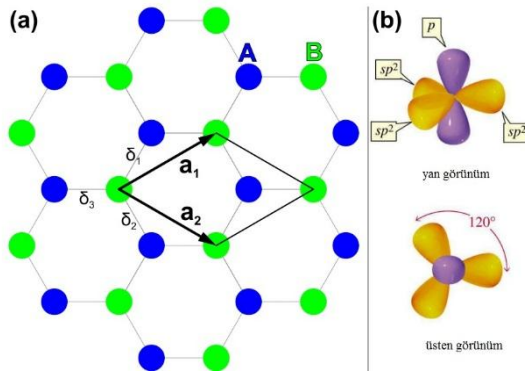
Fotosentez mekanizması doğada binlerce yıldır mükemmel bir şekilde çalışmakta ve bunu gerçekleştirmek için bir dizi fotoelektrokimyasal protein kompleksi kullanmaktadır. Bu komplekslerden biri olan Fotosistem I (PSI), 16 protein alt birimi, ışık toplayan 167 farklı klorofil türevidir, bir reaksiyon merkezi ve bir iç elektron transfer zincirinden oluşan tilakoid

membran protein kompleksidir (Döring vd., 1968). Tilakoid membran içerisinde yer alan anten kompleksi olan klorofil ve karotenoid pigmentler ışığı soğurup yine fotosistemde bulunan reaksiyon merkezine iletir. Soğurulan fotonlar klorofil molekülündeki elektronları uyararak ilk elektron alıcısı P700 reaksiyon merkezine aktarır. Bu uyarılmış elektron daha sonra elektron taşıma yoluyla büyük bir hızla (1 μ s) F_B demir-sülfür kompleksine elektron taşıma zincirine taşınır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Grafenin Özellikleri

Grafen, bir petek örgüsünde düzenlenmiş birbirine bağlı sp² karbon atomlarının tek bir tabakasına verilen isimdir. Grafen, sp²-hibridize edilmiş gerçek iki boyutlu bir yapıdır ve kristal yapısı bir atom kalınlığındadır (Charlier vd., 1992). Birim hücresi altıgen petek şeklinde düzenlenmiş iki C atomundan oluşan bir örgü düzeni vardır (Şekil 4a).



Şekil 4. (a) Petek yapısındaki grafenin örgü yapısı, a₁ ve a₂ örgü birim vektörleridir ve $\delta_{1,2,3}$ en yakın komşu vektörlerdir. İki farklı alt tabaka içindeki atomlar A ve B sırasıyla mavi ve yeşil olarak gösterilir. (b) sp² hibridleşmesinin üç sp²- (veya σ -) ve iki p-(π -) orbitallerinin yapısı.

Birim hücresindeki iki atom, eşdeğer alt-tabaka A ve B'yi oluşturur. İki örgü vektörü a₁ ve a₂ şu şekilde yazılabilir (Castro vd., 2009):

$$a_1 = \frac{a_{c-c}}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, a_2 = \frac{a_{c-c}}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix} \quad (1)$$

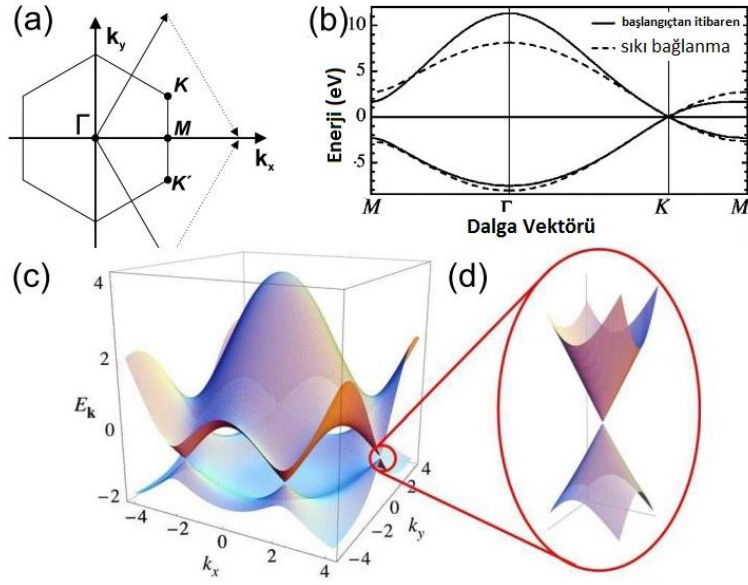
Denklemdaki a_{c-c} karbon-karbon bağ uzunluğunu belirtir ve yaklaşık 1.42 Å'dur (Castro vd., 2009). Teorik hesaplamalarda örgü vektörlerinin uzunluğu için yaklaşık 2.461 Å (Reich vd., 2002; Hattab vd., 2012) bulunmuştur ve bu da yığın grafit ile aynıdır (Anthony vd., 1990). Merkezde bulunan B atomunun gidebileceği en yakın mesafe olan A atomlarına olan uzaklıklar, yine her karbon atomunun en yakın üç komşusunun konumu vektörleri $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ ile verilir (Castro vd., 2009);

$$\delta_1 = \frac{a_{c-c}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, \delta_2 = \frac{a_{c-c}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}, \delta_3 = \frac{a_{c-c}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Denklemdaki a_{c-c} karbon-karbon bağ uzunluğunu göstermektedir. Mükemmel bir grafen levhasında, Şekil 3b'de gösterildiği gibi tüm karbon atomları üç düzlem içi σ -orbitali ve iki düzlem dışı π -orbitali ile sp^2 -melezleşmiştir. Bu karbon atomunun üç komşu atomun her birine eşdeğer σ -bağ oluşturabileceği anlamına gelir. Grafende bir C-C bağının bağlanma enerjisi 4.93 eV'dir (Brenner vd., 2002).

Grafendeki güçlü σ -bağları, grafenin olağanüstü mekanik özelliklerden sorumludur. Kopma kuvveti $\sim 42 \text{ Nm}^{-1}$ 'dir ve ikinci ve üçüncü mertebeden elastik sertlik sırasıyla 340 Nm^{-1} ve -690 Nm^{-1} 'dir. Bu değerler, $E = 1.0 \times 10^{12} \text{ Pa}$ ($= 1 \text{ TPa}$), üçüncü derece esnek sertlik $D = -2.0 \text{ TPa}$ ve iç kuvveti $\sigma_{int} = 130 \text{ GPa}$ olan Young modülüne karşılık gelir (Lee, 2008). Grafen altıgen ilkel birim hücrelerine sahip olduğundan, Brillouin bölgesi de altıgendir (Şekil 5a). Tek katmanlı grafenin bant yapısı Şekil 5b'deki gibi gösterilmektedir.

Tek katmanlı grafenin bant aralığı sıfır olduğundan π ve π^* bantları birbirlerine dokunur. Bu noktalara "Dirac noktaları" da denir. Dirac noktalarından birine yakın enerji bantlarının üç boyutlu bir gösterimi Şekil 5c'de gösterilmektedir.

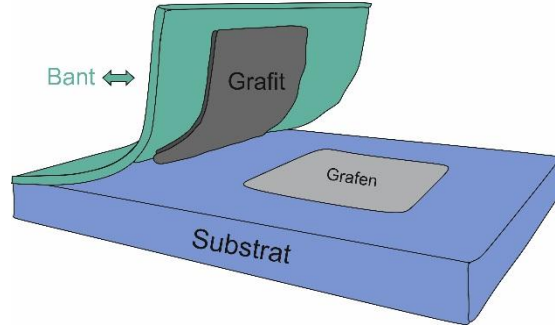


Şekil 5. (a) Grafen'in birinci Brillouin bölgesindeki karşılıklı yüksek simetri noktalarındaki kafes vektörlerinin Γ , M, K ve K' ile gösterimi. (b) Grafenin π ve π^* elektronik bantları. (c) π ve π^* bantlarının üç boyutlu gösterimi. (d) Dirac noktalarından birine ait yakın enerji bantlarının gösterimi (Castro vd., 2009).

2.2. Grafen Üretimi

2.2.1. Grafenin Eksfoliasyonu

Eksfoliasyon, yüksek kaliteli tek katmanlı grafen üretmek ve onları bir alt tabakaya yerleştirmek için kullanılan ilk grafen üretme tekniğidir. Yüksek Oranda Düzenli Pirolitik Grafit (HOPG: Highly Ordered Pyrolytic Graphite) genellikle kaynak materyal olarak kullanılmıştır. Beyaz bir bant şeridin HOPG bloğuna bastırılması ve banta yapışan tek katmanın grafit tabakalardan ayrılmasıyla grafen katman elde edilmektedir. Bant tekrar tekrar katlanarak katmanlar birkaç kez daha bölünür ve nihayetinde oksitlenmiş bir silikon yüzey üzerine bastırılır ve yüzey üzerinde grafen tabakaların oluşması sağlanmış olur (Şekil 6). Tek tabaka grafenin ince yapısı optik veya taramalı elektron mikroskobu ile tanımlanabilir (Novoselov vd., 2004; Reich vd., 2002). Bu yöntem ile mükemmel yapısal kaliteye ve yüksek taşıyıcı akışkanlığına (carrier mobilities) sahip olan grafen tabakalar üretilebilir (Novoselov vd., 2004).



Şekil 6. Eksfoliasyon yöntemi ve üretilen Grafenin şematik gösterimi.

2.2.2. Metal Yüzey Üzerinde Kimyasal Buhar Biriktirme Metodu ile Grafen Üretimi

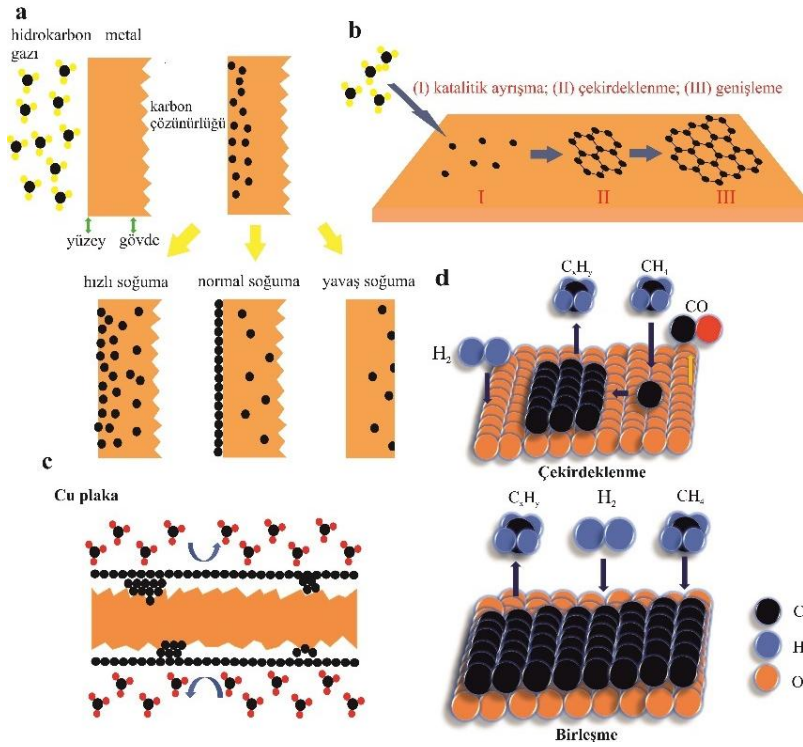
Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), geniş alan yüzeylerde oldukça yüksek yapısal kalitede grafen üretmek için kullanılan başka bir yöntemdir (Zhang vd., 2013). Alt tabaka olarak kullanılan yaygın metaller Cu, Ni, Pt, Pd veya Ru olarak sıralanabilir (Lee vd., 2010; Gamo vd., 1997; Land vd., 1992; Oshima vd., 1997; Sutter vd., 2008; Coraux vd., 2009). CVD yöntemi, sağladığı avantajlar sayesinde araştırma ve endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır ve nispeten malzeme üretiminde hızlı büyüme oranlarına sahiptir (tek katmanlı grafen için geçen süre). Tek Katmanlı Grafen (SLG: Single Layer Graphene) tabakalarının yapısal kalitesi, optimize edilmiş koşullar altında olduğunda yüksek olabilir. Grafenin büyüme süreci, bir hidrokarbon kaynağının ısıtılmış bir substrat üzerinde termal ayrışmasını içerir. Yüzeğe bağlı olarak, süreç katalitik olarak artırılabilir. Geçiş metalleri grafen sentezinde en çok kullanılan yüzeylerdir. Reaksiyon esnasında metal substrat, reaksiyonun enerji bariyerini düşürmek için sadece bir katalizör olarak çalışmaz, aynı zamanda grafenin oluşma mekanizmasını da belirler. Tablo 1’de çeşitli metal substratlarda karbonun çözünürlüğünü ve karşılık gelen büyüme mekanizması listelenmektedir (Bae vd., 2010; Li vd., 2012; Zhao vd., 2013; Fang vd., 2014; Zhao vd., 2015; Lee vd., 2014; Wang vd., 2013; Sung vd., 2013; Chen vd., 2013; Hao vd., 2013; Eres vd., 2014; Ramón vd., 2011; Kang vd., 2009; Xiao vd., 2013; Li vd., 2015; Gao vd., 2011; Gao vd., 2012; Ma vd., 2014; Reina vd., 2009; Chae vd., 2009; Kim vd., 2009; Liu vd., 2011; Liu vd., 2010; Gong vd., 2012; Addou vd., 2012; Kwon vd., 2009; Murata vd., 2010; Xue vd., 2011).

Tablo 1. CVD grafen için tipik metallerde karbon çözünürlüğü ve büyüme mekanizmaları.

Metaller	1000 °C deki Karbon Çözünürlüğü	Grafenin oluşma mekanizması
Bakır (Cu)	0.04	Yüzeyde homojen Büyüme /Nüfuz

Kobalt (Co)	3.41	etme Yüzeyin faklı bölgelerinde birikme (Ayrışma)
Platin (Pt)	1.76	Yüzeyin faklı bölgelerinde birikme (Ayrışma)/Yüzeyde homojen Büyüme
Nikel (Ni)	2.03	Yüzeyin faklı bölgelerinde birikme (Ayrışma)/ Yüzeyde homojen Büyüme
Paladyum (Pd)	5.98	Yüzeyin faklı bölgelerinde birikme (Ayrışma)
Demir (Fe)	7.89	Yüzeyin faklı bölgelerinde birikme (Ayrışma)
Germanyum (Ge)	0.00	Yüzeyde Büyütme

Yüksek karbon çözünürlüğü olan metallerde (Ni ve Fe gibi) karbon atomu, karbonun çözünürlüğüne göre ısıtılmış alt tabakaya difüz ederek çözülür. Yüzey soğutulduğunda, çözünmüş karbon grafen tabakaları substrat yüzeyinde oluşur. Bu "ayırım" süreci Şekil 7'de açıkça görülmektedir (Yu vd., 2008). Öte yandan, düşük karbon çözünürlüğü olan metaller (Cu vb.) için, karbon atomları çekirdek etrafından çekilir ve yüksek sıcaklıkta alt tabakalar tarafından katalize edilen hidrokarbon ayrışması ile grafen alanları oluşturulur. Genellikle grafen tabakasının kullanılan substrat yüzeyindeki büyüme süreci, substratın kimyasal yapısına bağlıdır (Şekil 7b) (Zhao vd., 2013). Son zamanlarda, Cu üzerinde kendiliğinden sınırlayıcı büyüme sürecinin bozulabileceği, yüksek bir metan konsantrasyonu gibi özel büyüme koşulları altında (çok yavaş bir soğuma hızı) (Bhaviripudi vd., 2010) tek katman grafen yapısından çok katmanlı grafen üretilebileceği gözlenmiştir (Lee vd., 2010; Liu vd., 2012). Bazı araştırmacılar, Cu'daki düşük karbon çözünürlüğüne rağmen karbon türünün Cu folyonun bir tarafından diğer yüzeyine nüfuz ettiği, Cu muhafazasında karbonun ayrıştırılarak büyüme mekanizmasının oluştuğunu ve sonrasında ilk katın altına ikinci bir katmanın veya çok katmanlı grafen tabakalarının oluşturduğunu gözlemlemişlerdir. Bu mekanizma "penetrasyon" büyüme modu olarak adlandırılır (Şekil 7c) ve bu işlem büyük ölçekli, çift katmanlı veya çok katmanlı grafen yapının üretilmesine öncülük eder (Fang vd., 2014; Zhao vd., 2015). Metal yüzeylerin yanı sıra, yalıtkan yüzeyler üzerindeki grafen sentezi birkaç farklı malzeme üzerinde incelenmiştir (Chen vd., 2011; Hwang vd., 2013; Chen vd., 2013). Metal olmayan yüzeylerde grafenin büyüme mekanizması, genellikle yüzey adsorpsiyonu, çekirdekleşme ve birleşmeyi içerir. Katalitik etki olmadan çok katmanlı grafen, metal olmayan alt tabakalara çökeltilir. Bununla birlikte, yalıtkan yüzeyler üzerinde yüksek kalitede grafen için Cu veya Ni gibi metal yüzeylere uygulanan sıcaklığın da üstünde bir ayrışma sıcaklığı gereklidir. Şekil 7d'de görüldüğü üzere 1450 °C'nin altındaki bir sıcaklıkta metan kullanılarak safir üzerinde grafenin büyümesi tasvir etmektedir (Hwang vd., 2013).



Şekil 7. (a) Yüksek karbon çözünürlüğe sahip metaller, (b) Cu folyo, (c) Cu tabaka ve (d) safir üzerinde büyütülen CVD grafenin şematik gösterimi (Yu vd., 2008; Zhao vd., 2013; Lee vd., 2010; Liu vd., 2012; Fang vd., 2014; Zhao vd., 2015; Chen vd., 2011; Hwang vd., 2013; Chen vd., 2013).

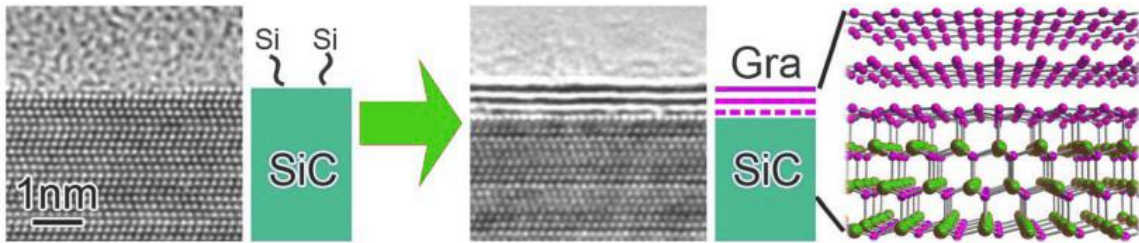
Geniş alanlarda grafenin Co, Fe, Cu ve Ni metal yüzeylerde nispeten düşük bir maliyetlerde büyütülmesi ve üretilmesinden dolayı endüstri/sanayi uygulamaları açısından en umut verici materyallerdir. Bir yüzey üzerinde grafenin oluşturulabilmesi için dikkate alınması gereken diğer önemli bir parametre; grafenin büyümesi için kullanılan metan moleküllerindeki yüksek C-H bağlanma enerjisidir (440 kJ mol^{-1}). Dekompozisyonu, yani C-H bağlarının kırılması yüksek bir sıcaklıkta ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde) gerçekleşir. Bu sıcaklık, Ni, Co ve Fe gibi yeterince kuvvetli katalizörler olan metalik yüzeyler kullanılarak azaltılabilir. Bununla birlikte büyüyen film kalınlığının kontrol edilmesi zor olduğundan grafen üretimi için yüzey olarak kullanılmaları uygun değildir. Örneğin 50 mm boyutunda nikel folyoların $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de karbon ile doyurulması ve soğutulma aşamasında birkaç mikrometre kalınlığında bir grafit film elde edilebilmiştir (Li v d., 2009). Diğer taraftan bakır'ın düşük karbon çözünürlüğünün olması ($<0,001$), metan üzerinde nispeten zayıf bir katalitik etki göstermesine yola açar. Yüzey üzerindeki düşük karbon atomu konsantrasyonu, SLG tabaksının oluşmasına olanak sağlar.

Ayrıca, bakır yüzeyinde hiç karbür oluşmamaktadır ve bu durum bakırın SLG için en umut verici yüzey olarak kabul edilmesine neden olmuştur.

2.2.3. Grafenin Epitaksiyal Yöntem ile Üretilmesi

Grafenin uygulama potansiyelini arttırmak amacıyla geniş alanda tek kristal grafen yapılarının üretimi için güvenilir yöntemler gereklidir. Bu bakımdan en umut verici yaklaşım, Silisyum-karbür (SiC) yüzeylerinde kontrollü grafen tabakalarının oluşturulmasıdır. Bu yöntemde tek katmanlı ve/veya çok katmanlı grafen eldesi, Silisyum (Si) atomlarının yüksek sıcaklıkta SiC substratlara süblimleştirilmesi ile mümkün olabilmektedir.

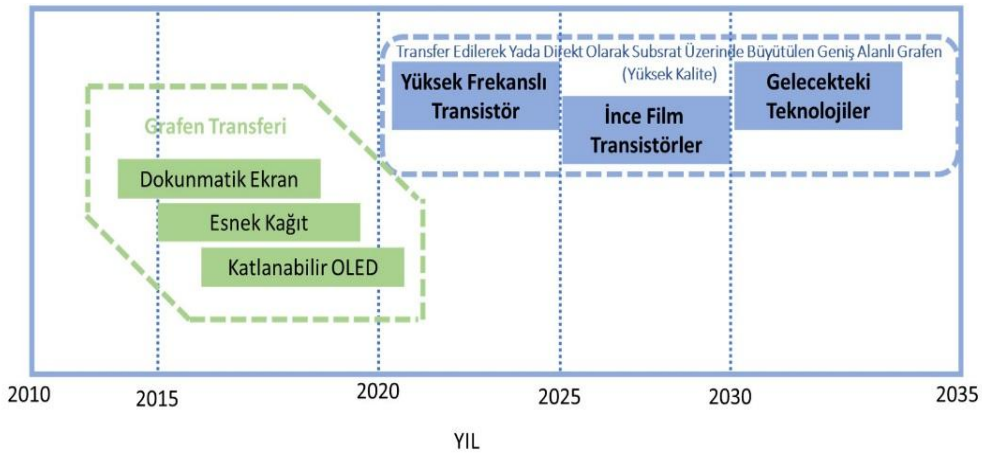
Günümüzde epitaksiyel grafen (EG) tabakasının düzgün bir şekilde oluşması için süblimasyon yöntemi ile grafen büyütülmesi işlemi Argon (Ar) atmosferine sahip bir fırında gerçekleştirilmektedir. SiC üzerinde epitaksiyel grafenin temel avantajları, cihazın işlemesi için hiçbir transferin gerekli olmaması ve grafen levhanın büyüklüğünün kullanılan substrat kadar büyük olabilmesidir. SiC'de hem Si yüzü (0001) hem de C yüzü (0001⁻) için grafen katmanlarının büyüme mekanizması aynı fiziksel süreçle yürütülür. Si'nin yüksek buhar basıncı nedeniyle C'dan çok daha hızlı bir şekilde yüksek sıcaklıklarda süblime edilmesi (Lilov, 1993), kalan C atomlarının yüzeyde bir grafen tabakası oluşturmasına neden olur. Si ve C yüzleri için yüzeyin yeniden yapılanması ve büyüme kinetikleri farklıdır. Farklı grafen büyüme oranları ise grafenin büyüme morfolojisine ve elektronik özelliklerinin farklılaşması ile sonuçlanır (Jernigan vd., 2009). Altıgen bir kafes ile P63mc alan grubuna sahip olan SiC yüzeyi, grafen epitaksisi için mükemmel bir simetri uyumu sağlar. Bu şekilde elde edilen grafen, "epitaksiyel grafen" olarak adlandırılır (Şekil 8).



Şekil 8. SiC'nin iki katmanlı grafen yapısal modeli ile termal bozunumu sonrasında grafen büyümesinin şematik gösterimi.

2.3. Tek-Çok Katmanlı Grafenin Kullanım Alanları

Tek katmanlı grafen görünür bölgede yaklaşık olarak % 2.3 oranında ışığı emer (Chen vd., 2013). Yüksek elektrik iletkenliği ve dayanıklılığından dolayı dokunmatik ekran uygulamaları veya güneş hücrelerinde şeffaf bir elektrod olarak işlev görebilir. Mevcut materyaller kullanılarak grafen üzerinde yapılan elektronik uygulamalar üzerinde halen çalışılmaktadır. Şekil 9'da muhtemel uygulamalardan bazıları ve grafene dayalı prototiplerin geliştirilebilmesi için gereken süreler listelemektedir.



Şekil 9. Günümüzde ve gelecekte yapılması olası grafen tabanlı cihazların üretimi için gereken süreler (Novoselov vd., 2012).

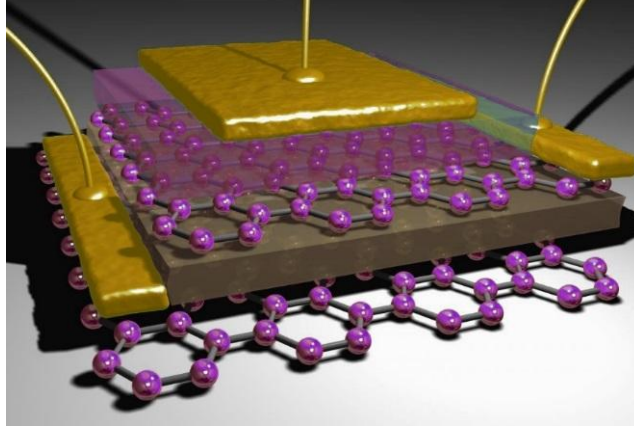
Grafenin fotonik çalışmalarda kullanılmaya başlanmasının ana nedeni; grafendeki elektronların kütesiz iki boyutlu parçacıklar gibi davranış göstermesi ve normal ışıkta yaklaşık 3 eV'nin altındaki dalga boylarından bağımsız emilime neden olmasıdır. **Bu durumda, grafenin optik özelliklerinin berirlenmesi için Dirac noktalarının göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Dirac noktalarının çok yakın olması, enerji bantlarındaki elektronları artık bantlar arasında geçiş yapamayacak duruma getirir. Pauli engelleme ilkesinde de açıklandığı üzere, grafeni oluşturan atomların değerlik ve iletkenlik bandlarının son yörüngeleri dolu olduğundan elektronlar artık bu yörüngeler arasında geçiş yapamaz ve bu yüzden grafen şeffaf ve ışık geçirgen bir yapıya sahip olur.**

Bu özellikler, birçok kontrol edilebilir fotonik cihaz için uygundur (Li vd., 2015). Grafen fotodetektörler şu anda en aktif biçimde incelenen fotonik cihazlardır. Spektral genişliği sınırlı olan yarı iletken fotodetektörlerin aksine grafen, ultraviyole'den kızılötesine geniş bir spektral

aralık için kullanılabilir. Grafen'in diğeri bir avantajı, yüksek hızlı veri iletişimi için uygun olan yüksek çalışma band genişliğine sahip olmasıdır.

Enerji üretimi ve depolanması alanında, oldukça verimli yenilenebilir enerji teknolojileri için günümüzde çaba sarf edilen çalışmaların çoğu güneş hücreleri üzerinedir. Grafen, şeffaf yapısından dolayı kuantum noktaları veya boya duyarlı güneş hücreleri gibi yapılarda saydam bir elektrod olarak kullanılması son derece faydalı olmuştur. Grafenin katkılanması ile fermi seviyesinin önemli ölçüde değişmesinden dolayı bu tür elektrodlar için hem elektron taşıyıcı hem de boşluk (hole) taşıyıcı olarak kullanılmıştır (Li vd., 2010).

Grafen'in yeni nesil lityum-iyon pillerde kullanımı günümüzde geniş bir şekilde incelenmektedir. Geleneksel olarak ticari lityum-iyon pillerde kullanılan katod elektrodalarda, sıklıkla zayıf elektriksel iletkenliğe sahip olmasından dolayı grafit ve karbon siyahı eklenmektedir (Yang vd., 2010). Enerjinin kontrollü kullanımı ile ilgili olarak grafen, süperkapasitör çalışmalarında da kullanılmaya başlanmıştır. Süperkapasitörler, elektrokimyasal çift katlı kapasitörler içindeki enerjinin depolanmasına dayanır (Şekil 10) (Simon ve Gogotsi, 2008). Lityum-iyon pillerle karşılaştırıldığında gelişmiş cihazların üstün performansı, elektrik enerjisinin ağırlıklı olarak elektrostatik olarak depolanmasına dayanmaktadır. Elektrokimyasal çift katlı kapasitörlerde yüksek aktif karbon yüzey alanlı elektrod ve elektrod-elektrolit ara yüzünde nanoskopik yük ayrımı yapabilen bir membran bulunmaktadır. Grafen, yüksek elektriksel iletkenlik, erişilebilir ve tanımlanmış bir gözenek yapısı, oksidatif proseslere karşı iyi bir direncin olması ve yüksek sıcaklık kararlılığı sunan bu uygulama için oldukça uygun bir malzeme seçeneğidir. Günümüzde grafen bazlı elektrokimyasal çift katlı kapasitörler, enerji ve güç yoğunluğunun yanı sıra kapasitans alanında da lider konumdadır. Grafen temelli süperkapasitörlerin özellikleri çok umut verici olmasına rağmen, bu tür sistemlerin ticari kullanımı öncesinde ele alınması gereken ve çözülmesi gereken hususlar halen devam etmektedir. Özellikle, grafene dayalı süperkapasitörlerin geri döndürülemez kapasitansı halen çok yüksektir ve muhtemelen kusur sayısı azaltılarak veya daha iyi bir elektrolit seçerek iyileştirilebilir (Stoller vd., 2008).



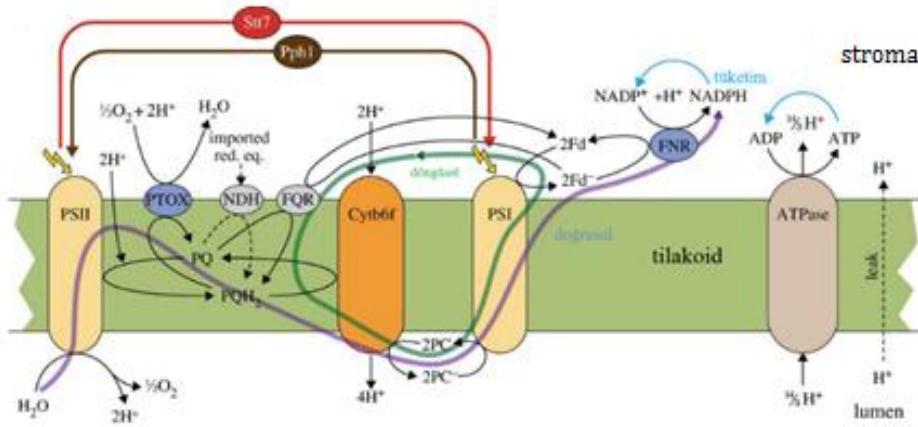
Şekil 10. Yüksek yüzey alanlı grafen elektrodlarla yapılmış bir süperkapasitörün şematik gösterimi.

Grafenin biyolojik uygulamalarda da potansiyel olarak umut verici hale getiren geniş yüzey alanı, kimyasal saflık ve kolay fonksiyonelleştirme imkânı gibi birtakım özellikler de sunmaktadır. Grafenin eşsiz mekanik özelliklerinden ve özellikle esnek bir yapıya sahip olmasından dolayı, doku mühendisliği uygulamalarında da kullanılması önerilmektedir. Nihai incelik, iletkenlik ve mukavemet kombinasyonu, Geçirimli Elektron Mikroskobu'nda (TEM) biyomoleküllerin görüntülenmesi için ideal bir destek sağlar. Ayrıca kimyasal olarak işlevselleştirilmiş grafen, glikoz, kolesterol, hemoglobin ve DNA da dahil olmak üzere bir dizi biyolojik molekülü tespit edebilen, hızlı ve ultra hassas ölçme cihazlarının yapımında önemli bir rol oynayabilir (Nair vd., 2010; Kuila vd., 2011).

2.4. PSI Protein Yapısının Mimarisi

PSI, tilakoid membrana gömülü büyük bir protein kompleksidir. Işığın uyarılmasıyla oluşan elektron transferi membranın lümenal tarafındaki (tilakoidler içinde) plastosiyanin veya sitokrom c_6 üzerinden membranın stromal tarafında bulunan ferredoksin veya flavodoksine aktarılır. PSI, 12 (siyanobakterilerde) veya 13 (bitki sistemlerinde) farklı protein yapılarından oluşur. PSI'da bulunan bu alt birimler bulundukları genlere göre PsaA'dan PsaX'e kadar farklı isimlerle adlandırılır. Termofilik Cyanobacterium Synechococcus Elongatus'dan elde edilen PSI, 96 klorofil a (Chla) molekülü, 22 karotenoid, 3 [4Fe4S] kümesi ve iki fillokinon içerir. PSI'da bulunan çok sayıda kofaktörler ışık yakalama, yük ayırma gibi mekanizmaları içermektedir. Işık, 90 Chla molekülü ve 22 karotenoid içeren büyük anten kompleksleri tarafından absorbe edilir. Bitkilerdeki membranda bulunan anten sistemi (ışık hasat kompleksi, LHCI) PSI ile yakından ilişkilidir. **Uyarılan elektronların enerjisi, Chla içindeki**

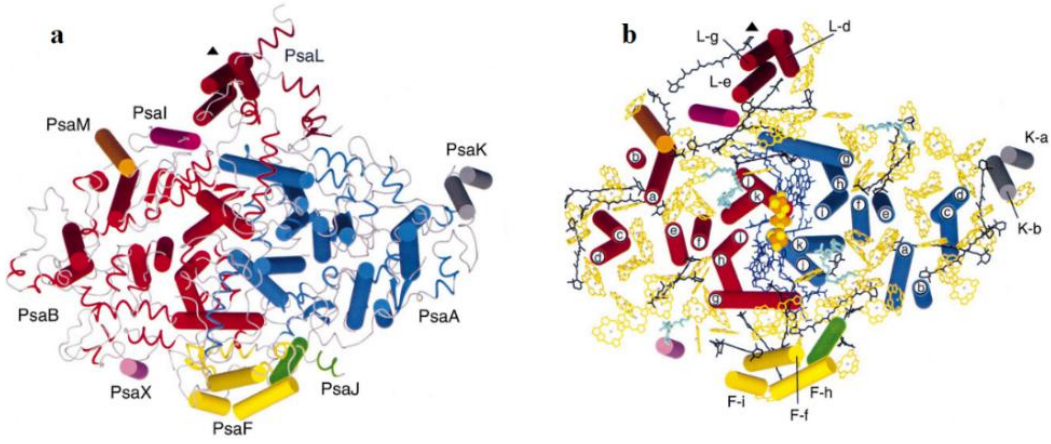
reaksiyon merkezi olarak adlandırılan (PSII için P680, PSI için P700), P700'e aktarılır. 1960'larda P700'ün klorofil moleküllerinden bir tanesinin dimeri olduğu düşünülmüş ve bu yapı daha sonra X-ışını analizi ile doğrulanmıştır (Döring vd., 1968; Norris vd., 1971; Jordan vd., 2001). Elektronların uyarılması ile elde edilen enerji, yük ayırımı yolu ile P700'ün (P700 sisteminin uyarılmamış-temel hali) tek parça uyarılmış halini yani P700*'yı (P700 sisteminin uyarılmış hali) oluşturmak için kullanılmaktadır. Fakat P700*'dan bir elektronun ayrılması sonucunda oluşan P700⁺ da (uyarılmış P700'den elektron transferi oluştuktan sonra oluşan + yüklü P700 iyonu) herhangi bir uyarılma olmadığından, elektron bir elektron taşıyıcı zinciriyle tilakoid zar boyunca aktarılmaktadır (Şekil 11).



Şekil 11. Oksijenli fotosentezde lineer ve dögüsel elektron transfer yolları (Ebenho vd., 2014).

Bu transmembran'daki yük ayırma prosesi spektroskopik olarak yoğun bir şekilde incelenmiş, A₀ (Chla molekülü), A₁ (fillokinon), üç [4Fe4S] F_X, F_A ve F_B kümelerini barındıran beş farklı elektron alıcısı tanımlanmıştır (Norris vd., 1971). Elektron, FeS kümesinden çözümlenir elektron taşıyıcısı olan ferredoksin'e aktarılır. Diğer taraftan demir eksikliği durumunda, flavodoksin bir mobil elektron taşıyıcısı olarak devreye girer. P700⁺ en sonunda çözümlenir elektron taşıyıcısı olan plastosiyanin ile yeniden işlenir. Siyanobakterilerdeki sitokrom c₆, fotosistemde bir elektron donörü olarak davranış gösterebilir. PSI, ışık kaynaklı yük ayırma işlemini gerçekleştirebilen fotosentetik reaksiyon merkezli (RC'ler) daha büyük bir protein pigment kompleksleri grubuna aittir ki terminal elektron alıcısı olarak iki sınıfa ayrılabilir. Bunlardan birincisi kinon molekülüdür; Fotosistem II reaksiyon merkezi ve mor bakterilerin reaksiyon merkezlerini içeren Tip II reaksiyon merkezlerinde (kinon tipi reaksiyon merkezi) terminal elektron alıcısıdır. İkinci olarak, Fotosistem I reaksiyon merkezi gibi Tip I reaksiyon merkezlerinde, terminal elektron alıcısı bir [4Fe4S] kümelenmesidir (FeS tipi reaksiyon merkezi). Yeşil sülfür bakterilerinin ve heliobakterilerin fotosentez reaksiyon merkezleri bu

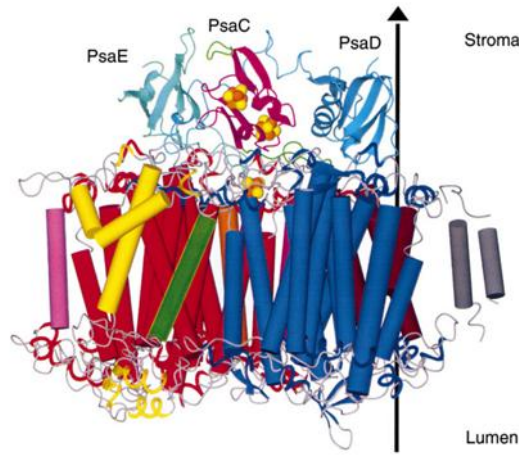
şekilde Tip I reaksiyon merkezlidir (Blankenship, 1992; Feiler vd., 1995). Aynı grupta bulunan fotosistemler arasındaki büyük farklara rağmen tüm fotosentez reaksiyon merkezlerinin ortak bir atadan evrimleştiğine dair yapısal kanıtlar vardır (Schubert vd., 1998). 1993 yılında, 6 Å çözünürlükteki PSI'nin ilk yapısal modeli yayınlanmış ve daha sonra 4 Å'a kadar çözünürlüğü iyileştirilmiştir (Krauss vd., 1993, 1996; Klukas vd., 1999a, 1999b; Schubert vd., 1997). Bu modeller sayesinde PSI yapısı hakkında genel bir bakış ortaya koyulmuştur. Son zamanlarda PSI kompleksinin moleküler mimarisi ilk kez ayrıntılı bir şekilde, 2.5 Å çözünürlükte incelenmiş, yapı protein alt birimlerinin ve 127 kofaktörün (96 Chla, 22 karotenoid, iki phyloquinones, üç [4Fe4S] küme ve dört lipid) modelleri detaylandırılmıştır (Şekil 12) (Jordan vd., 2001).



Şekil 12. Bir monomer birimindeki PSI alt birimleri ile kofaktörlerin membran içindeki alt birimlerinin renk kodlamasına ait şematik gösterim: PsaA, mavi; PsaB, kırmızı; PsaF, sarı; PsaI, koyu pembe; PsaJ, yeşil; PsaK, gri; PsaL, kahverengi; PsaM, portakal rengi ve PsaX ise açık pembe. Membran içinde alt birimler (a) ve (b) transmembran α-sarmalları renkli silindireler olarak temsil edilir. (a) Yapıdaki ekstra membran parçalarının şerit gösterimi, (b) Proteinin transmembran α-heliksleri ve kompleksin kofaktörleri. ETC'nin organik kofaktörleri mavi renkle gösterilmiştir. [4Fe4S] kümeleri turuncu/sarı, Klorofiller sarı, karotenoidler siyah ve lipidler cyan rengindedir (Jordan vd., 2001).

Kristal durumlarda olduğu gibi termofilik siyanobakteriumdan *S. Elongatus*'dan elde edilen PSI canlı organizmasının trimeri ortaya çıkarılmıştır (Blankenship, 1992; Krauss vd., 1993). PSI'daki trimerin 210 Å çapta ve maksimum 90 Å yüksekliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Siyanobakteriler'den elde edilen PSI'da bulunan ve birbirinden ayrı alt birimlerin konumu Şekil 11a'da gösterilmiştir. PSI trimerinin bir monomerik ünitesinin merkezi alt birimleri PsaA ve PsaB'yi içeren bir heterodimer tarafından oluşturulur. Bu alt birimler kısmi pseudo-C₂ simetri eksenine ile ilgilidir. P700'den FX'e* (altı klorofil, iki fillokinon ve ilk [4Fe4S] kümesinden oluşan) elektron transfer zinciri (ETC) bileşenleri, PsaA ve PsaB tarafından koordine

edilirken, lokal pseudo-C₂ eksenini boyunca dizilmişlerdir. Elektron transfer zinciri çekirdek merkezini oluşturan PsaA ve PsaB'nin her biri beş C-terminal transmembran ile birlikte proteinin ikincil yapısında yaygın bir motif olan alfa sarmal (α -heliks) ile çevrelenmiştir. Kompleksin stromal tarafında bulunan PsaC, PsaD ve PsaE gibi PSI'nin alt birimleri α -heliks transmembran içermez (Şekil 13). PsaA ve PsaB'nin stromal döngü bölgeleri ile yakın temas halindedirler. Alt birim (Subunit) PsaC, iki terminal FeS kümesi olan F_A ve F_B'yi taşır ve stroma'nın orta kısmında yer alır. PsaD ise trimerik eksene en yakın olan stromal parçasını oluşturur. PsaD'nin C-terminal kısmı, PsaC'yi çevreleyen bir "kelepçe" yapıdadır. PsaE, trimer ekseninden uzak olan stroma kenarında bulunur.



Şekil 13. Üç stromal alt birim PsaE (açık yeşil), PsaC (menekşe) ve PsaD (açık mavi) transmembran α -helikslerinin üstünde yer alan PSI kompleks monomerinin yan kesitten şematik gösterimi (Jordan vd., 2001).

2.5. Oksijenli Fotosentez Ürünlerine ve Kimyasal Reaksiyonlarına Genel Bakış

Tüm kimyasal reaksiyonlar elektron akışı vasıtasıyla meydana gelir ve bu nedenle hareketlerini anlamak için kimyasal süreçleri de anlamak kritik önem taşır. Fotosentezde uyarılmış elektronlar bir seri halinde aktarılır. Bu durum, güneş ışığı sayesinde organik moleküllerin kimyasal bağlarında depolanan enerjinin dönüştürülmesi sürecinin temelini oluşturmaktadır. Oksidasyon ve indirgenme reaksiyonları, elektronların bu hareketini tanımlamak için kullanılan terimlerdir. Bitki hücrelerinde enerji eşdeğerleri kimyasal bağlar olarak depolanır. Bağların oluşumu elektron hareketi ile sağlanır. Aşağıdaki reaksiyon fotosentezi özetler ve karbonhidratların oluşumunu gösterir;



Fotosentez sırasında hücrenel enerji eşdeğerleri geçici olarak Nikotinamid Adenin Dinükleotit Fosfat (NADP) ve Adenozin trifosfat (ATP) olmak üzere iki molekül halinde depolanır. Sonraki reaksiyonlarda, bu iki bileşik karbonhidratı sentezleyerek uzun vadede enerji depolamayı sağlamak için kullanılır. Fotonlardan gelen enerji, ATP oluşumu sırasında ADP ve P_i (inorganik fosfat) arasındaki “yüksek enerji bağı” oluşturmak için kullanılır. ATP, daha sonraki reaksiyonlar için bir enerji yatırımı şeklinde hizmet ettiğinden fotosentezin (bütün hücrenel metabolizmanın) “enerji para birimi” olarak düşünebilir. Özellikle fotosentezdeki kimyasal reaksiyonlar ATP hidrolizi ile birlikte ana reaksiyonların dengesini tersine çevirebilir. Örneğin glikoza fosfat ilavesiyle tepkimenin dengesi, ürün olarak glikoz-6-P'ye dönüşebilir.



NADP⁺'yi azaltmak için elektronların aktarımı, aynı zamanda protonların fotosentetik zar (tilakoid membran) üzerinden aktarılmasını da sağlar. Bu durum, membran boyunca proton akışının (proton gradyanının) oluşmasına neden olur. Membrana bağlı sitokrom *b₆f* (cyt *b₆f*) boyunca protonların hareketi, yüksek proton yoğunluğundan düşük konsantrasyona kadar ATPase enziminde (aynı fotosentetik zar içerisinde bağlı olan) konformasyonel bir değişim (bir dış etki sonucu molekülün atomları arasındaki bağlar etrafında dönme hareketiyle oluşan her türlü geometrik düzen değişimi) üretmek için yeterli mekanik kuvvet üretir ve bu da ATP üretimini katalizler. Geleneksel olarak, ışık reaksiyonları (fotosentetik birincil reaksiyonlar olarak bilinir) ATP ve NADPH'nin üretilmesinden sorumlu, ışığa dayalı redoks reaksiyonlarıdır. Genel ışık reaksiyonu aşağıda özetlenmiştir:

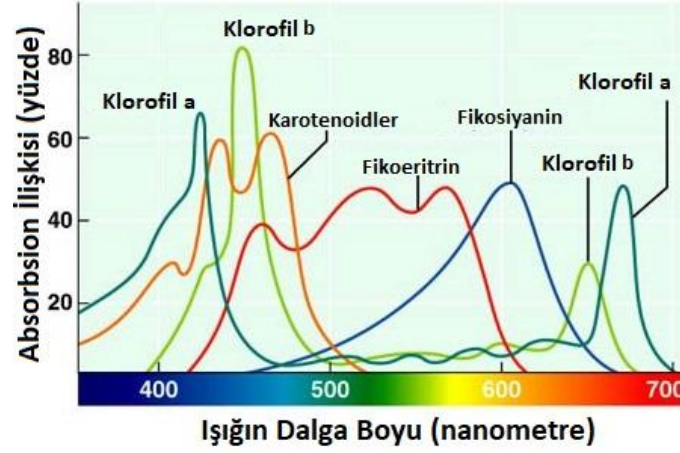


Burada P_i, negatif yüklü olan serbest bir fosfat iyonudur. NADP ve ATP'nin hareket edebilme özelliği, bir dizi karanlık reaksiyon için fotonlardan gelen enerjinin karbonhidratların kimyasal bağları şeklinde toplanmasına neden olur. Bu durum herhangi bir şekilde üretilen enerjinin başka yerlerde, yakıtta veya pillerde nasıl saklanabileceğinin bir öngörüsü olabilir. Sonuç

olarak, karbonhidratların fotosentezle üretilmesi iki reaksiyon kümesinde gerçekleşir: (1) NADPH ve ATP'yi üreten ışık reaksiyonları (fotosentezin birincil reaksiyonları olarak da bilinir) ve (2) CO₂'den organik ürünlerin indirgeyici sentezi için bu yüksek enerjili molekülleri kullanan ışıktan bağımsız reaksiyonlar (karanlık reaksiyon, ayrıca fotosentezin ikincil reaksiyonları olarak bilinir).

2.6. Oksijenli Fotosentezin Birincil Reaksiyonları: Enerji ve Elektron Transferi

Yük ayırımı, bir elektronun molekülün bir bağı içindeki konumunu terk ederek pozitif bir yük (hole) bırakmasıyla meydana gelir. Zıt yükler birbirlerini çekerken bu yüklerin ayrılması için bir enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Fotosentezin gerçekleşmesinde ihtiyaç duyulan bu enerjinin kaynağı fotonların enerjisinden sağlanmaktadır. Yakalanan güneş enerjisi, elektronları birincil vericiler olarak adlandırılan pigment moleküllerinden daha yüksek enerji seviyelerine çıkarır veya moleküler orbital teorisine göre elektronları düşük enerjili molekül orbitallerinden daha yüksek enerjili molekül orbitallerine uyarılmaktadır. Her bir CO₂ molekülünü düzenlemek için gerekli olan enerji 8-10 fotonun yakalanması ile sağlanmaktadır (Liu., 2016). Fotonlar, fotosenteze katılmadan önce güneşten dünya biyosferine ulaşana kadar çok mesafe almakta ancak biyosferdeki canlılar tarafından çok hızlı bir şekilde kullanılmaktadır. Güneş sistemimizin nükleer reaktörü (Güneş) tarafından üretilen fotonlar, yaklaşık 8 dakika içinde atmosfere ulaşarak 150.000.000 km'lik bir alanı aydınlatmaktadır. Bunlar 100 ps'lik bir zaman çerçevesinde, fotosentez yapan canlıların tilakoid membranlarında bulunan PSI ve PSII'nin reaksiyon merkezlerinde tutulur ve yönlendirilir (Barber, 2009). Fotosentezdeki ışık toplama modülleri belli dalga boyundaki fotonları absorbe eder ve daha sonra birincil verici olarak bilinen ve fotokimyasal reaksiyon merkezi olan özel bir klorofil (Chl) çifti içeren yapılara aktarılır. Bir fotonun kırmızı ışığın uygun dalga boyu aralığında absorbe edilmesiyle elektron uyarılmış olur. Bu doğa mucizesi PSI gibi çok karmaşık bir sistem içerisinde başarılı bir şekilde gerçekleşir. PSI'nin protein iskeletinde yer alan kofaktör ve lipidlere ek olarak 190 adet pigment bulunmaktadır. Uyarılmış elektronlar varış yerlerine ulaşmadan önce bu ışık emici pigmentlerden rutin olarak geçerler. Fotosentez, ultraviyole görünür ışığın yalnızca belirli bölgelerinde yani güneş ışığının kırmızı ve mavi bölgelerinde meydana gelmektedir. Üstelik fotosentetik açıdan aktif radyasyonun (PAR) görünür spektrumu (400-800 nm) Dünya'ya ulaşan güneş spektrumunun yalnızca yarısını temsil eder (Qin vd., 2015; Williams vd., 2010). Her bir fotosentetik canlının kullanılabileceği ışığın dalga boyu aralığı, reaksiyon merkezleri içinde ve çevresinde bulunan pigment moleküllerinin bileşimi tarafından belirlenir. Şekil 14'de görüldüğü üzere fotosentetik canlılar tarafından kullanılan fotonların çoğu mavi ve kırmızı bölgelerdedir.



Şekil 14. Çeşitli pigment moleküllerinin görünür bölgedeki absorpsiyonu (Williams vd., 2010).

2.7. Fotosentezdeki Elektron Transfer Yolları

Doğal fotosentezde bitkiler, algler ve siyanobakteriler de suyun fotosentetik ayrıştırılması reaksiyonunu katalize eden PSII kompleksi bulunurken, PSI biyolojik “hidrojen depolama” molekülü NADPH'nin üretilmesi amacıyla sudan türetilen elektronları güçlendirmek için yüksek indirgeme potansiyeli ($E_m = -1.3$ eV) üretir. Her iki fotosistemde bulunan Chla içeren reaksiyon merkezleri (PSII için P680 ve PSI içinse P700 olarak adlandırılır), redoks-aktif kofaktörlerin karmaşık bir şekilde organize edilmiş bölgeleri boyunca tek yönlü bir elektron akışını yönlendirmek için ışığın kırmızı dalga boyuna kayan bölgesinde absorblama yaparak eşzamanlı hareket eder (Şekil 14). Kısaca, tilakoid membranda PSII ve PSI arasında lokalize olan üçüncü bir redoks-aktif protein kompleksi *cyt b_6f* yardımıyla protonların bir elektrokimyasal potansiyel gradienti oluşmakta ve ATP üretmek için tilakoid membrana bağlı ATP enerji depolama molekülünü oluşturan bir enzim olan ATP sentaz'ın aktivitesini arttırmaktadır (Janna and Kargul, 2014).

ATP ve NADPH oksijenli fotosentezin karanlık evre tepkimeleri ve diğer birkaç biyokütle bileşeni CO_2 'i şekere indirgemek için kullanılır. Kuantum verimliliği %100'e yakın doğal fotosistemler neredeyse mükemmel fotoelektrik cihazlar gibi çalışırlar. Işık emici pigmentlerin organizasyonu, redoks-aktif yardımcı faktörler ve PSII'nin su-oksidasyon kompleksi, metallerin ileri elektron transferini kolaylaştırmak ve geri dönüşüm tepkilerini en aza indirgemek için optimize edilmiştir. Nitekim, çeşitli fotosentetik reaksiyon merkezlerinin yapısal analizi (anoksijenik fotosentetik bakteriler dahil olmak üzere), bu merkezlerin hepsinin ortak bir yapısal planı paylaştıklarını ortaya koymuştur. Hepsi de 5-transmembrandan oluşan

protein dimer ile oluşmuş bir yük ayırıcı kofaktör kompleksi ve ışık toplayıcı sistemleri içermektedir (Kargul ve Barber, 2011.).

Fotosentetik birimler, fotosentez yapan organizmaların kullanabileceği 400 - 700 nanometre arasındaki güneş radyasyonu spektrumunu çok kısa sürede, sistem içerisinde kullanmak üzere harekete geçirir ve onu etkin bir şekilde ilgili reaksiyon merkezlerine, nispeten düşük ışık yoğunluklarında ve minimum enerji kaybı ile iletir. Fotosentetik birimlerde farklı spektral özelliklere sahip çeşitli pigmentler bulunmaktadır ve bunlar bağladıkları protein yapıları ile farklı etkileşimlere sahiptir. Işık toplayıcı sistemden reaksiyon merkezine güneş enerjisinin toplam aktarım süresi nanosaniyeden daha kısa zamanda gerçekleşir (Marcus, 1987; Cogdell vd., 2008; Collins vd., 2011). NADPH ve ATP ile birlikte indirgeyici eşdeğerlerin doğrusal-döngüsel elektron taşıma ve rejenerasyonu; yeşil algler veya siyanobakterilerdeki sitokrom c_6 (cyt c_6) ve yeşil alglerdeki mobil elektron taşıyıcıları tarafından desteklenen PSII, cyt b_6f ve PSI'nin uyumlu eylemi ile gerçekleştirilir (Suga vd., 2014; Hasan vd., 2014; Kerfeld vd.,1995; Yamaoka vd., 2011; Bruns ve Karplus, 1995). ATP sentaz ile suyun foto-oksidasyonu ile üretilen proton itici kuvveti ve ardından tilakoid membran boyunca sonraki elektron taşınımı ATP oluşumuna destek verir. Işık reaksiyonları esnasında üretilen NADPH ve ATP, daha sonra CO_2 'nin karbonhidratlara indirgenmesi için kullanılır.

Fotosentez yapan canlıların **kesintisiz elektron** ihtiyacını temin etmek için bir ortam gereklidir; Oksijenli fotosentez durumunda bu kaynak sudur. Fotosentetik canlılar, suyun oksidasyon yapabilme kabiliyetinin bir sonucu olarak protonları, elektronları ve moleküler oksijeni üretirler.

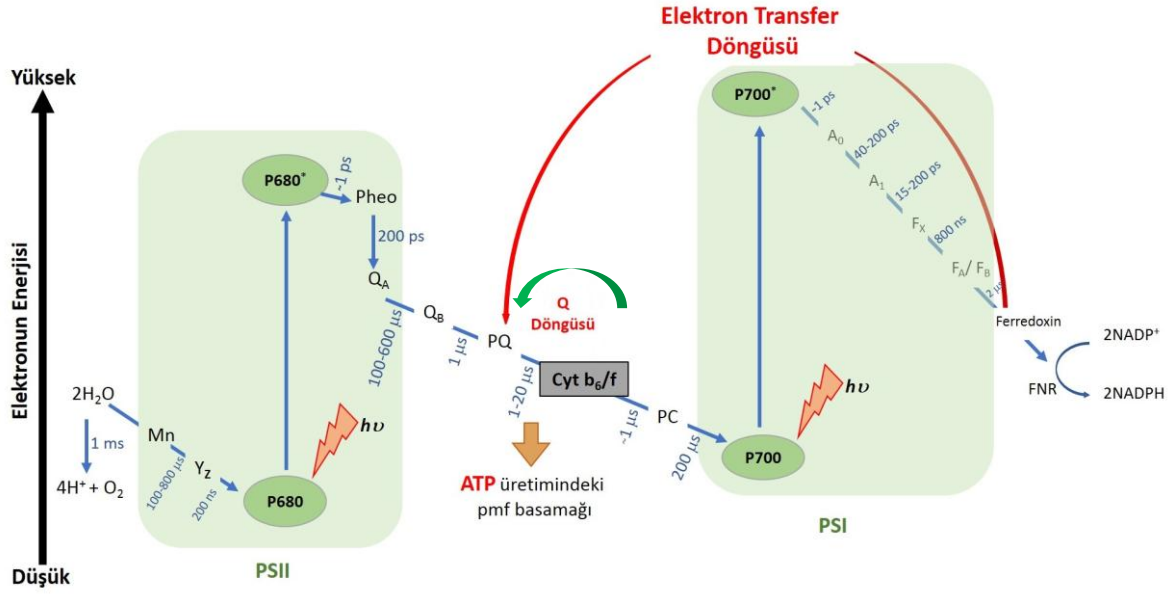
Ayrıca, oksijenik fotosentezin evrimine ve nihai olarak yüksek etkili aerobik solunumun kaynağını oluştururlar.



Fotosentezde gerçekleşen redoks tepkimeleri oldukça önemlidir. Fotosentezde, PSII ve PSI reaksiyon merkezlerinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları biyolojide bilinen en güçlü redoks tepkimeleridir. Örneğin PSII reaksiyon merkezinde bulunan P680 oldukça güçlü bir yükseltgen ($E_m +1.25$ eV) olup suyun oksidasyonundan ve yan ürün olarak moleküler oksijenin oluşmasından sorumludur. Tilakoid membranda gerçekleşen fotosentetik elektron transferi, ışık yoğunluğundaki dinamik dalgalanmaları önlemek dahası ATP ile NADPH oluşumu için gerekli elektron kaynağını sağlamak için hayati öneme sahiptir. Lineer

elektron taşıma olarak bilinen işlem, suyun ayrışması ile üretilen protonlar ve $\text{cyt } b_6f$ kompleksinde gerçekleşen proton translokasyonu için bir proton akışı oluşturur. ΔpH ile tilakoid zarından oluşan membran potansiyeli ($\Delta\psi$), ATP sentaz tarafından ATP üretimini sağlar (Allen, 2003; Asada, 1999). Bununla birlikte tilakoid membranda gerçekleşen su döngüsü moleküler oksijenin indirgenmesini sağlayarak ATP sentezini sağlar. (Allen, 2003; Asada, 1999).

Fotosistemdeki bu karmaşık elektron transferini basitçe özetlemek gerekirse; Fotosentetik yeşil bitkilerde iki protein kompleksi olan PSI ve PSII yer almaktadır. Fotosentezin gerçekleşmesi, PSI ve PSII'de olmak üzere iki aşamadan meydana gelmektedir. Güneş ışığının soğurulmasıyla bu iki sistemde seri halinde bir hareketlilik gözlenir. PSI, 700 nm dalga boyundaki ışığı soğurmasından dolayı P700 olarak adlandırılırken PSII 680 nm dalga boyundaki ışığı soğurduğu için P680 olarak adlandırılır. P680*, P700* bu iki pigmentin uyarılmış durumunu ifade eder. PSI ve PSII'da klorofil-a kompleksi bulunur. Fakat klorofil-a iki farklı proteinle birleştiği için kendi içlerinde farklı özellikler gösterir. Güneş ışığının absorblanması ile elektronlar PSII'dan $\text{cyt } b_6f$ aracılığıyla PSI'ya aktarılır. Bu sırada PSII, iki su molekülünü kullanarak bir tek moleküler oksijen yükseltmek için ışık enerjisini kullanır. Oksijenin yükseltgenmesiyle oluşan 4 elektron ise 2NADP^+ 'yı 2NADPH 'ye indirgemek üzere transfer edilir. Elektronların taşınması sırasında, tilakoid zar boyunca bir proton bölgesi oluşur (proton gradyanı). Bu proton daha sonra ATP sentezini harekete geçirmek için bir itici güç olarak kullanılır. Şekil 15'de şematik olarak fotosentetik elektron transfer yolu ile ilişkili farklı reaksiyon ve enerji zamanları gösterilmektedir.



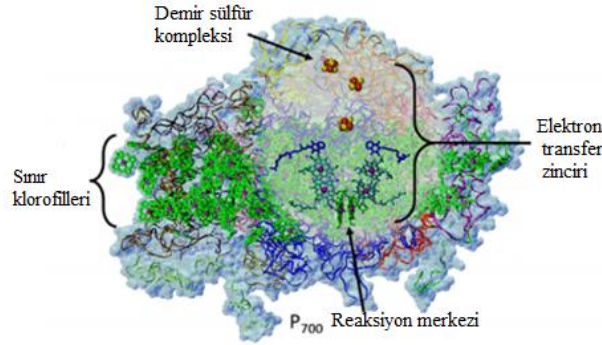
Şekil 11. Fotosentetik elektron transfer yolu ve ilişkili enerji diyagramının şematik gösterimi (Lewis, 2016).

Şekil 2.15’de mavi oklar doğrusal PSII ve PSI’deki elektron akışı gösterirken, kırmızı ok PSI etrafındaki dögüsel elektron akışını göstermekte ve yeşil ok ise *cyt b₆f* kompleksinin Q dögüsünü göstermektedir. Seri olarak taşınan elektronlar, nihayetinde kloroplast ATP sentaz tarafından katalize edilen ve ATP üretimini tetikleyen proton-itici kuvveti (proton-motive force) üretir. Fotosentezin birincil reaksiyonları +1.25 eV ile -1.3 eV arasında değişen çok geniş bir enerji yayılımına sahiptir.

2.8. PSI Tabanlı Biyohibrid Elektrod Tasarımları

Sürdürülebilir yeni enerji kaynaklarına olan yönelim, fosil yakıtların yakın bir tarihte tükenecek olması, dünya atmosferindeki ısınma ve karbondioksit gazı salınımı gibi nedenlerden dolayı kaçınılmaz hale gelmiştir. Bu kaynaklar arasında şüphesiz en bol ve elverişli olanı güneş enerjisidir. Bu enerji dönüşümü doğada yüzlerce yıldır bitkiler, algler ve bazı siyanobakteriler tarafından fotosentez yoluyla gerçekleştirilmektedir. Fotosentez, bitkilerin, alglerin ve bazı bakterilerin güneşten yararlanarak sağladıkları enerjiyi karbonhidrat olarak depolamalarını sağlayan kimyasal bir süreçtir. Bu süreç ışığın absorblanması, yük ayrımı, suyun oksidasyonu ve yakıt üretimi olmak üzere dört aşamadan oluşmaktadır (Brettel ve Leibl, 2001; Evans vd., 2004; Krassen vd., 2009). Işığın absorblanmasında başta klorofil olmak üzere karotenler gibi anten molekülleri de katkı sağlar. Bunlar ışığın absorbsiyonundan elde

edilen enerjiyi kendi aralarında transfer ederek yük ayrımının gerçekleştiği reaksiyon merkezine kadar iletirler. Bu yolla güneş enerjisinden yararlanarak pozitif ve negatif yüklerin ayrımı sağlanır. Pozitif yükler suyun oksidasyonunda kullanılırken, elektronlar sitokrom b_6F ve mobil elektron taşıyıcılarıyla PSI'ya aktarılır. Orada tekrar uyarılan elektronlar karbonhidrat üretmek için kullanılırlar (Şekil 16).



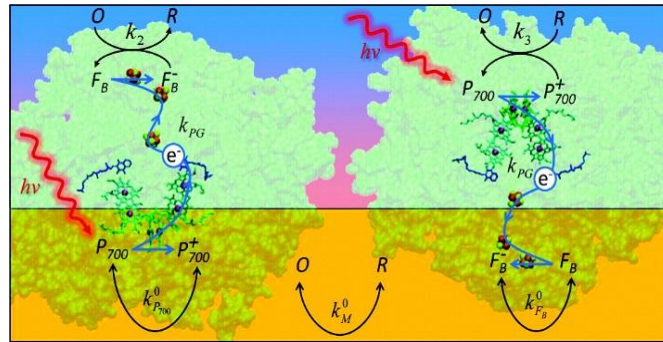
Şekil 12. PSI'nın şematik gösterimi (Amunts vd., 2007).

Doğadan esinlenerek, yeşil bir enerji kaynağı olabilecek yapay bir fotosentetik sistem geliştirilmesi son yılların en gözde araştırma konularından birisidir (Chitnis, 2001). Bu nedenle, fotosentezin temel reaksiyonlarından yola çıkarak yapay fotosentezle güneş yakıt dönüşüm cihazları geliştirmeye yönelik araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Yapay fotosentez, doğal fotosentez gibi ışığın absorblanması, yük ayrımı, suyun oksidasyonu ve yakıt üretimi gibi dört basamaklı bir süreçtir. Doğal fotosentez sırasında ışığın absorblanması ve yük ayrımı çok etkili bir mekanizmayla gerçekleşmektedir. Güneş ışığından yüksek bir verimle yakıt elde etmek için gerekli bileşenler uygun bir şekilde bir araya getirilmelidir. Yakıt üretiminde maksimum verim için maksimum güneş ışığının absorblanması gerekmektedir. Bu nedenle böyle bir güneş-yakıt dönüşüm cihazında fotosentezin ışık reaksiyonlarında görev alan, yeşil bitkilerin ve siyanobakterilerin tilakoit zarında bulunan PSI gibi bir protein kompleks yapısının varlığına ihtiyaç duyulmaktadır (Frolov vd., 2008a, 2008b).

Yeterli bollukta bulunan ve kolayca ulaşılabilen bir fotoaktif protein kompleksi (PSI), ışık enerjisinden hidrojen üretiminin yansıra fotoelektrokimyasal ve fotovoltaiik sistemlerde de yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Bugüne kadar PSI'nın biyolojik olmayan yapay elektrokimyasal sistemlere dahil edildiği birçok biyohibrid elektrokimyasal sistem tasarlanmış ve fotoelektrokimyasal performansı araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda çoğunlukla farklı yüzeyler üzerinde tek bir PSI katmanının etkisi incelenmiştir (Frolov vd., 2008; Evans vd.,

2004; Krassen vd., 2009; Lee vd., 1995; Gunther vd., 2013; Manocchi vd., 2013; Faulkner vd., 2008).

Örneğin, Ciesielski ve arkadaşların yapmış olduğu bir çalışmada, PSI kompleksinin altın yüzey üzerine bağlanması ile elde edilen elektrodun ışık altındaki foto-akım ölçümleri deneysel ve teorik olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmadaki hesaplamalar, PSI kompleksinin yapısında yer alan klorofillerin ışık ile uyarılması sonucunda oluşan enerjinin P700'e aktarılma hızına ve elektronların uyarılması ile oluşan yük miktarına dayanmaktadır. Ayrıca biyohibrid yapıda elde edilen foto-akım yoğunluğunun (200 nA), elektrod yüzeyindeki PSI miktarına, PSI ile elektrod arasındaki etkileşime ve PSI'nın elektrod yüzeyi üzerindeki dağılımına bağlı olduğu rapor edilmiştir (Şekil 17). (Ciesielski vd., 2011).



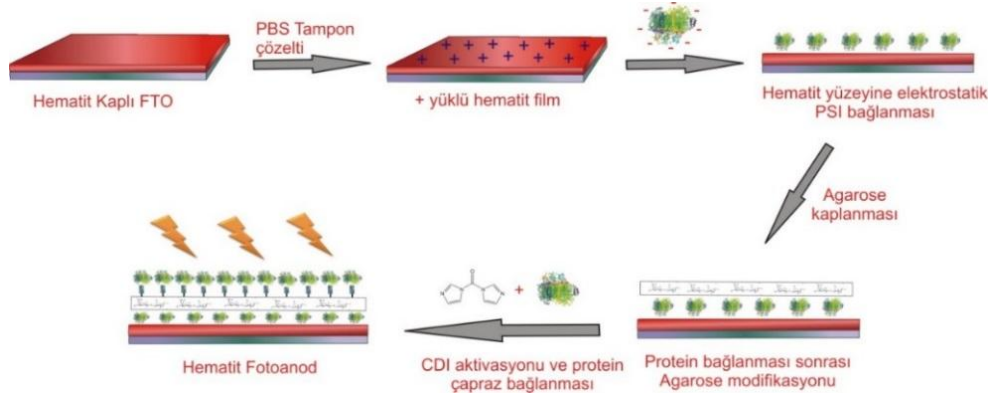
Şekil 13. PSI'nın altın elektrod yüzeyindeki oryantasyonunun şematik gösterimi. (Ciesielski, 2011).

PSI'nın kullanıldığı biyohibrid elektrokimyasal sistemlerin verimi büyük oranda PSI-elektrod arasındaki etkileşime bağlı olduğundan, son yıllardaki araştırmalar PSI'nın farklı yöntemlerle elektrod yüzeyine bağlanması üzerine odaklanmıştır. Zira, biyohibrid sistemlerde elde edilen fotoakım, kullanılan elektrod cinsine ve PSI-elektrod etkileşimine bağlı olmakla beraber, bugüne kadar PSI-elektrod etkileşimini arttırmak için elektrod yüzeyinde farklı modifikasyonların yapıldığı sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

PSI'nın elektrod yüzeyine immobilizasyonunda yaygın bir biçimde kullanılan fiziksel adsorpsiyon yöntemi, genel olarak elektrod yüzeyinin hidrofilik uçlarla modifiye edilmesine dayanmaktadır (Yamanoi vd., 2012). Yamanoi ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada, PSI kompleksi yüzeyi modifiye edilmiş altın elektroda fiziksel adsorpsiyon yöntemi kullanılarak bağlanmıştır. Altın yüzey farklı organik moleküller ile modifiye edilerek,

yüzey ile PSI etkileşimi arttırılmış ve elde edilen foto-akım yoğunlukları PSI-Au arayüzeyinde kullanılan moleküllere göre 40 nA/cm^2 ve 88 nA/cm^2 olarak elde edilmiştir.

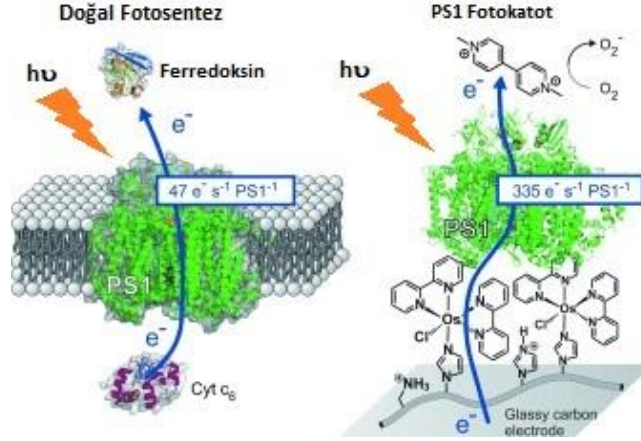
PSI komplekslerinin elektrod yüzeyine immobilizasyonunda kullanılan diğer bir teknik ise, yüzeyin hidroksil, amin ve karboksilik asit grupları gibi fonksiyonel yapılar ile modifiye edilerek PSI'nin bu yüzeye hidrojen bağları ve/veya elektrostatik etkileşimler üzerinden (supramoleküler etkileşim, kovalent olmayan) bağlanmasıdır. Literatürde yapılan bir diğer çalışmada, PSI-elektrod arasındaki elektrostatik etkileşimi sağlamak amacıyla, FTO cam elektrodlar hematit ile kaplanmış ve uygun pH'lardaki tampon çözeltilerde bekletilerek pozitif yüklü bir yüzey elde edilmiştir (Şekil 18). PSI üzerindeki karboksilik asit gruplarından kaynaklanan negatif yükler sayesinde PSI'nin pozitif yüklü yüzeye elektrostatik olarak immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir (Ocakoglu vd., 2014). Oldukça düzgün PSI organizasyonuna sahip biyohibrid elektrod, boya temelli güneş hücresinde kullanılmış ve çok katmanlı PSI tabakasından elde edilen foto-akım değerinin $56.9 \mu\text{A.cm}^{-2}$ olduğu saptanmıştır.



Şekil 14. PSI/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /FTO elektrodun hazırlanışı. FTO cam yüzey, mezo gözenekli hematit ile kaplanmıştır. Uygun pH'da PSI, hematit kaplı yüzeye elektrostatik olarak bağlanmaktadır. Birinci PSI katmanı elektrostatik etkileşimle yüzeye bağlandıktan sonra ikinci katman 1,1'-carbonyldiimidazole (CDI) ve agaroz aracılığıyla kaplanmıştır (Ocakoglu vd., 2014).

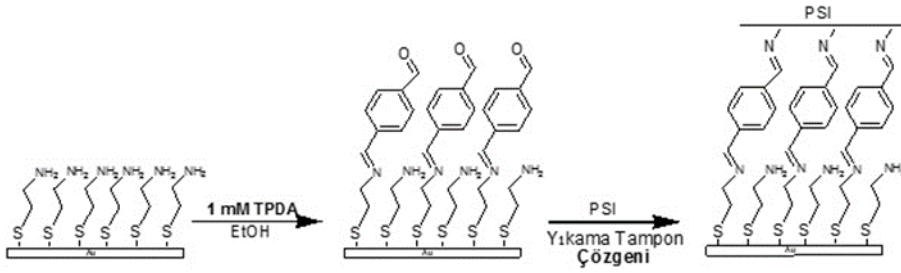
Kothe ve arkadaşları, PSI'nin elektrod yüzeyine immobilizasyonu ve PSI-elektrod arasındaki elektron transferini arttırmak amacıyla, kullandıkları camı karbon elektrod yüzeyini Osmiyum kompleksleri içeren bir hidrojel filmle kaplamışlardır (Kothe vd., 2014). pH duyarlı redoks hidrojelde bulunan amin uçlarının protonlanmasıyla PSI, elektrostatik olarak yüzeye immobilize edilmiştir. **Hidrojelde bulunan Osmiyum kompleksleri sayesinde yapı içerisindeki elektron transfer hızları incelenmiştir (Şekil 19).** Kothe ve arkadaşları, PSI ve elektrod

arasında oldukça yüksek bir elektron transfer hızı ($335 \text{ e}^- \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{PSI}^{-1}$) elde etmelerine rağmen hazırlanan elektrodun maliyetinin, kullanılan Osmiyum kompleksleri dikkate alındığında, oldukça yüksek olduğu ve yapının pH duyarlı olması nedeniyle elde edilen elektrodun kararlılığının olumsuz yönde etkilediği görülmektedir.



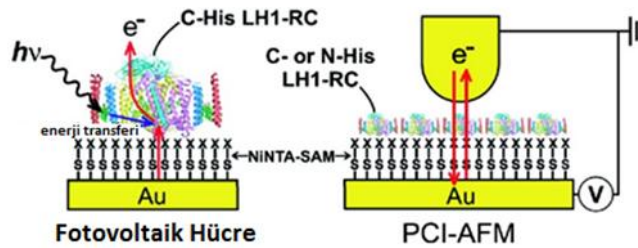
Şekil 15. Doğal fotosentezde ve PSI'nin Osmiyum kompleksi bağlanmış polimer kaplı elektrod yüzeyine entegre edildiği yapay fotosentez dizaynında elektron transfer zinciri (Kothe vd., 2014).

Her ne kadar PSI'nin elektrod üzerine immobilizasyonunda fiziksel adsorpsiyon yöntemleri kullanılsa da, bu yöntemler elektrod yüzeyinde gerçekleşmesi beklenen elektron transferleri hakkında kesin ve garanti bir bilgi vermemektedir. Bu yüzden farklı immobilizasyon yöntemleri de literatürde yer almaktadır. Zira PSI komplekslerinin elektrod yüzeyine immobilizasyonunda supramoleküler yani kovalent olmayan etkileşimler kullanıldığı gibi kovalent olarak bağlanmasını sağlayan çalışmalar da literatürde bulunmaktadır. Faulkner ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 2-aminoetantiyolün adsorpsiyonuyla altın yüzeyini modifiye ederek serbest amin gruplarının yer aldığı yeni bir yüzey (self assembled monolayer) elde etmişlerdir (Şekil 20) (Faulkner vd., 2008). Daha sonra teraftalaldehit gibi bir bağlayıcı kullanarak amin fonksiyonel grubu üzerinden elektrod yüzeyinde ikinci bir fonksiyonel grup tabakası oluşturulmuştur. Böylece, aldehit grupları ile PSI'deki lizin uçları imin bağıyla kovalent olarak bağlanarak elektrod yüzeyine entegrasyon sağlanmıştır.



Şekil 16. PSI'nin altın yüzeyine kovalent olarak bağlanması. Amin uçlu yüzey, TPDA ile reaksiyona sokularak PSI'daki lisine karşı reaktif aldehit uçlar elde edilmiştir (Faulkner vd., 2008).

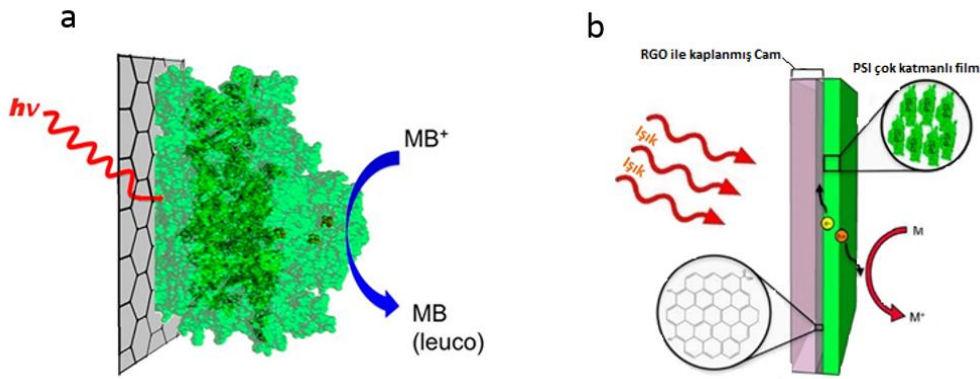
Faulkner ve arkadaşlarının yaptıkları PSI'nin kovalent bağlandığı bu çalışmalar, supramoleküler etkileşimler ile immobilize edilen PSI-elektrod sistemleri ile kıyaslandığında, PSI tabakasının elektrod yüzeyine daha yoğun bir şekilde bağlandığı belirtilse de elde edilen foto-akım değerlerinde dikkate değer bir artışın olmadığı gözlemlenmiştir. PSI'nin biyohibrid sistemlerde kullanılması üzerine yapılan çalışmalar, elektrod yüzeyine bağlanmanın yanısıra (PSI ve elektrod arasındaki etkileşim), yüzeydeki PSI oryantasyonunun da elektron transferini ve buna bağlı olarak cihaz performansını doğrudan etkilediğini göstermektedir. Kondo ve arkadaşları, yüzey üzerindeki PSI oryantasyonunu arttırmak amacıyla, histidin etiketlenmiş PSI'yı Ni-NTA ile modifiye edilmiş elektrod yüzeyine immobilize etmişlerdir (Şekil 21). Araştırmacılar, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanarak yüzeyde arzu edilen fotosentetik kompleks oryantasyonun % 63'lük bir oranda sağlandığını tespit etmişlerdir. Bununla birlikte, elde edilen akım yoğunluğu sadece 5 nA.cm^{-2} olarak ölçülmüştür. (Kondo vd., 2012).



Şekil 17. C ve N uçlarından Histidin etiketlenmiş PSI'nin Ni-NTA modifiye edilmiş altın yüzeye seçimli olarak immobilizasyonu. C ucundan etiketlenmiş PSI'da bir fotoakım gözlenirken N ucundan bağlanmış PSI'da herhangi bir fotoakım gözlenmemiştir (Kondo vd., 2012).

Biyohibrid sistemlerde kullanılmak üzere PSI, altın, carbon, cam, ITO, TiO_2 , ZnO gibi birçok yüzeyi üzerine immobilize edilmiştir. Grafen olağanüstü elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı son yıllarda güneş enerjisi dönüşüm cihazlarında aktif materyal olarak

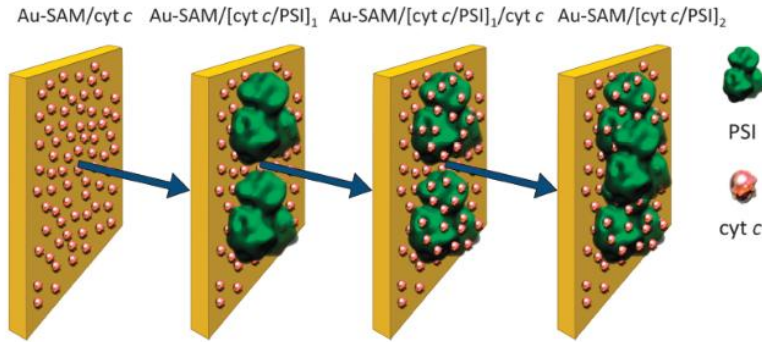
kullanılmaktadır. PSI ve grafenin üstün özelliklerini bir araya getirmek ve biyohibrid cihazların verimini arttırmak amacıyla son yıllarda PSI'nın grafen üzerine immobilize edildiği bilimsel araştırmalar literatürde yer almaktadır. Le Blanc ve arkadaşları, kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle sentezledikleri grafen elektrod yüzeyini, yalnızca grafen ve PSI arasındaki hidrofobik etkileşimlerden faydalanarak PSI ile kaplamışlardır. PSI içerisindeki Chl_a molekülünün ışık ile uyarılması sonucunda, P700'den uyarılan elektron PSI'nın elektron transfer zincirinde bulunan F_B bölgesine geçer. Grafen, uyarılan elektronu PSI'nın F_B bölgesinden çeker ve bu da negatif bir fotoakıma veya anodik bir tepkiye neden olmaktadır. Böylece PSI kaplanmış grafen elektrodun kaplanmamış olana kıyasla 10 kat daha iyi fotoaktif gösterdiği saptanmıştır. Bu noktadan hareketle, PSI ve grafen kombinasyonunun potansiyel yeni nesil nanomateryaller olarak fotovoltaik uygulamalarda boy gösterebileceği ortaya konmuştur (Şekil 22a).



Şekil 18. a) Grafen ve PSI arasındaki hidrofobik etkileşimlerden faydalanarak PSI katmanıyla tek tabakalı olarak yapılan kaplamanın şematik gösterimi (Le Blanc vd., 2013). b) Biyohibrid elektrod sisteminde elektron transfer süreci. Bu sistemde ışık, grafen elektrod üzerindeki PSI yüzeye ulaşmakta, PSI'ya elektron sağlayan elektrokimyasal araçlar orada uyarılıp indirgenmiş grafen yüzeyine geçmektedirler (Le Blanc vd., 2014).

Le Blanc ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları diğer bir çalışmada ise, indirgenmiş grafen oksit kaplı elektrod yüzeyine vakum altında biriktirme yöntemiyle çok sayıda PSI katmanı immobilize ederek daha etkili bir biyohibrid elektrod elde etmişlerdir (Şekil 22b). Bu biyohibrid elektrod, PSI kaplı altın elektrodla kıyaslanabilecek ölçüde (1.2 ile 7.9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) (Ciesielski vd., 2010) bir fotoakım göstermekle beraber, tek tabakalı PSI ile kaplanmış CVD grafen elektroduna göre daha iyi bir performans göstermiştir (0.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) (Le Blanc vd., 2014). Fotoakımdaki bu artışın PSI filminin kalınlığıyla doğru orantılı olduğu saptanmış, katman sayısı artırıldığında buna paralel olarak fotoakımda da artış görülmüştür (Kane vd., 2010).

PSI'nın elektrod yüzeyine spesifik olarak bağlanması, tek yönlü fotoakımın sağlanması açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla Stieger ve arkadaşları, *T. elongatus*'dan elde edilen PSI'nın P700'e yakın luminal tarafından seçimli olarak bağlanmasını sağlamak amacıyla, elektron donör görevi yapan cyt c_{553} kullanarak PSI'yu elektrod yüzeyine bağlamışlardır (Kargul vd., 2003). PSI, cyt c_{553} köprüsü aracılığıyla hidrofilik gruplarla modifiye edilmiş altın yüzey üzerine kaplanarak seçimli bir şekilde immobilizasyonu sağlanmıştır (Şekil 23). Böylece elektroddan cyt c_{553} 'e, oradan da PSI'ya doğru bir elektron akışı elde edilerek tek yönlü katodik fotoakımda bir artış gözlenmiştir. Gözlenen bu artışın aynı zamanda seçili yüzey üzerindeki PSI oryantasyonundaki artışla doğru orantılı olduğu saptanmıştır (Stieger vd., 2014).



Şekil 19. PSI'nın cyt c6 üzerinden elektrod yüzeyine bağlanması (Stieger vd., 2014).

İncelenen tüm çalışmalarda, PSI'nın kullanıldığı biyohibrid sistemlerin başarısının,

- PSI-elektrod etkileşimine,
- PSI'nın elektrod yüzeyindeki morfolojisine ve oryantasyonuna,
- PSI-elektrod arasındaki elektron transferine,
- Elektrod yüzeyi üzerindeki PSI katman sayısına,
- PSI'nın içerdiği pigment türüne ve miktarına bağlı olduğu belirlenmiştir.

Bugüne kadar birçok elektrod PSI'nın immobilizasyonunda kullanılmasına rağmen, grafenin elektrod olarak kullanıldığı PSI-grafen hibrid elektrodların kullanılmasına ait oldukça sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Grafen sahip olduğu iletkenlik, yüksek yük taşıma kapasitesi ve ışık geçirgenliği gibi özelliklerinden dolayı fotovoltaik uygulamalarda büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir. Grafen, altına göre daha ucuz bir malzeme olması nedeniyle,

performans artışına yönelik iyi bir biyoelektrod tasarımıyla fotovoltaik uygulamalarda kendine geniş bir yer bulabilir.

Öte yandan grafen-PSI elektrodlerden elde edilen fotoakım değerleri diğer yarı iletken yüzeylerle (TiO_2 , ZnO vb.) kıyaslandığında halen oldukça düşüktür. Genel olarak PSI'nın elektrod yüzeyine immobilizasyonunu ve elektron transferini artırmak için elektrod ile PSI arasında etkileşimi ve elektron transferini sağlayacak ara moleküllere ihtiyaç vardır. PSI'nın çok katmanlı bir film tabakasındaki gelişigüzel oryantasyonu, metalik yüzey üzerinde oluşan fotoakımın sönümlenmesine yol açmaktadır. Ancak bu durum, yarı iletken yüzeylerde yaşanmamaktadır. Dolayısıyla grafen gibi iletken bir yüzey üzerinde bu etkiyi minimize etmek için PSI'nın substrat yüzeyine spesifik olarak immobilize olması gerekmektedir. Oysa bugüne kadar yapılan, PSI'nın grafen üzerine entegre edildiği çalışmalarında, elektron transferini arttıracak ara moleküllerin kullanıldığı detaylı bir çalışma bulunmamaktadır.

Nanoyapılı tasarımlara sahip cihazlar, ışıkla yük ayrımının tetiklenmesi ve bundan yararlanarak enerji üretimi üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu amaçla, biyolojik sistemlerin uygun özelliklere sahip elektrodla entegre edildiği, ekonomik ve ışık absorplayabilen basit nano-hibrid sistemlerin geliştirilmesi büyük bir önem taşımaktadır. Son zamanlarda PSI kompleksinin çeşitli yarı iletken, metal ve karbon elektrod gibi ara yüzeylerle kombinasyonları denenmiş, ancak elektron transferi ve biyolojik türevlerin immobilizasyonu sırasında karşılaşılan güçlükler nedeniyle oldukça düşük verimler elde edilmiştir. Disiplinlerarası iş birliği gerektiren bu konuda literatürde maalesef sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır ve bu alanda ciddi bir açık söz konusudur.

Proje çalışmasında, oluşan fotoakım yoğunluğunu arttırmak ve ayrıca PSI'nın grafen yüzeyine etkili bir şekilde immobilizasyonu sağlamak amacıyla, PSI'nın grafen yüzeyine entegrasyonunun çeşitli köprüler üzerinden kontrollü olarak gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Böylece, literatürde bir eksiklik olarak görülen PSI'nın grafen yüzeyindeki oryantasyonu ve dağılımı detaylı bir şekilde araştırılmıştır.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

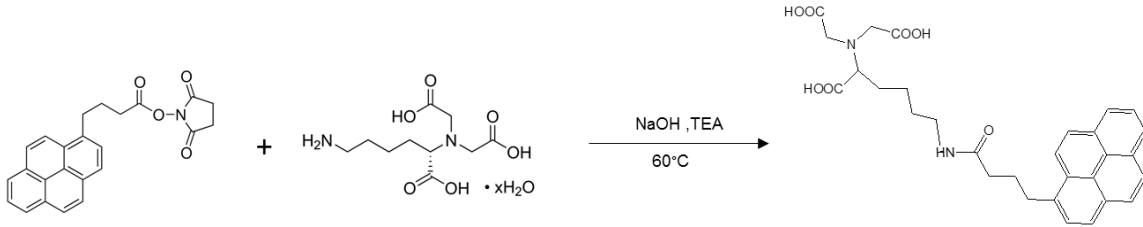
3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Biyotaklit güneş yakıt cihazı için grafen temelli elektrodların hazırlanması aşamasında kullanılan cihazlar; Cu folyo üzerinde tek katmanlı grafen'nin (SLG) büyütülmesi işleminde Kimyasal Buhar Biriktirme Sistemi (Vaksis CVD), elde edilen SLG'nin Cu yüzeyinden FTO yüzeyine transferi sonrası kalitesi ve katman sayısı Raman Spektroskopisi (WITec alph300 Series High-Resolution Optical and Scanning Probe Microscopy Systems), piren-NTA ve türevlerinin SLG üzerine entegre edildikten sonra yüzey analizi X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (Specs-Flex mode XPS), SLG ve modifikasyonu sonrasında elektrodların yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek için Alan Yayınımlı-Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM, Field Emission-Scanning Electron Microscopy) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM, Park Systems XE 100E), PSI'nin SLG elektrod yüzeyine entegrasyondan sonra Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis) ve transmitans ölçümleri için Shimadzu UV-1800 spektrofotometre, Foto-elektrokimyasal ölçümler için Versa STAT 3 Potansiyostat/galvanostat cihazı, elde edilen PSI tabanlı elektrodların zamana bağlı konfokal floresans ölçümleri için geriye saçılma geometrisi yöntemiyle çalışan Nikon Ti-S mikroskop kullanılmıştır. Moleküler yapı analizleri için gereken ¹H NMR (Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi) ve MALDI-TOF (Matriks ile desteklenmiş lazer desorpsiyon/ionizasyon uçuş zamanı kütle spektrometresi) ölçümleri sırasıyla Bruker AC-400 ve Bruker Microex LT cihazlarıyla yapılmıştır. MALDI-TOF ölçümlerinde ditranol (DIT) matriks olarak kullanılmıştır. PSI tabanlı elektrodların konfokal floresans karakterizasyonu, geriye saçılma geometrisi yöntemiyle çalışan Nikon Ti-S mikroskop kullanılarak yapılmıştır. Numuneler, objektifi 60x olan ışın demeti ayırıcısı ile (NA= 1.2, Nikon) 458 nm ışık (12 µW) üreten bir diyot lazerle uyarılmış, elde edilen spektrumlar 2 saniye boyunca kaydedilmiş ve floresans bozunma eğrileri 60 saniye boyunca ölçülmüştür. Floresans yoğunluk haritalarının görüntülenmesi için Nikon Eclipse ters çevrilmiş geniş alanlı mikroskop kullanılmıştır. Örnekler sırasıyla 365, 405, 480, 535, ve 630 nm emisyon dalga boylarına sahip LED ışık kaynaklarıyla uyarılmıştır. Işık kaynağının şiddeti 100 µW'da muhafaza edilerek dikroik ayna üzerinden (Semrock, FF665 DiO2) mikroskop objektif lense (PlanApo 100x, NA = 1.4, Nikon) yansıtılmıştır. Emisyon değeri belli bir dalga boyundaki ışığın geçmesine izin veren özel bir filtre (Thorlabs, FELH0650 ve FB690-10) kullanılarak belirlenmiş ve kazanım süresi 0.5 s olan Andor iXon3 EMCCD kamera ile saptanmıştır. Hazırlanan güneş hücrelerinin Akım-Voltaj karakterizasyonu için Keithley model 2400 dijital güç ölçer, yapay güneş ışığı için TriSOL Class AAA Standard Solar Simulators cihazı kullanılmıştır (AM 1.5 G, 100 mW/cm²).

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

1-Pirenbütirik asit N-hidroksisüksinimit ester (% 95, C₂₄H₁₉NO₄), N_α',N_α-bis(karboksimetil)-L-lisin hidrat (% 97, C₁₀H₁₈N₂O₆·xH₂O), 1-pirenbütanol (C₂₀H₁₈O), biotin (C₁₀H₁₆N₂O₃S), N,N'-disikloheksilkarbodiimit (% 99, C₆H₁₁N=C=NC₆H₁₁), 4-Dimetilaminopiridin (% 99, C₇H₁₀N₂), Biotin-maleimit (C₂₀H₂₉N₅O₅S), Nikel (II) sülfat heksahidrat (NiSO₄·6H₂O), Trietilamin ((C₂H₅)₃N), Avidin, Demir (III) nitrat nonahidrat (Fe(NO₃)₃·9H₂O), Cu (% 99.999), ultra saf su, hidroklorik asit (HCl), amonyum çözeltisi, dimetilformamid (DMF), aseton, poli(metilmetakrilat) (PMMA), 6,6-fenil C61 bütirik asit metil ester (PCBM), klorobenzen, poli(3-heksiltiyofen-2,5-diil) (P3HT), fosfat tamponu, N-hidroksisülfosüksinimid sodyum tuzu, sodyum klorür, Silika TLC Plaka, hidrojen peroksit çözeltisi (% 30), flor katkılı kalay oksit kaplı cam (FTO), indiyum katkılı kalay oksit kaplı cam (ITO), fosforik asit (H₃PO₄), alüminyum tel (% 99.999), altın tel (Au), molibden trioksit (MoO₃), lityum florür (LiF), Sitokrom C (cyt c₅₅₃), ekstremofilik kırmızı yosun Cyanidioschyzon merola, potasyum 2-morfolin-4-eletesülfonik asit hidroksit (MES-KOH), kalsiyum klorür (CaCl₂), magnezyum klorür (MgCl₂), gliserol, n-dodesil β-D-maltoside (DDM), sodyum klorür (NaCl), HEPES sodyum hidroksit (HEPES-NaOH).

3.2. Nitriлотriasetik Asit (NTA)–Piren Sentezi

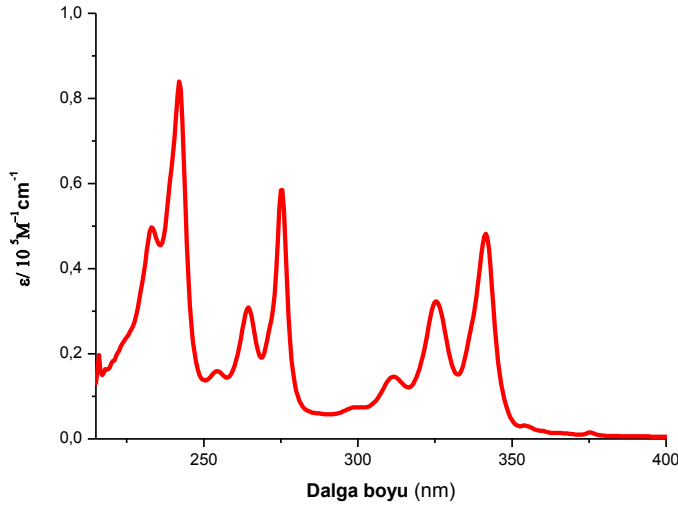


Şekil 20. Nitriлотriasetik asit (NTA)–piren sentezi.

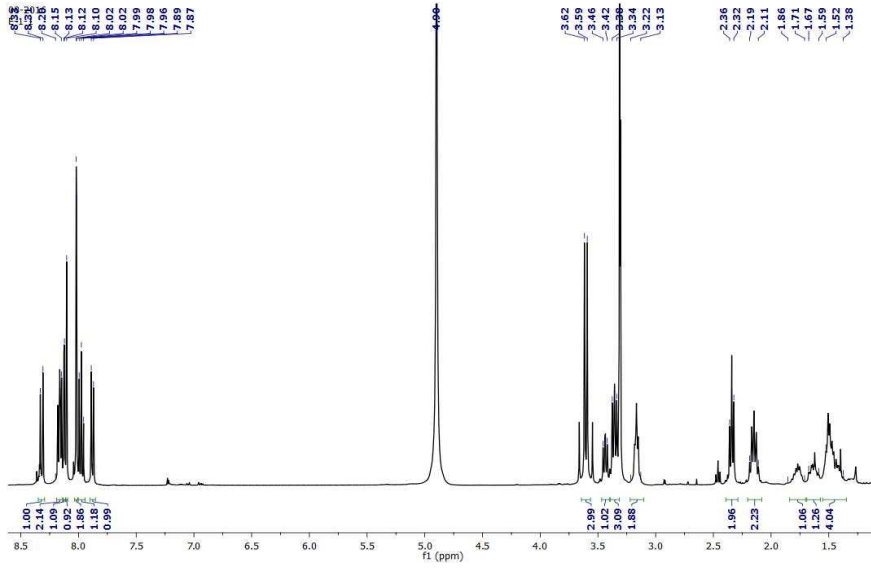
Nitriлотriasetik asit (NTA)–piren sentezi Şekil 24'de verildiği gibi Holzinger ve arkadaşlarının izlediği yöntemle yapılmıştır (Haddour vd., 2005). Bu amaçla 50 mg piren bütirik asit süksinimid ester (0.129 mmol) argon atmosferinde 5 ml kuru DMF (dimetilformamid) içerisinde mekanik karıştırıcı kullanılarak çözünmüş ve üzerine 68 mg N_α',N_α-bis(karboksimetil)-L-lisin hidrat (0.259 mmol) eklenmiştir. NTA'nın karışım içerisinde çözünmesi için 1.5 ml saf suda hazırlanan NaOH çözeltisi reaksiyon ortamına damlatılarak eklenmiştir. Son olarak çözeltinin içerisinde 2 damla trietilamin (TEA) eklenerek çözelti 3 gün boyunca 60 °C karıştırılmıştır. Çözgenin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra elde edilen katı madde saf su çözünmüş ve ortama HCl (1 M) eklenerek sarı renkli bir çökelti elde

edilmiştir. Saf su ile yıkanarak istenmeyen safsızlıklar ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ürün: 50 mg (0.09 mmol, % 72). Piren bütirik asit süksinimid ester ile N_{α}' , N_{α} -bis(karboksimetil)-L-lisin hidrat reaksiyona sokularak klasik amit ester eşleşme reaksiyonu üzerinden elde edilen nitrilotriasetik asit (NTA)-piren yapısının MeOH içerisindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumu Şekil 25'de verilmiştir. Moleküler yapı analizleri NMR ve MALDI-TOF yöntemleri ile de belirlenmiştir (Şekil 26 ve 27).

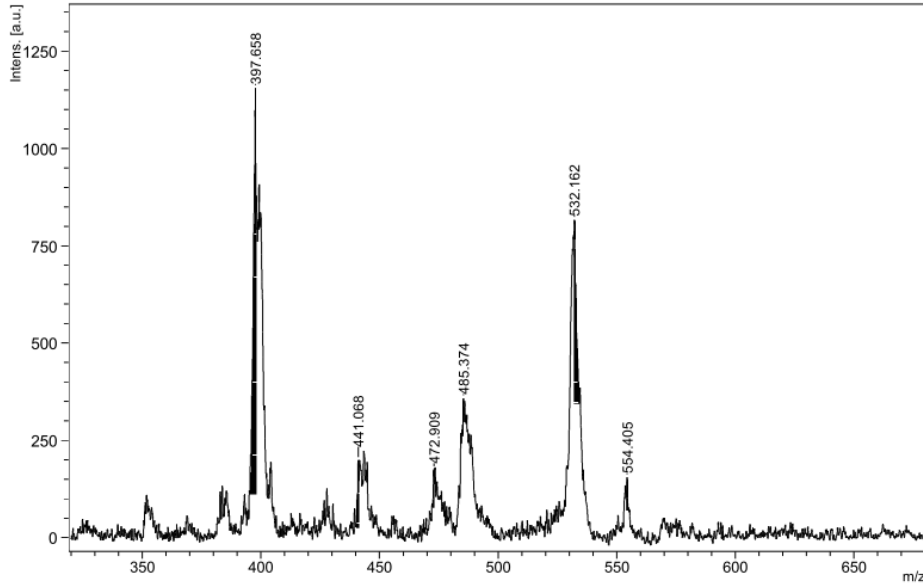
^1H NMR (400 MHz, MeOD- d_4) δ ppm: 8.32 (1H, d, $J=8$), 8.20-8.15 (2H, m), 8.11 (1H, d, $J=4$), 8.10 (1H, s), 8.02 (2H, d, $J=1.2$), 7.97 (1H, t, $J=8$), 7.88 (1H, d, $J=8$), 3.60 (3H, d, $J=8$), 3.45-3.41 (1H, m), 3.38-3.33 (3H, m), 3.21-3.13 (2H, m), 2.37-2.30 (2H, m), 2.21-2.08 (2H, m), 1.82-1.71 (1H, m), 1.69-1.58 (1H, m), 1.56-1.37 (4H, m). MS (MALDI-TOF, DIT): m/z $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$ için hesaplanan: 532.22, bulunan 532.162. UV (MeOH) λ_{max} : 343 (0.485), 327 (0.329), 313 (0.146), 276 (0.587), 266 (0.314), 254 (0.164), 243 (0.846), 232 (0.500). FT-IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3320, 3037, 2938, 2864, 1729, 1640, 1541, 1416, 1349, 1257, 1083, 840, 707.



Şekil 21. Nitrilotriasetik asit (NTA)-piren molekülüne ait MeOH içerisinde alınmış UV-Vis absorpsiyon spektrumu.



Şekil 22. Nitrilotriasetik asit (NTA)-piren molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 23. Nitrilotriasetik asit (NTA)-piren molekülüne ait MALDI-TOF doğrusal kütle spektrumu.

3.2.1. Piren-Bütanol Biotin Ester Sentezi

Piren-bütanol biotin ester sentezi (Şekil 28) Holzinger ve arkadaşlarının izlediği yöntemle yapılmıştır (Haddour vd., 2005). Bu amaçla 88 mg biotin (0.36 mol) argon ortamında 5 ml kuru DMF'de çözülmüş ve daha sonra sırasıyla 60 mg disikloheksilkarbodiimide (DCC) ile 101 mg dimetilaminopiridin (DMAP) karışıma eklenmiştir. Son olarak 1 ml kuru DMF içerisinde hazırlanan 100 mg piren bütanol (0.36 mol) reaksiyona damlatılarak eklenmiştir.

Karışım, 0 °C'de 1 saat süreyle karıştırılmış ve daha sonra oda sıcaklığında, argon atmosferinde 1 hafta boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Reaksiyon belirli aralıklarla TLC ile kontrol edilmiştir. Bir hafta sonra reaksiyon sonlandırılarak çözelti içerisindeki DMF vakumda uzaklaştırılmış ve sarı renkte bir madde elde edilmiştir. Bu ham ürün silikajel kolon kromatografisi (mobil faz CH₂Cl₂/EtOH, 95:5) ile saflaştırılmıştır. Elde edilen madde miktarı: 200 mg (0.40 mmol, % 40).

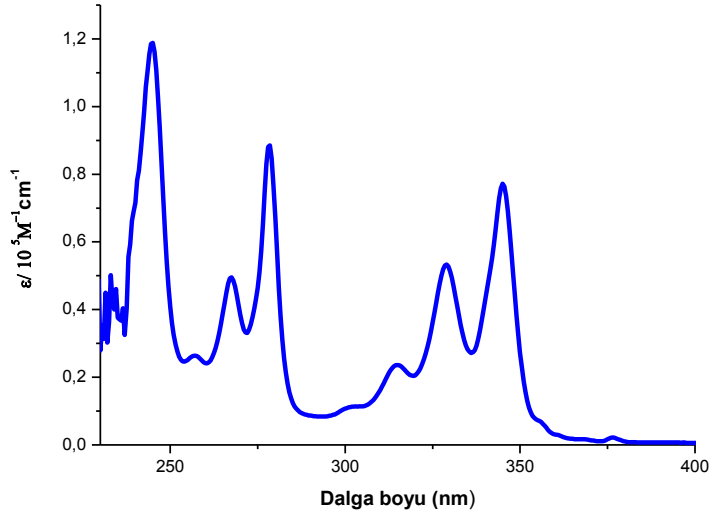


Şekil 24. Piren bütanol biotin ester sentezi.

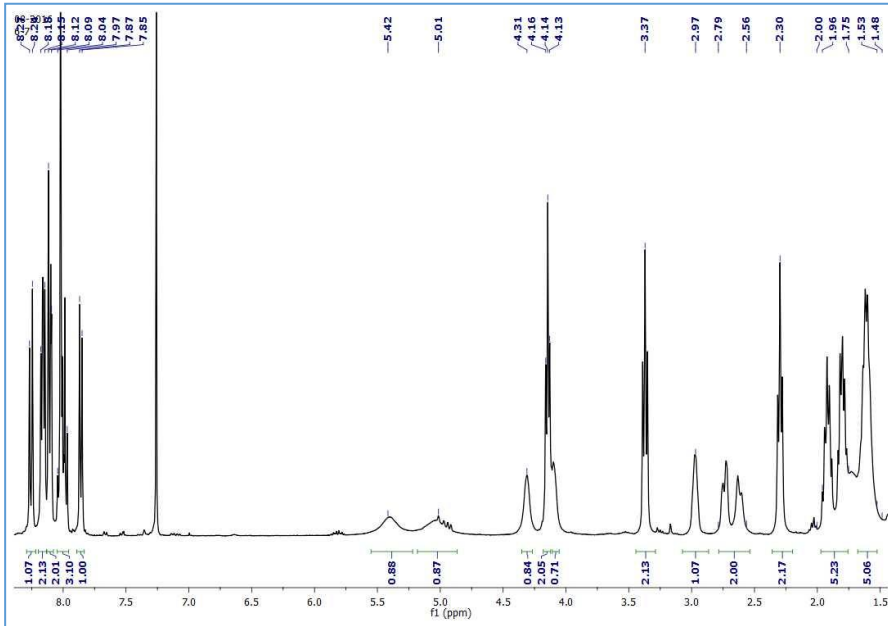
Piren-bütanol biotin ester molekülünün CHCl₃ içerisindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumu Şekil 29'da verilmiştir. Moleküler yapı analizleri NMR ve MALDI-TOF yöntemleri ile de belirlenmiştir (Şekil 30 ve 31).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8.25 (1H, d, *J*=8), 8.18-8.15 (2H, m), 8.12-8.09 (2H, m), 8.04-7.97 (3H, m), 7.86 (1H, d, *J*=8), 5.42 (1H, s), 5.01 (1H, s), 4.31 (1H, s), 4.14 (2H, t, *J*=4), 4.11-4.03 (1H, m), 3.37 (2H, t, *J*=8), 2.97 (1H, s), 2.78-2.56 (2H, m), 2.29 (2H, t, *J*=8), 1.96-1.74 (5H, m), 1.68-1.52 (5H, m). UV (CHCl₃) λ_{max}: 243 (1.184), 257 (0.259), 266 (0.490), 277 (0.888), 314 (0.239), 327 (0.539), 343 (0.770). MS (MALDI-TOF, DIT): m/z C₃₀H₃₄N₂O₃S için hesaplanan: 502.229, bulunan 502.131.

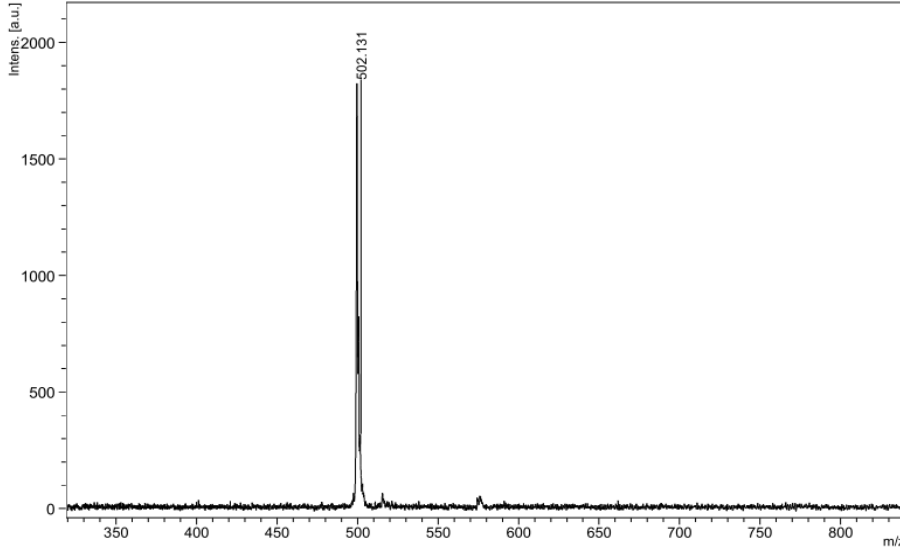
FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3553, 3230, 3077, 3040, 2926, 2858, 1733, 1689, 1480, 1465, 1267, 1170, 842, 755, 706, 681.



Şekil 25. Piren bütanol biotin ester molekülüne ait MeOH içerisinde alınmış UV-Vis absorpsiyon spektrumu.



Şekil 26. Piren bütanol biotin ester molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 27. Piren bütanol biotin ester molekülüne ait MALDI-TOF doğrusal kütle spektrumu.

3.3. PSI-LHCI Kompleksinin Ekstremofilik Kırmızı Alg Cyanidioschyzon Merola'dan Elde Edilmesi

Oldukça saf ve kararlı PSI-LHCI kompleksinin ekstremofilik kırmızı alg Cyanidioschyzon merola'dan elde edilmesi Varşova Üniversitesinde (Solar Fuels Laboratory Centre For New Technologies, University of Warsaw) Prof. Dr. Joanna KARGUL önderliğinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 32). PSI-LHCI kompleksinin kısaca ekstraksiyon ve saflaştırma işlemleri şu şekilde yapılmıştır: Yapısında $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Chla içeren tilakoidler karanlıkta, $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 40 dakika süreyle hafif ama sürekli karıştırılarak % 1 (w/v) β -dodesilmaltopiranosid (DDM) ile karıştırılmıştır (Şekil 32a). Tilakoid zarları içeren çözeltide çözünmeyen fraksiyonu uzaklaştırmak için 30 dakika boyunca $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de santrifüj yapılmış ve daha sonra elde edilen çözeltinin filtrenmesi 40 mM MES-KOH, pH 6.1, 10 mM CaCl_2 , 5 mM MgCl_2 , % 25 (w/v) gliserol, % 0.03 DDM ile takviye edilmiş tampon çözelti içeren DEAE TOYOPEARL 650 M kolonuna aktarılmıştır. Aşağıda listelenen sırada kolon işlemleri yapılmıştır;

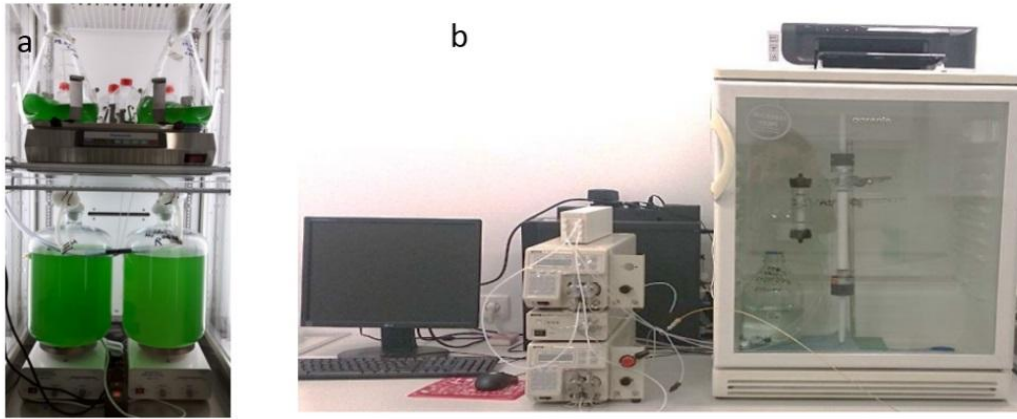
I: İyon Değişim Kromatografisi “TOYOPEARL[®] DEAE-650M - Ortam fazı DEAE (diethylaminoetil)”

II: İyon Değişim Kromatografisi “TOYOPEARL[®] DEAE-650S - Ortam fazı DEAE (diethylaminoetil)”

III: Boyut Dışlama Kromatografisi “Sephadex[®] G-25”

IV: İyon Değişim Kromatografisi “UNO Q-12”

Ham PSI-LHCI kompleksi numuneden ayırmak için kolon, 0.09 M NaCl, 40 mM MES-KOH, pH 6.1, 3 mM CaCl₂, %25 (w/v) gliserol, %0.03 DDM içeren düşük tuz tamponu ile yıkanmıştır. Yapılan kolon çalışmasından sonra PSI ile zenginleştirilmiş fraksiyonları tanımlamak için çözelti spektroskopik olarak analiz edilmiştir. Spektroskopik olarak varlığı tespit edilen PSI ile zenginleştirilmiş fraksiyonlar bir araya toplanarak taşıyıcı tampon içerisinde (40 mM HEPES-NaOH, pH 8.0) Spheadex G-25® (Sigma-Aldrich) filtrasyon kolonuna aktarılmıştır. Tuzdan arındırılmış ham PSI-LHCI, tuzdan ve diğer kimyasallardan ayırmak için 100-kDa MWCO diyaliz santrifüj tüpüne aktarılmıştır. Filtreleme tüpü ile konsantre hale getirilen PSI-LHCI bir sonraki saflaştırma aşamasından sonra sıvı azot içinde donmuş hale getirilmiş ve sonraki kullanıma kadar -80 °C'de saklanmıştır.

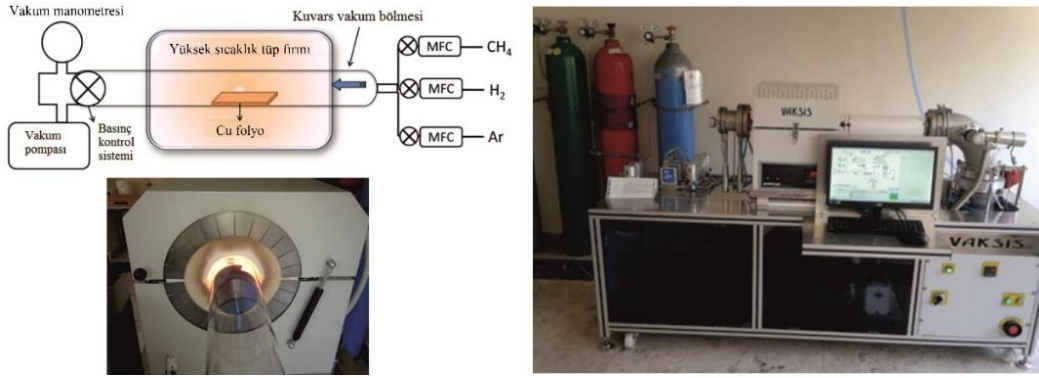


Şekil 28. PSI-LHCI saflaştırma işlemlerinde kullanılan cihazlar; (a) tilakoid içeren çözeltinin karanlıkta 4 °C'de karışmaya bırakıldığı sistem, (b) PSI-LHCI için tasarlanmış iyon değişim kromatografisi.

3.4. Grafenin Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemiyle Hazırlanması

Çalışmada grafen tabakalar Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD: Chemical Vapor Deposition) yöntemiyle farklı boyutlardaki bakır folyolar üzerinde üretilmiştir. Karbon kaynağı olarak metan gazı (CH₄), katalizör olarak 2x2 cm² boyutunda 0.025 mm kalınlığında saf Cu alttaşlar kullanılmıştır. Cu folyolar CVD sistemine yerleştirilmeden önce sırasıyla aseton, deiyonize su, asetik asit (10 dk), deiyonize su, aseton ve izopropanol ile temizlenip daha sonra havada kurutulmuştur. Kurutulan Cu folyolar bir kuvars küvet yardımıyla tüp fırının içerisine yerleştirilmiş ve sistem 10⁻⁶ Torr basınca kadar vakumlanmıştır (Şekil 33). Bu sayede su molekülleri ve yabancı atomların ortamdaki uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Sistemde bilgisayar yardımıyla kontrollü olarak H₂ ve Ar gaz akışı sağlanarak reaksiyon fırını 1000 °C

sıcaklığa getirilmekte ve sıcaklık istenilen değere ulaştığında Cu folyolar H_2 ve Ar gaz akışı altında ısıtılmaya maruz bırakılmaktadır. Bu tavlama işlemi Cu taneciklerinin (çekirdek) oluşmasını ve büyümesini sağlamak amacıyla yapılmaktadır. Ardından sisteme karbon kaynağı olarak belirli gaz akışlarında ve belirli sürelerde CH_4 verilerek Cu folyo üzerinde grafen tabakalarının büyümesi sağlanmaktadır. Fırın sıcaklığı yaklaşık $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında CH_4 , H_2 ve Ar gaz akışları kapatılarak sistem mekanik pompa yardımıyla vakum altına alınmıştır. Örnekler oda sıcaklığına ulaştığında azot gazı verilerek sistemin oda basıncına gelmesi sağlanmış ve Cu folyolar sistemden alınmıştır. Elde edilen grafen tabakalar Raman Spektroskopisi, SEM, AFM yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. CVD yöntemi sonrasında bakır levhalar (Şekil 34) istenilen boyutlarda kesilip üzerinde oluşan grafen yapılarının karakterizasyonu için ilk olarak Raman ölçümleri alınmıştır.



Şekil 29. CVD yöntemiyle grafen kaplama işleminin şematik gösterimi ve kullanılan cihaza ait resimler.

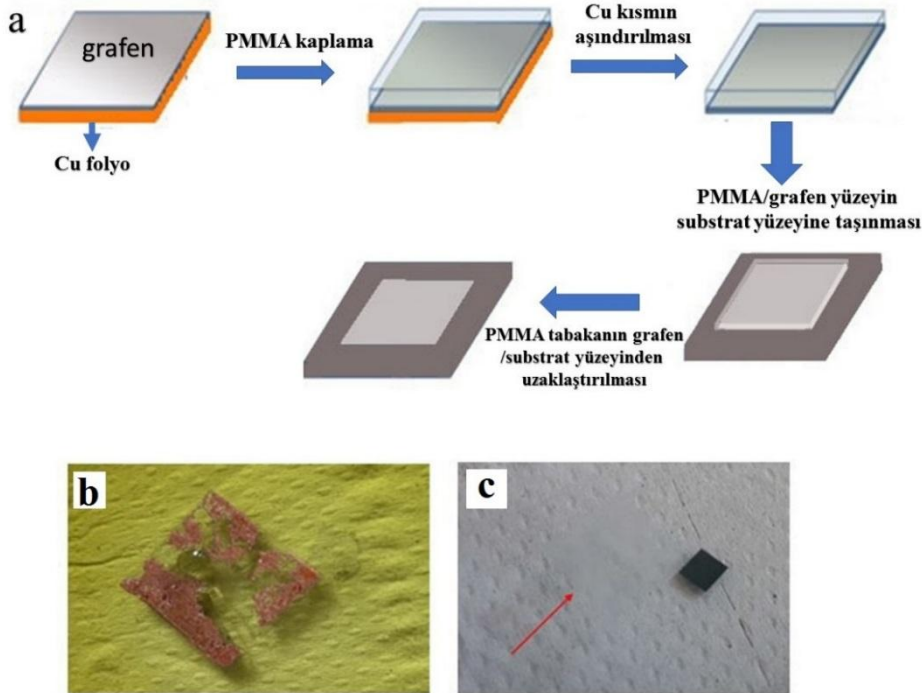


Şekil 30. CVD yöntemiyle grafen kaplanmış farklı boyutlardaki Cu folyolar.

3.5. Grafenin Farklı Yüzeyler Üzerine Transferi

Cu folyolar üzerinde büyütülen grafen tabakalar istenilen farklı alttaşlar üzerine transfer edilebilir. Bunun için ilk olarak Cu ile grafen tabakaların birbirinden ayrılması gerekmektedir. Bu doğrultuda büyütülen grafen tabakalar üzerine % 5'lik polimetilmetakrilat (PMMA) çözeltisi

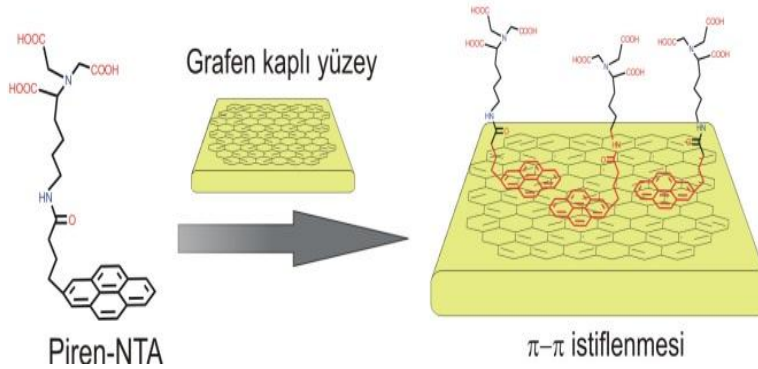
hazırlanarak dönele kaplama (spin coating) yöntemiyle 4000 rpm'de ve 40 saniye süreyle homojen olarak kaplanmıştır. PMMA tabakası, Cu çözüldükten sonra şeffaf halde kalan grafenin görünmesini ve grafen için destek tabaka olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Çözeltinin kuruması için malzeme 180 °C'lik fırında 5 dk boyunca ısıtılmıştır. Cu tabakasını çözmek için 6 ml ultra saf su, 2 ml % 69'luk nitrik asit çözeltisi hazırlanmış ve grafen kaplı Cu yüzey bu karışımda 3 dk süreyle bekletilmiştir. Hemen ardından 200 g demir(III)nitrat nonahidrat ve 400 ml deiyonize su çözeltisi hazırlanmış ve malzeme bu çözeltide aşındırma işlemi (etching) için 1 gün beklenmiştir. Cu'dan arındırılmış grafen üzerindeki PMMA, saf su içesine alınmış ve sonra metal kalıntılarından arındırılmak üzere % 2'lik HCl (2 ml HCl + 15 ml saf su) içerisinde 10 dk bekletilmiştir. Daha sonra grafen-PMMA tabakası tekrar deiyonize suya konulmuştur. Grafen-PMMA tabakası, daldırıp alma yöntemiyle çalışmada kullanılacak 1x1 veya 2x2 cm²'lik FTO üzerine aktarılmıştır. Bu işlemden sonra asetonla PMMA'nın ortamdan uzaklaştırılması için malzeme %99.9 saflıktaki asetonla 40 °C'de 30 dk süreyle bekletilmiş ve yıkama işlemi yapılmıştır (Şekil 35).



Şekil 31. Grafenin farklı substrat üzerine transferinin şematik gösterimi, (b) PMMA/grafen tabakası altında kalan bakırın aşındırılması, (c) PMMA/grafen tabakasının saf su ile temizlendikten sonraki görüntüsü.

3.6. Grafen Yüzeyin Nitritotriasetik Asit (NTA)–Piren İle Fonksiyonelleştirilmesi

Proje çalışmasında Varşova Üniversitesi'nden temin edilen PSI'nın grafen yüzeyine seçimli olarak oryantasyonunun sağlanması için nikel bağlı nitritotriasetik asit (NTA) substitüe piren molekülleri ile grafen yüzeyi modifiye edilmiştir. Aromatik yapıdaki piren molekülleri bir tür çapa görevi görerek grafen yüzeyine π - π etkileşimleri üzerinden bağlanmakta ve bu sayede elektrod yüzeyinin NTA ligandlarıyla modifikasyonu sağlanmaktadır. Bu amaçla öncelikle CVD yöntemiyle sentezlenen grafen yüzeyinin π - π istifleme yoluyla modifikasyonu sağlanmıştır (Şekil 36). Bunun için ilk olarak DMF içerisinde hazırlanan NTA substitüe piren çözeltisinden 3 μ L (2 mmol.L⁻¹) grafen yüzeyine damlatılarak bir saat beklemeye bırakılmıştır. Daha sonra bağlanmamış grupları yüzeyden uzaklaştırmak için elektrod DMF çözeltisinde durulanmıştır. 1 saatlik inkübasyondan sonra SLG filmler üzerindeki piren-NTA ile Ni²⁺ katyonlarını etkileşime sokmak amacıyla 1 saat süreyle Milli-Q suda 100 mM NiSO₄ ile inkübe edilmiştir. Bu şekilde grafen yüzeyin NTA substitüe piren ile kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elektrod yüzeyine ait karakterizasyon işlemleri XPS analizleriyle ortaya konmuştur.

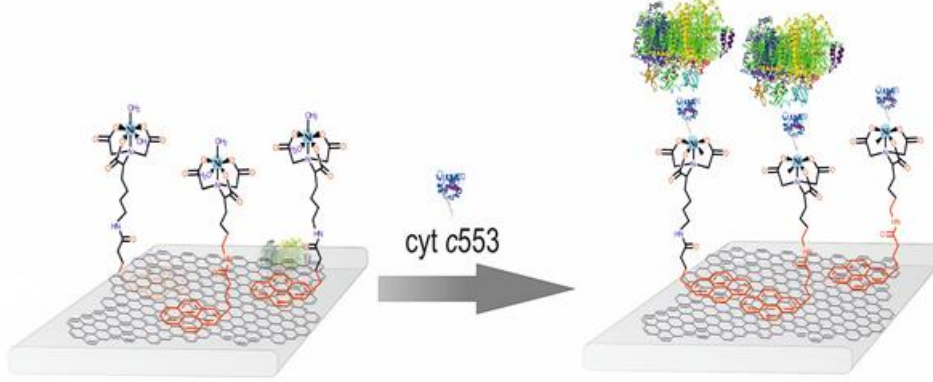


Şekil 32. NTA bağlı pirenil grubuyla grafen yüzeyinin π - π etkileşimleri üzerinden fonksiyonelleştirilmesi (Singh vd., 2015).

3.7. PSI'nın Cyt C₅₅₃/Ni-NTA Köprüsü Üzerinden Grafen Elektrod Yüzeyine Bağlanması

Piren-NTA ile fonksiyonelleştirilmiş grafen yüzeyin histidin bağlı cyt c₅₅₃ vasıtasıyla PSI'ya bağlanabilmesi için öncelikle Ni²⁺ tuzları kullanılarak NTA grubuyla bir şelat oluşturulmuştur. Bu amaçla, daha önceden hazırlanan Ni/piren-NTA/grafen/FTO elektroda histidin bağlı cyt-c₅₅₃ ve PSI'nın bağlanması için elektrod oda sıcaklığında 30 μ M cyt c₅₅₃ çözeltisinde (5 mM fosfat çözeltisi kullanılarak hazırlanan) 2 saat süreyle ve sonrasında 0.2 μ M PSI çözeltisi

içerisinde (5 mM fosfat çözeltisi kullanılarak hazırlanan) 4 °C'de ve karanlık bir ortamda gece boyunca bekletilmiştir (Şekil 37).



Şekil 33. PSI'nın cyt c_{553} ve NTA bağlı pirenil grubu üzerinden grafen yüzeyine entegrasyonu.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

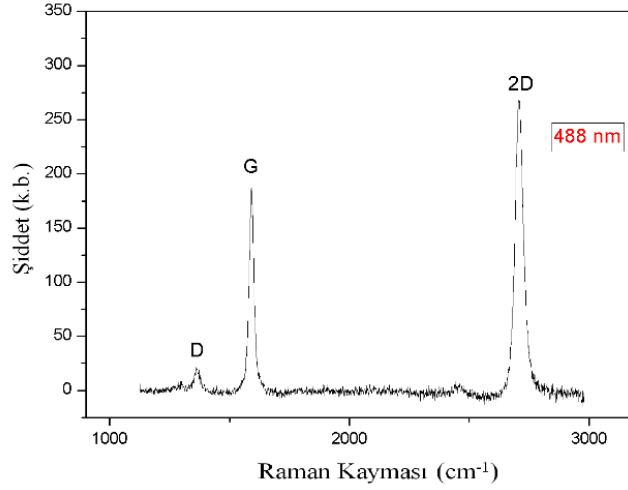
4.1. Cu Yüzey Üzerinde Oluşturulan Tek Katmanlı Grafen Yapısının Karakterizasyonu

CVD yöntemiyle farklı boyutlardaki bakır folyolar üzerinde üretilen SLG yapılarının karakterizasyonu için Raman spektroskopisinden faydalanılmıştır. SLG/Cu örneği için yapılan bir diğer karakterizasyon çalışması ise AFM analizdir. AFM ölçümü sonrasında elde edilen morfolojik görüntüler ile Cu yüzeyi üzerindeki tek katmanlı grafenin görüntülenmesi amaçlanmıştır.

4.1.1. Tek Katmanlı Grafen Yapısının Raman Ölçümleri

Raman spektroskopisi farklı yüzeyler üzerinde hazırlanan karbon tabakaların incelenmesinde çok etkili bir analiz yöntemidir. Bu yöntem, grafen katmanlarının sayısı ve yapıda oluşabilecek kusur yoğunluğu, safsızlık gibi istenmeyen yapıların olup olmadığının saptanmasında belirleyicidir. Şekil 38'de, 40×40 μm^2 'lık bir alan üzerinde yer alan SLG yapısına ait ortalama Raman spektrumu gösterilmektedir. Cu yüzey üzerinde bulunan grafen katmanının 488 nm dalga boyunda uyarılmasıyla elde edilen D, G ve 2D pikleri sırasıyla 1361, 1588 ve 2688 cm^{-1} 'de saptanmıştır. D bandı ile D/G band oranının kombinasyonu, grafenin π -sistemindeki kusurları ve kalitesi hakkında fikir verirken, 2D bandı alttaşı yüzeyi

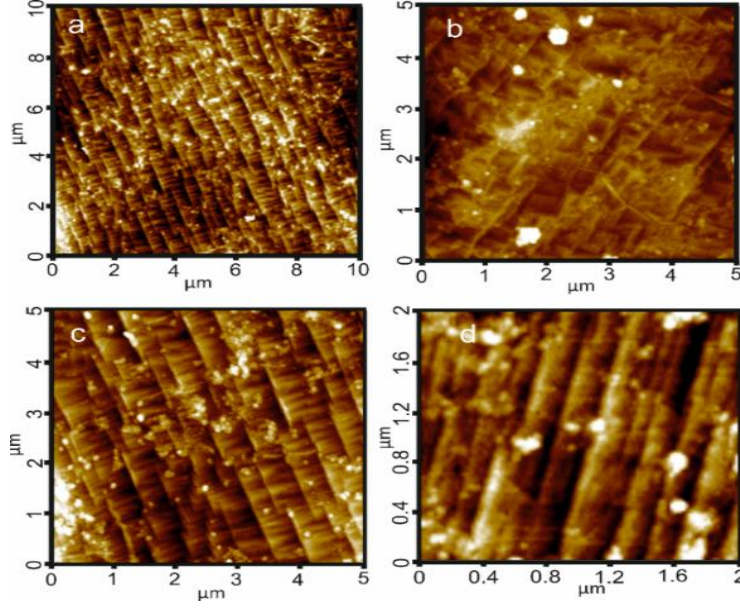
üzerinde oluşan grafen katmanlarının sayısı hakkında bilgi vermektedir. Şekil 38'deki Raman spektrumu, neredeyse ihmal edilebilir bir D bandı varlığından dolayı yüksek kaliteli bir grafen yapısının oluştuğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra keskin ve simetrik 2D bandı (yüksek 2D/G pik oranının varlığında), tek tabakalı bir grafen yapısının elde edildiğinin bir kanıtıdır.



Şekil 34. CVD yöntemiyle Cu folyo üzerine kaplanmış tek katmanlı grafene ait Raman spektrumu.

4.1.2. Tek Katmanlı Grafen Yüzeyinin AFM Ölçümleri

Tek katmanlı grafenin yapısı, kalitesi ve yüzeyde kapladığı alan, Cu yüzeyinin morfolojik olarak taklit edilmesine ve kullanılan bakırın içerdiği safsızlıklara göre değişmektedir. Çalışmamızda kullanılan yüksek saflıktaki tek katmanlı grafen/Cu yüzeyinin morfolojisini gösteren AFM görüntüleri Şekil 39'da verilmektedir. Elde edilen görüntülerde Cu yüzeyinde büyütülen grafen katmanı açıkça görülmektedir.



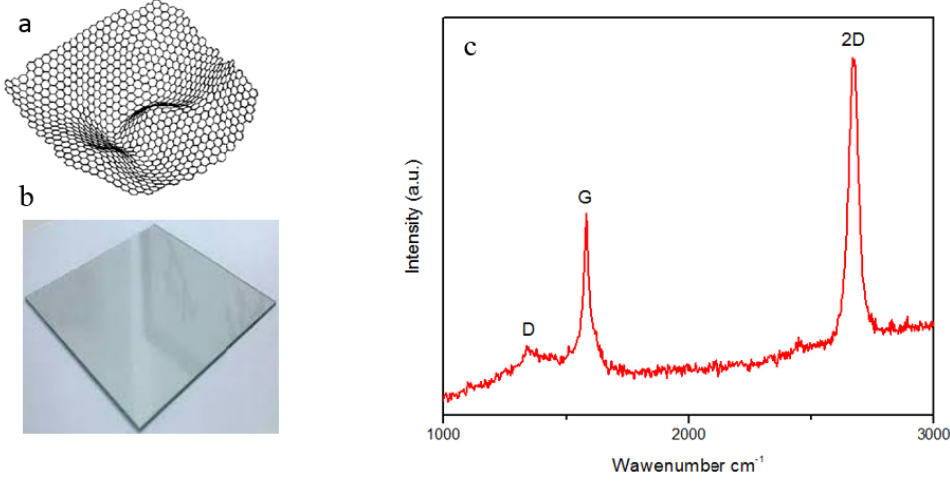
Şekil 35. Tek katmanlı grafen kaplı Cu yüzeylere ait AFM görüntüleri.

4.2. FTO Yüzey Üzerine Transfer Edilen Tek Katmanlı Grafen Yapısının Karakterizasyonu

FTO yüzeyine transfer edilen SLG'nin (SLG/FTO) karakterizasyonu için sırasıyla Raman spektroskopisi, FE-SEM ve AFM yöntemlerinden yararlanılmıştır. SEM analizlerinde daha çok, grafenin FTO yüzeyine taşınması sırasında elektrod yüzeyinde meydana gelebilecek kusurların incelenmesi ve elektrod kalitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. SLG/FTO yüzeyinde oluşabilecek en büyük kusurun PMMA'dan gelebileceği düşünüldüğünde, SEM analizi hazırladığımız her bir elektrod için vazgeçilmez bir yöntem olmuştur. AFM ölçümleri sayesinde de FTO yüzeyin SLG ile kaplandıktan sonra yüzey pürüzlülüğünün nasıl değiştiği hakkında bilgi edinilmiştir.

4.2.1. FTO Yüzey Üzerine Transfer Edilen Tek Katmanlı Grafen Yapısının Raman Ölçümleri

Grafen tabakasının FTO yüzeyi üzerindeki varlığı analizi Raman spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 40'da, FTO yüzeyine (1.5x1.5 cm²) transferi yapılan SLG'nin ortalama Raman spektrumu gösterilmektedir. Elde edilen Raman spektroskopisi FTO yüzey üzerinde bulunan SLG'nin (bakır yüzeyindeki grafenin tespiti için yapılan Raman analizinde olduğu gibi) 488 nm dalga boyunda uyarılmasıyla elde edilen D, G ve 2D pikleri sırasıyla 1361, 1584 ve 2678 cm⁻¹'de saptanmıştır. Şekil 40'da verilen Raman spektrumu, neredeyse ihmal edilebilir bir D bandı varlığından dolayı yüksek kaliteli grafen yapısının FTO yüzeyine transferinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

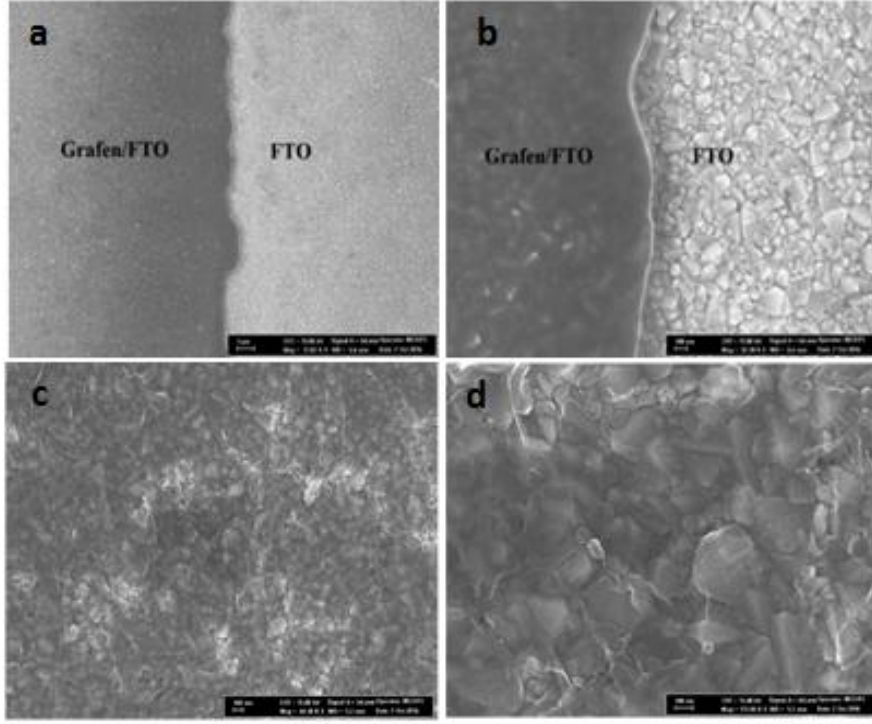


Şekil 36. a) SLG levha modeli, b) istenilen ölçülerde kesilmiş FTO cam, c) FTO yüzey üzerinde bulunan SLG'ye ait Raman spektrumu.

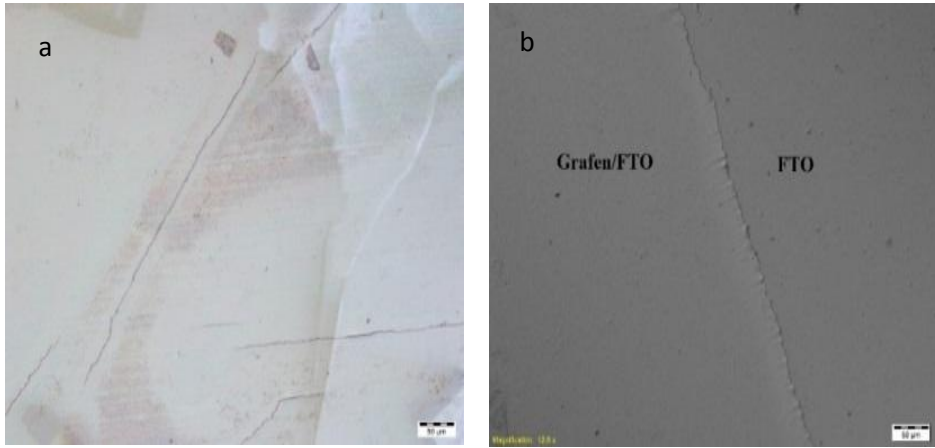
4.2.2. FTO Yüzey Üzerine Transfer Edilen Tek Katmanlı Grafen Yapısının FE-SEM Ölçümleri

FTO yüzey üzerindeki SLG'ye ait FE-SEM görüntüleri Şekil 41'de verilmiştir. Görüntülerden anlaşılacağı üzere, FTO yüzey üzerindeki grafen tabakası rahatlıkla görülmektedir. SLG'nin yüksek geçirgenlik (transmittance) özelliğinden dolayı, grafen tabakanın altındaki FTO yüzeyin pürüzlü yapısı rahatlıkla görülmektedir (Şekil 41c-d).

Şekil 42'de aynı örneğe ait polarize ışık mikroskop görüntüleri verilmektedir. Şekil 42a ve b'de grafen ile kaplı olan ve olmayan FTO yüzeyler arasındaki fark, sınır noktasından açıkça görülmektedir. Şekil 43c ve d'de ise tek tabakalı grafenin FTO yüzeyini tamamen kapladığı görülmektedir.



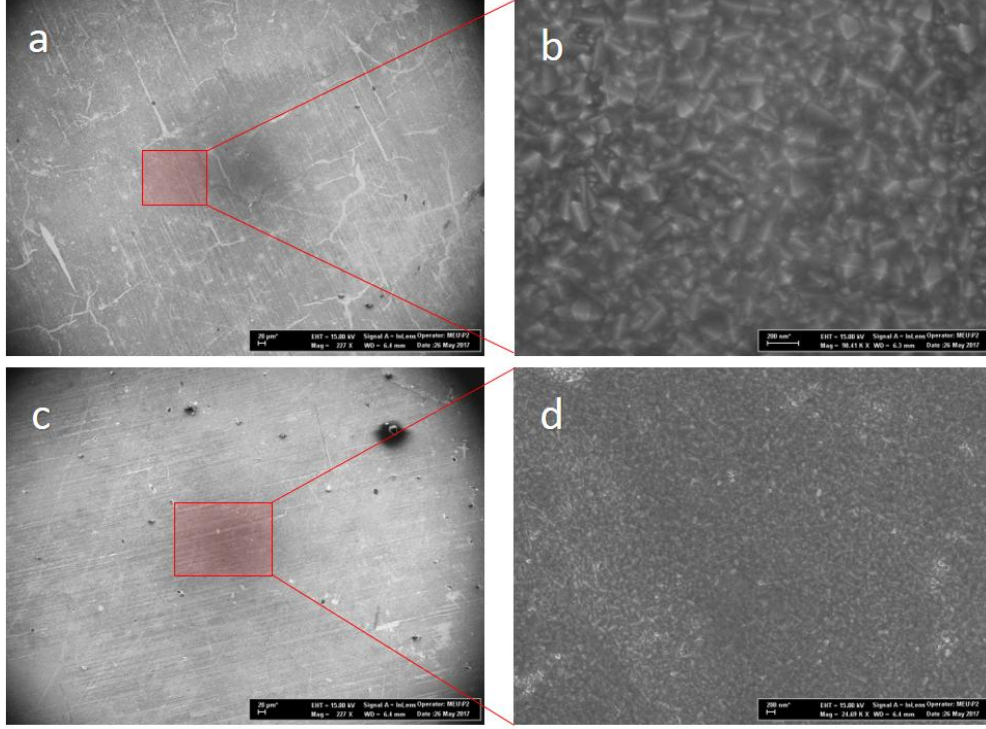
Şekil 37. FTO yüzey üzerine transfer edilen tek katmanlı grafene ait FE-SEM görüntüleri.



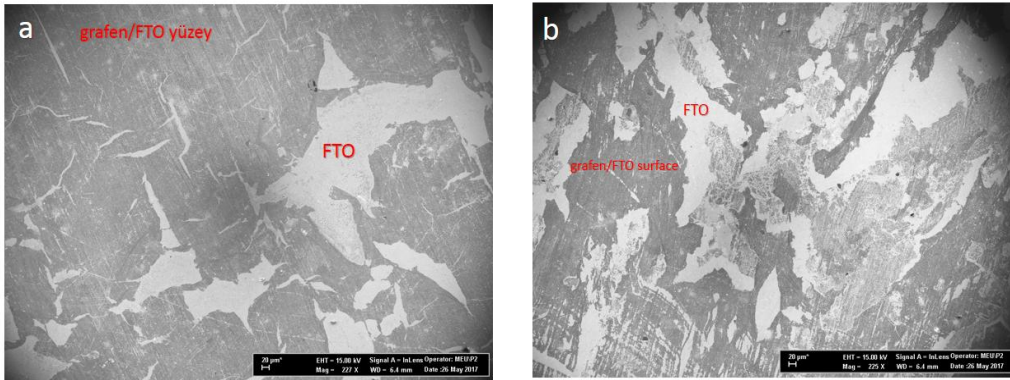
Şekil 38. FTO yüzey üzerine transfer edilen tek katmanlı grafene ait polarize ışık mikroskobu görüntüleri.

Bir diğer SLG/FTO elektrodun FE-SEM görüntüleri $0.64 \times 0.64 \text{ mm}^2$ bir alandan alınmış ve iyi kalitedeki grafen tabakasının FTO yüzeyindeki varlığı tespit edilmiştir (Şekil 43). Diğer taraftan Şekil 44'de verilen FE-SEM görüntülerinde, PMMA'yı grafenden ayırma çalışmalarında meydana gelen fiziksel deformasyonlar da açıkça görülmektedir. Bu

deformasyonlardan kaynaklanabilecek sorunların minimize edilmesi amacıyla her bir SLG/FTO elektrod yüzeyi FE-SEM ile incelendikten sonra diğer çalışmalara geçilmiştir.



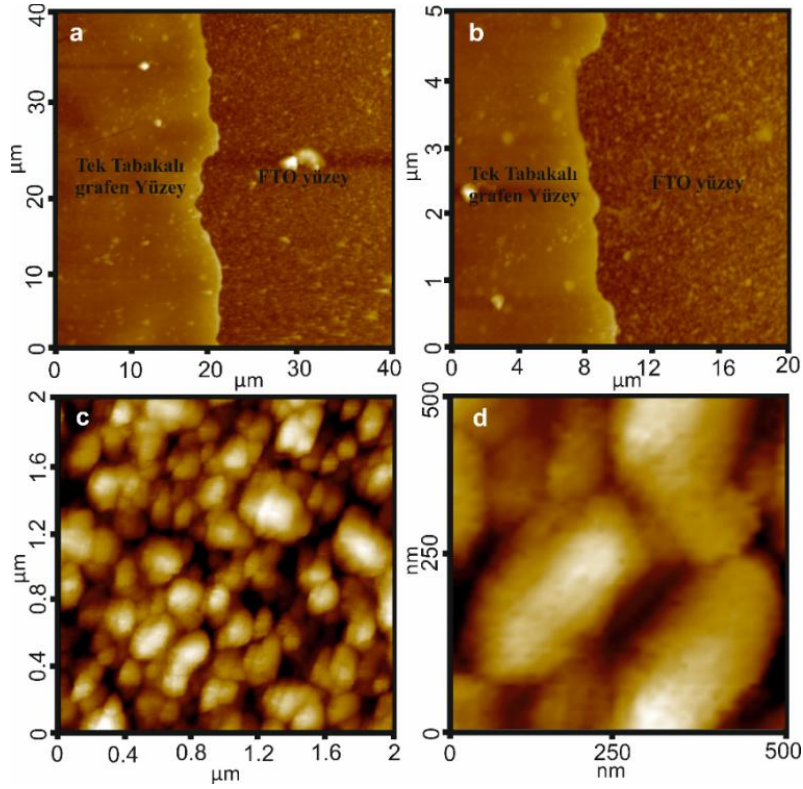
Şekil 39. a-d) Aynı örnek yüzeyinin farklı alanlarından alınmış SLG/FTO elektroda ait FE-SEM görüntüleri, b) (a)'nın büyütülmüş alanının, d) (c)'nin büyütülmüş alanının FE-SEM görüntüsü.



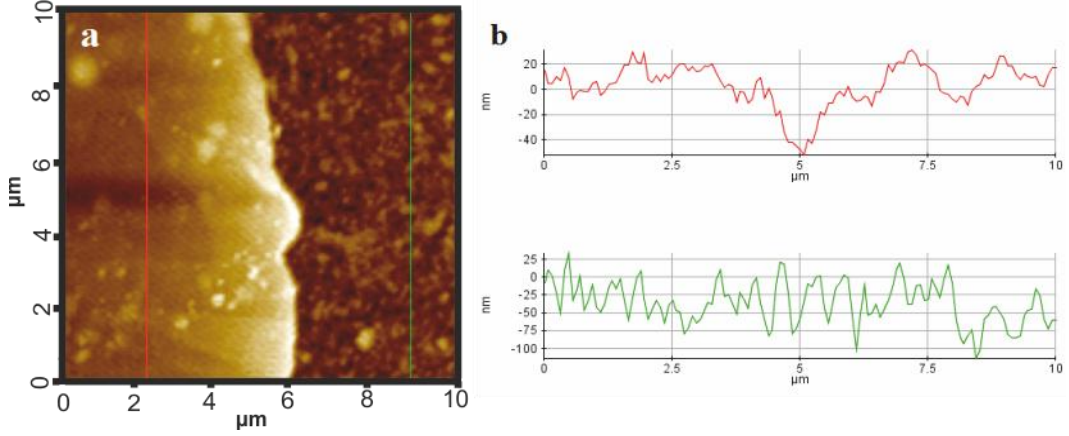
Şekil 40. a, b) Aynı örnek yüzeyi üzerinde, farklı alanlardan alınmış SLG/FTO elektroda ait FE-SEM görüntüleri.

4.2.3. FTO Yüzey Üzerine Transfer Edilen Tek Katmanlı Grafen Yapısının AFM Ölçümleri

Elde edilen SLG yapısının morfolojisi hakkında daha iyi bilgi edinmek amacıyla AFM ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla, SLG ile kaplanmış ve nispeten yüksek pürüzlülük sergileyen FTO yüzey alanının morfolojisine bakılmıştır. Şekil 45'de SLG/FTO elektrod yüzeyine ait, temassız tarama modunda (NC-AFM) alınmış AFM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 45a ve b'de, grafen ile kaplı olan ve olmayan FTO yüzeyler arasındaki fark, sınır noktasından açıkça görülmektedir. Şekil 45c ve d'de ise tarama alanı olarak sadece grafen tabakasının FTO yüzey üzerinde olduğu alan seçilmiştir. SLG/FTO elektroda ait AFM sonuçlarından da görüldüğü üzere (Şekil 46), FTO yüzeyin grafen ile kaplanmasıyla yüzey pürüzlülüğünün 23.9 nm'den (Ra, yeşil çizgi, FTO'nun tek başına yüzey pürüzlülüğü) 12.6 nm'ye (Ra, kırmızı çizgi, SLG/FTO) düştüğü belirlenmiştir. Bu durum beklendiği gibi grafen tabakanın FTO yüzey pürüzlülüğünü azaltmasının bir göstergesidir.



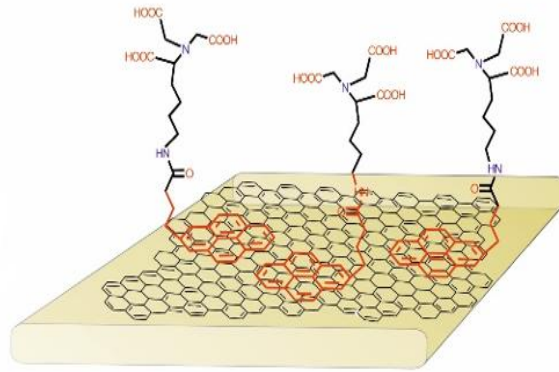
Şekil 41. SLG/FTO elektroda ait AFM görüntüleri.



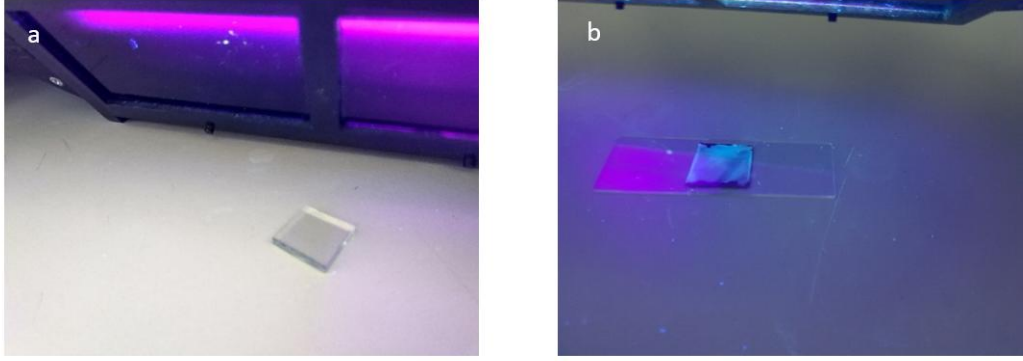
Şekil 42. (a) SLG/FTO elektroda ait topografik AFM görüntüsü, (b) SLG ile kaplı olan (kırmızı çizgi) ve olmayan (yeşil çizgi) yüzeylere ait AFM yükseklik profilleri.

4.3. Piren-NTA İle Fonksiyonelleştirilmiş SLG/FTO Elektrod Yüzeyinin XPS Analizi

SLG/FTO elektrod yüzeyinin NTA substitüe piren ile kaplanma işlemleri yapılmış (Şekil 47) ve ilk olarak Raman yöntemiyle karakterize edilmiştir. Kaplama kalitesinin kontrolü amacıyla Raman ölçümleri öncesinde, piren-NTA ile fonksiyonelleştirilmiş SLG/FTO yüzey UV lamba altında incelenmiştir. Şekil 48a'da görüldüğü üzere elektrod yüzeyi UV ışık altında herhangi bir ışımaya vermezken piren-NTA ile fonksiyonelleştirildikten sonra şiddetli bir ışımaya yapmaktadır (Şekil 48b). Bu durum, piren-NTA moleküllerinin UV aktif bir malzeme olmasından kaynaklanmaktadır ve bu özelliği kaplama sırasında yüzeyin kontrolü hakkında bir fikir vermektedir.

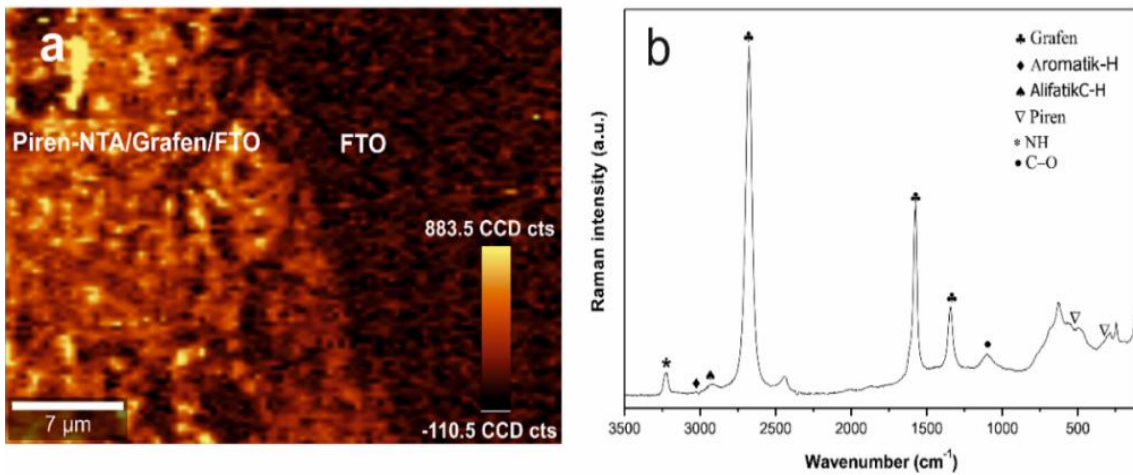


Şekil 43. XPS analizi yapılan SLG/FTO elektrod yüzeyin NTA substitüe piren molekülleri ile kaplandıktan sonraki şematik gösterimi.



Şekil 44. UV ışık altında piren-NTA ile kaplanmamış (a) ve kaplanmış (b) SLG/FTO elektroda ait yüzey görüntüleri.

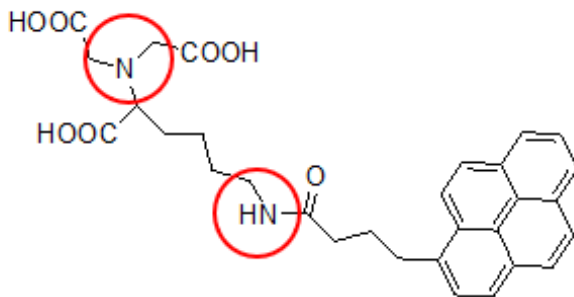
Raman spektrumunda SLG yapısından gelen piklerin yanında piren-NTA molekülün içerdiği fonksiyonel grupların pikleri de görülmektedir. Şekil 49a'da piren-NTA/SLG/FTO elektrod yüzeyi üzerindeki 2D pik yoğunluğunun Raman haritası verilmektedir. Sarı renkli bölgeler piren-NTA moleküllerinin ve SLG tabakasının FTO yüzey üzerindeki yoğunluğunu göstermektedir. Raman ölçümünde kullanılan lazer kaynağının yüksek şiddetinden dolayı piren-NTA molekülleri kısa bir süre sonra deformasyona uğramış ve bu nedenle aynı alan üzerinde yapılan analizlerde elde edilen Raman pikleri her ölçümde farklılık göstermiştir. Bu durum, piren-NTA moleküllerinin SLG/FTO yüzey üzerindeki varlığının tespiti için X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) yönteminin kullanılmasıyla çözülmüştür. XPS elektrod yüzeylerin kimyasal bileşimini araştırmak için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir.



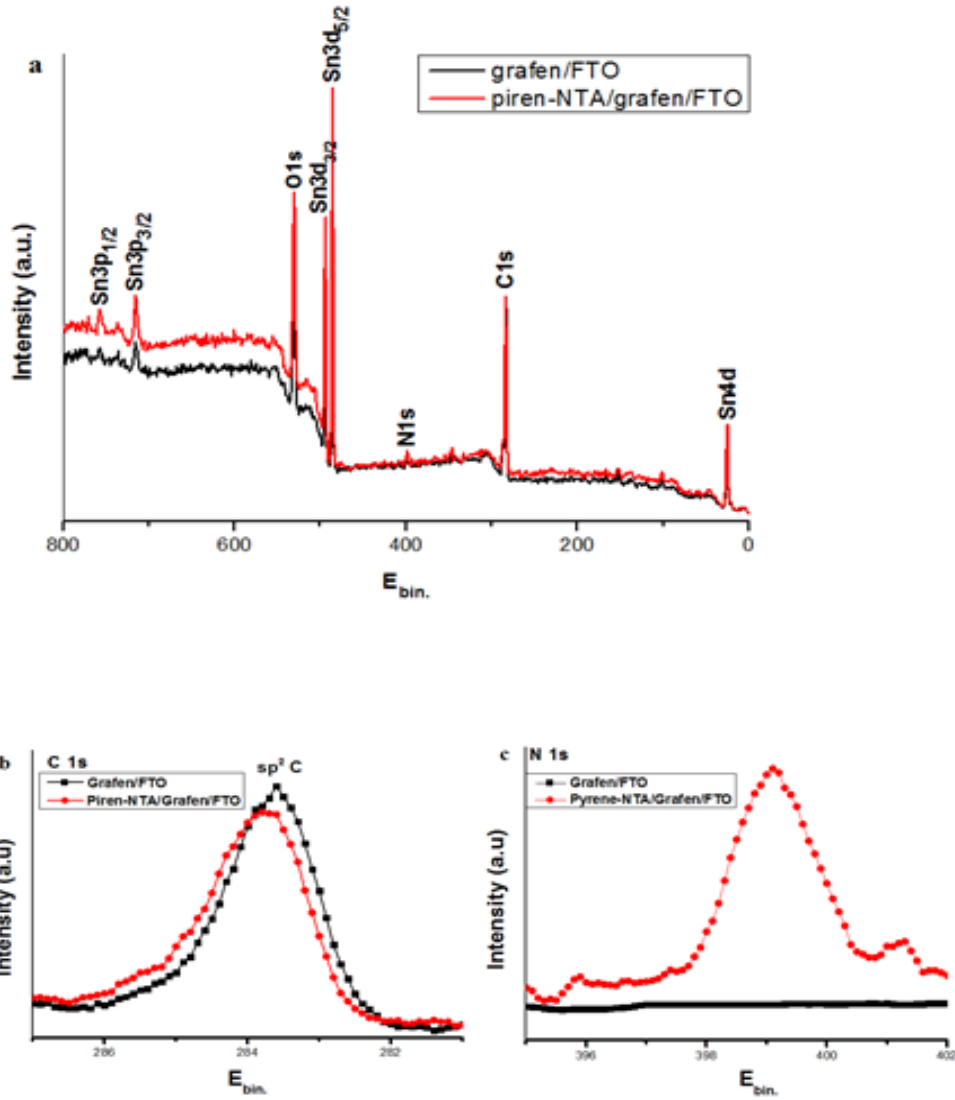
Şekil 45. Piren-NTA/Grafen/FTO elektrod yüzeyine ait (a) 2D pik yoğunluğunun Raman haritası, (b) Raman spektrumu.

Grafenin benzersiz özelliklerinin korunmasındaki etkili yöntemlerden birisi de piren ve onun türevleri gibi yaygın π -sistemi içeren moleküllerle kovalent olmayan fonksiyonel etkileşimlerin oluşturulmasıdır. Şekil 51'de piren-NTA/SLG/FTO ve SLG/FTO elektrod yüzeylerine ait XPS spektrumları verilmektedir. Şekil 51a'daki XPS spektrumu, piren-NTA/SLG/FTO için yüzeyde kalay, oksijen, karbon ve azot'un mevcut olduğunu ortaya koymaktadır. $\text{Sn}3d_{5/2}$, O 1s, C1s ve N 1s'e karşılık gelen sinyaller 486.7 eV, 530.6 eV, 284,1 eV ve 399,1 eV'de saptanmıştır. Piren-NTA (Şekil 50) molekülünün grafen yüzeyine başarılı bir şekilde entegrasyonun teyidi, XPS ölçümleri ile piren ve grafen yapılarından gelen C1s ve N1s katkılarının ortaya çıkarılmasıyla yapılabilir. Ana bileşen grafen ve piren çekirdeğindeki sp^2 karbonuna karşılık gelen C1s çekirdeğinin seviyesi Şekil 51b'deki XPS spektrumunda verilmiştir. XPS C1s spektrumu SLG/FTO 283.4 eV iken piren NTA/SLG/FTO için C1s spektrumu 284.1 olarak saptanmıştır. XPS C1s spektrumundaki bağ yapma enerjisindeki bu kayma, piren-NTA'nın grafen ile yapmış olduğu fonksiyonel yapının varlığını gösterirken, piren-NTA yapısındaki azotun XPS N1s spektrumunda 399.1 eV'da saptanması, molekülün grafen yüzeyindeki varlığının bir diğer kanıtı olmuştur (Şekil 51c). Ayrıca fonksiyonel yapıda çok düşük oksit seviyesi ve nispeten az miktarda sp^3 karbon bağının olması (piren kaplamasına rağmen), grafen alt tabakasının yüksek kalitesi ve düşük kusur seviyesini göstermektedir.

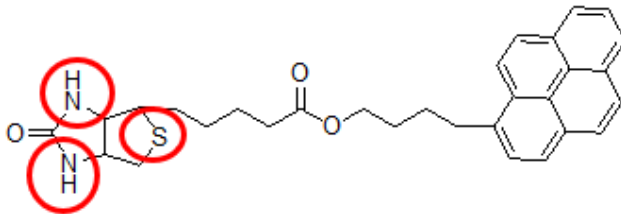
Şekil 53'de verilen XPS spektrumu, piren-bütanol biotin ester/SLG/FTO için yüzeyde kalay, oksijen, karbon, azot ve kükürt'ün mevcut olduğunu ortaya koymuştur. $\text{Sn}3d_{5/2}$, O1s, C1s, N1s, S2p'ye karşılık gelen sinyaller 486.7 eV, 530.6 eV, 284.1 eV, 399.1 eV, 167.6 eV'da saptanmıştır. Piren-bütanol biotin ester (Şekil 52) yapısındaki azot ve kükürtün XPS N1s spektrumunda 399.1 eV'da ve S2p spektrumunda 167.6 eV'da saptanması, molekülün grafen yüzeyindeki varlığını açıkça göstermektedir.



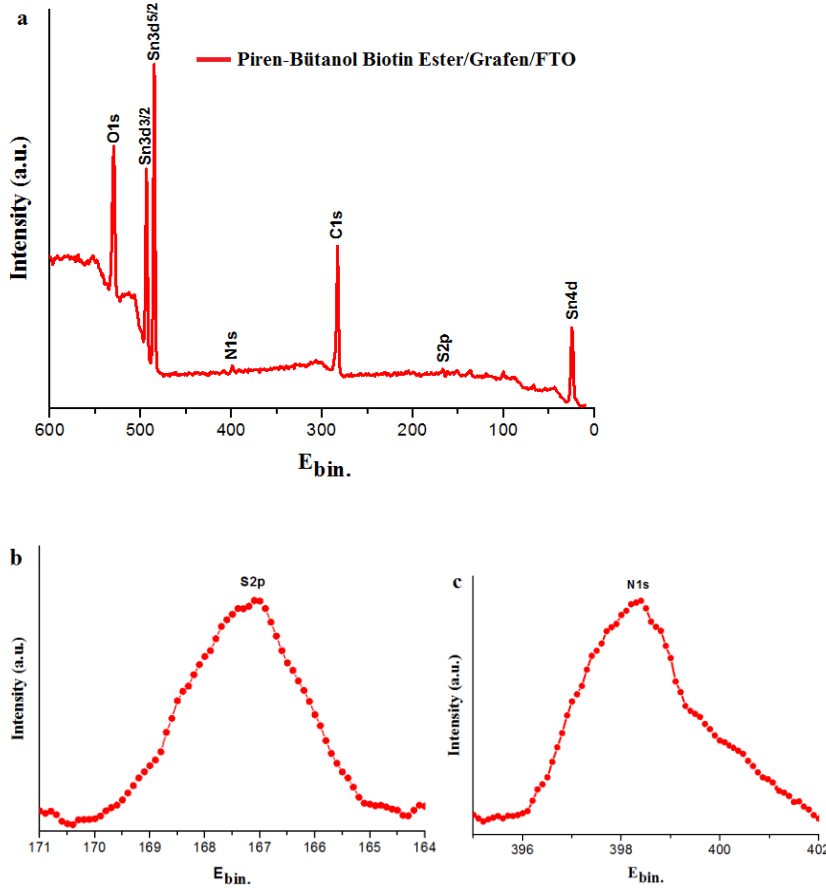
Şekil 46. Nitrilotriasetik asit (NTA)-piren molekülünün kimyasal yapısı.



Şekil 47. (a) Piren-NTA/SLG/FTO elektrod yüzeyine ait XPS spektrumu. (b) piren-NTA/SLG C1s, (c) piren-NTA N1s bölgelerine ait XPS spektrumları.



Şekil 48. Piren bütanol biotin ester molekülünün kimyasal yapısı.

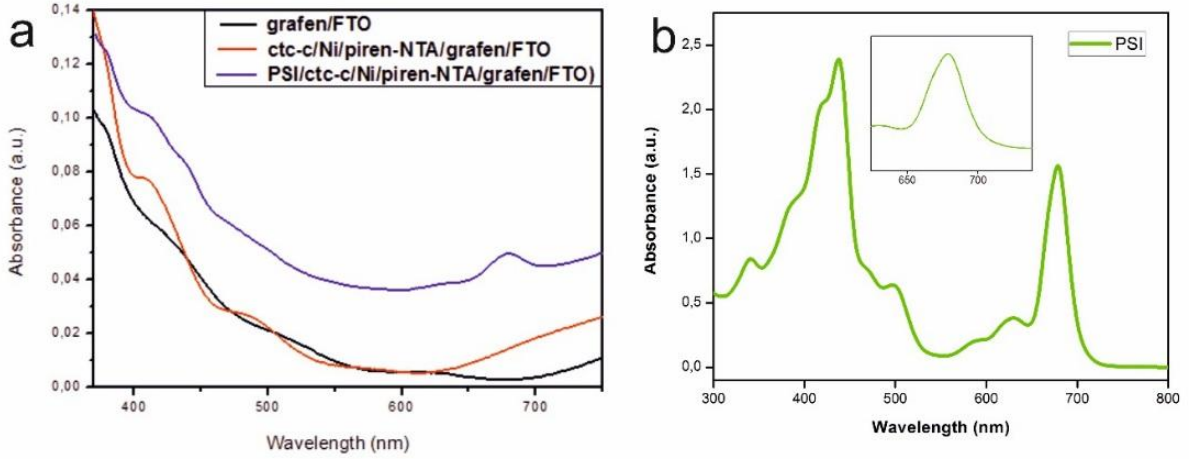


Şekil 49. (a) Piren-bütanol biotin ester/SLG/FTO elektrod yüzeyine ait XPS spektrumu, (b) S2p, (c) N1s bölgelerine ait XPS spektrumları.

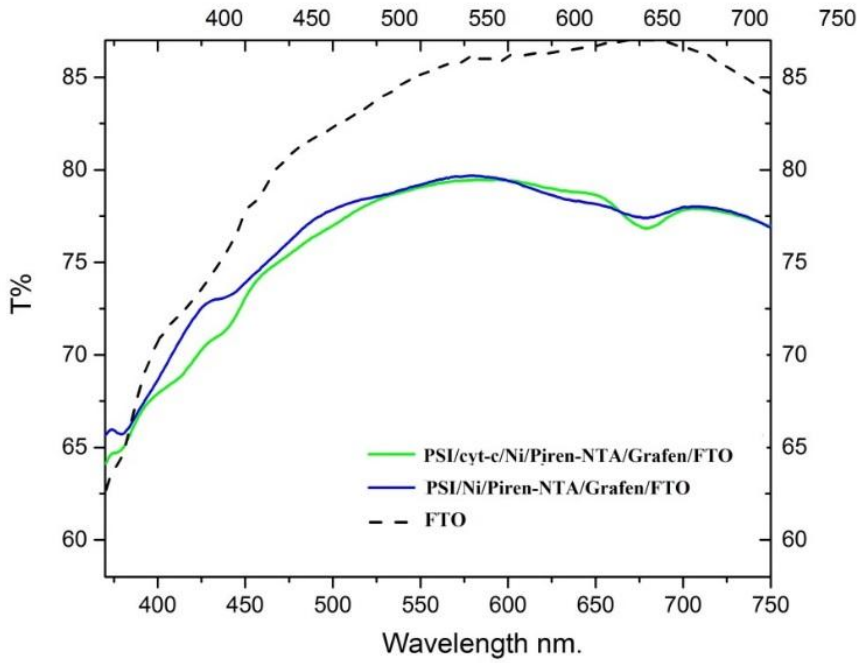
4.4. PSI Entegre Edilmiş Elektrodların UV-Vis Absorpsiyon Ölçümleri

Yapılan spektroskopik çalışmalarda PSI içermeyen cyt-c/Ni/NTA-piren/SLG/FTO ve SLG/FTO elektrodların aksine PSI ile modifiye edilmiş elektrodta 679-680 nm civarında bir pikin olduğu gözlenmiştir (Şekil 54a). PSI'nin UV-Vis ölçümleri, pH 8.0 fosfat tamponu içerisinde hazırlanan PSI misel süspansiyonunun ($5 \mu\text{g ml}^{-1}$ ChI) 20°C sıcaklıkta, iki sıcaklık kontrollü hücre tutucuya sahip çift ışınlı Shimadzu UV-1800 spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 54b). Optik absorpsiyon spektrumları oda sıcaklığında 350-800 nm aralığında kaydedilmiş ve sıvı numuneler için optik yol uzunluğu 10 mm olan bir kuvars küvet kullanılmıştır. UV-Vis spektroskopi analizinde, FTO yüzeyin PSI/cyt c_{553} /Ni/NTA-Piren/SLG ile kaplanmasına bağlı olarak transmittansında genel bir azalmanın olduğu, benzer şekilde PSI'nin elektrod yüzeyi üzerindeki katman sayısının artmasıyla da PSI@SLG elektrodun transmittansında gözle görülür bir azalma olduğu tespit edilmiştir (Şekil 55). Böylece, His6 ile

etiketli c₅₅₃/Ni/piren-NTA redoks aktif ara yüzü aracılığıyla SLG/FTO elektrod üzerindeki PSI kompleksinin immobilizasyonun başarıyla gerçekleştiği spektroskopik olarak teyit edilmiştir.



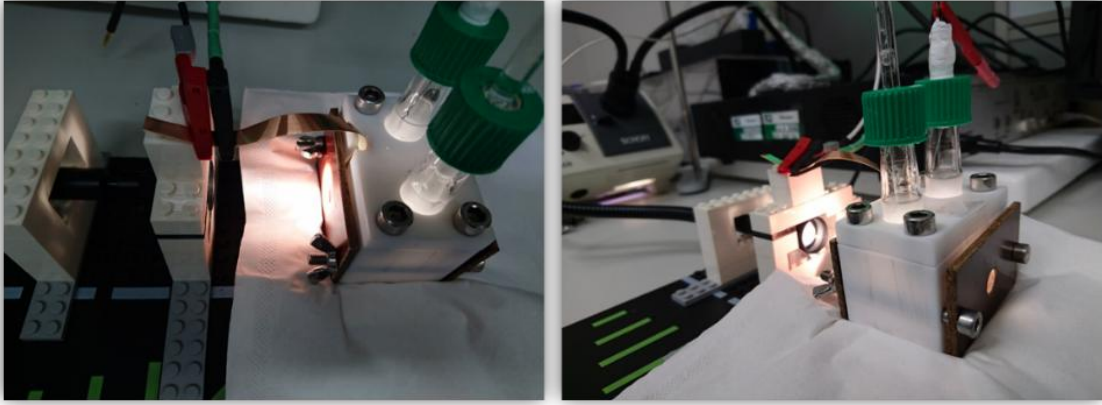
Şekil 50. a) Biyohibrid elektrodla ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu, (b) 5 mM fosfat çözeltisi kullanılarak hazırlanan 0.2 µM PSI UV-Vis absorpsiyon spektrumu.



Şekil 51. Biyohibrid elektrodla ait Transmittans ölçümleri.

4.5. PSI@SLG Elektrodların Foto-Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Foto-elektrokimyasal ölçümler, Versa STAT 3 Potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak üçlü elektrod modunda ve bir KL 2500 LCD halojen beyaz ışık kaynağı (Schott, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm ölçümlerde referans elektrod (REF) olarak Ag/AgCl (3 M KCl), sayıcı elektrod (CE) olarak Pt tel, çalışma elektrodu (WE) olarak PSI@SLG, elektrolit olarak ise 5 mM fosfat tamponu (pH 7) kullanılmıştır. REF ve CE için gaz giriş/çıkışı içeren ve iki dairesel pencereden oluşan teflondan yapılmış özel bir elektrokimyasal hücre hazırlanmıştır (Şekil 56). Tüm PSI@SLG elektrodların dairesel pencereye yerleştirilmesi için iç çapı 7.30 mm olan Viton O-halkası kullanılmıştır. Böylece kullanılan elektrolit ile PSI@SLG elektrod arasındaki temas alanı 0.4185 cm^2 olarak belirlenmiştir. WE'nin yüzey alanı yaklaşık $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 'dir. Tüm numuneler $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ışık şiddeti ile aydınlatılmıştır. Açık devre potansiyeli (OCP) hem karanlıkta hem de ışık altında (60 saniyelik sürelerde) kaydedilmiştir. Foto-kronamperometrik ölçümler, 30 saniyelik farklı potansiyeller kullanılarak "Işık AÇIK/KAPALI" periyotlarda gerçekleştirilmiştir. Açık devre potansiyeli, her bir kronoamperometrik ölçüm için potansiyel sabitlendikten sonra kaydedilmiştir. Tüm deneyler normal koşullar altında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

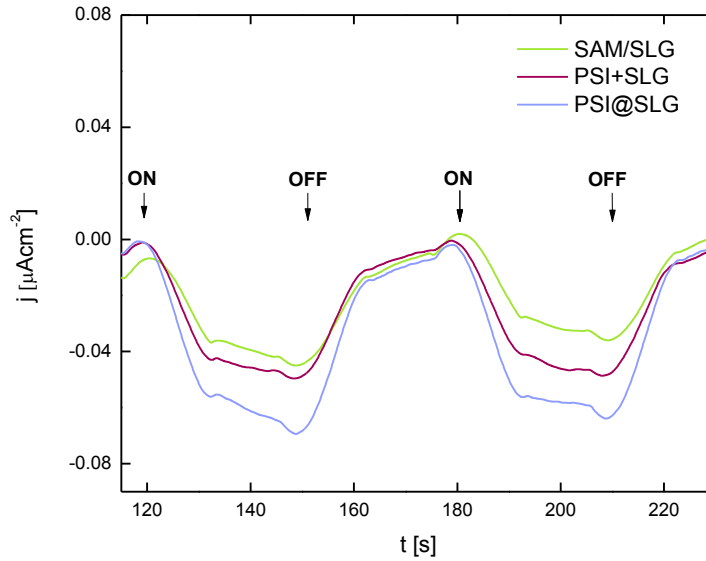


Şekil 52. Foto-kronoamperometrik ölçümler için kullanılan elektrokimyasal hücreye ait görüntüler. PSI@SLG elektrodlar $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ışık şiddetindeki ışığa maruz bırakılmıştır.

4.6. PSI Tabanlı Grafen Foto-elektrodların Fotovoltaik Karakterizasyonu

PSI tabanlı grafen foto-elektrodların fotovoltaik karakterizasyonu için elektrodların ışık altındaki akım–zaman ilişkisinin incelenmesi amacıyla elektroanalitik tekniklerden birisi olan Kronoamperometri yöntemi kullanılmıştır. Kronoamperometride çalışma elektrodunun

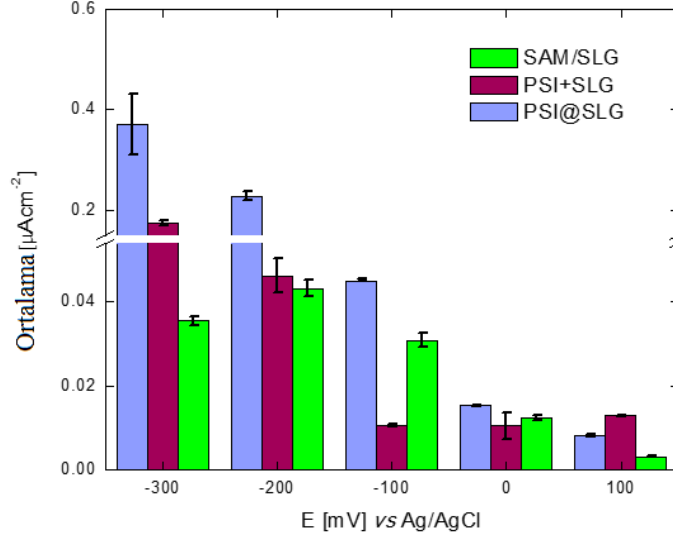
potansiyeli aniden değiştirilerek durgun ortamda akım–zaman ilişkisi gözlenir. Kronoamperometri kısaca çalışma elektrodunun (PSI@SLG) potansiyelinin faradayik (PSI@SLG elektrod yüzeyinde yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarından kaynaklanan akım) bir reaksiyon olmasına yetmeyecek bir potansiyelden (E1), elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele (E2) ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanmaktadır. Böylelikle hazırlanan PSI@SLG elektrodların ışık altındaki akım–zaman ilişkisi foto-kronoamperometrik yöntem kullanılarak incelenmiştir. PSI@SLG elektrodlarının fotovoltaj performansını test etmek için foto-kronoamperometrik ölçümler, PSI/cyt c_{553} protein katmanı olan ve olmayan (Ni/piren-NTA/SLG/FTO, Ni/Piren-bütanol biotin ester/SLG/FTO) örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 57’de PSI tabanlı piren-NTA/SLG elektrodalara ait foto-konroamperometrik ölçüm sonuçları verilmiştir. Burada sırasıyla Ni/piren-NTA/SLG/FTO (yeşil, SAM/SLG), PSI/Ni/piren-NTA/SLG/FTO (kahverengi, PSI+SLG) ve PSI/cyt c_{553} /Ni/piren-NTA/SLG/FTO (mavi, PSI@SLG) elektrodalara ait sonuçlardır. Ölçümler, 30 saniye aydınlatma döngüsü ile -200 mV aşırı gerilimde kaydedilmiştir.



Şekil 53. PSI tabanlı SLG elektrodalara ait foto-konroamperometrik ölçüm sonuçları. Ni/piren-NTA/SLG/FTO (SAM/SLG, yeşil), PSI/Ni/pire-NTA/SLG/FTO (PSI+SLG, kahverengi) ve PSI/cyt c_{553} /Ni/piren-NTA/SLG/FTO (PSI@SLG, mavi) elektrodalara ait sonuçlar. Ölçümler, 30 saniye aydınlatma döngüsü ile -200 mV aşırı gerilimde kaydedilmiştir.

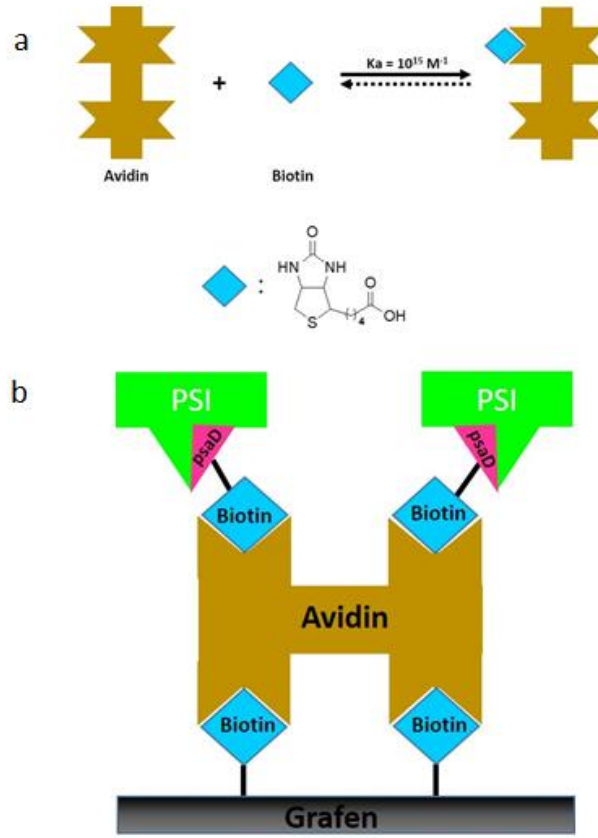
PSI yapısının Ni/piren-NTA/SLG/FTO elektroduna gelişigüzel yerleştirilmesi ile elde edilen foto-elektrodların ışık altındaki foto-akım değerleri $0.010-0.174 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ aralığında tespit

edilirken, elde edilen en büyük foto-akım değeri (370 nA.cm^{-2}) uygulanan en düşük negatif potansiyelde oluşmuştur (-300 eV) (Şekil 58). -100 mV veya hiçbir aşırı gerilim uygulanmadığında, PSI+SLG elektrodlarından gelen akım yoğunlukları PSI@SLG foto-elektroduna kıyasla 1.5 – 4,0 kat arası değişen daha düşük değerler olduğu saptanmıştır.

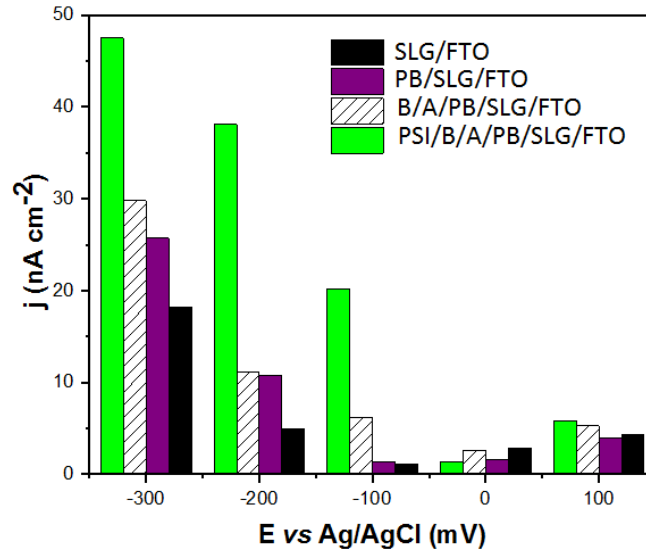


Şekil 54. PSI tabanlı SLG elektrodlerden gelen ışık-akım yoğunlukları. SLG elektrodların üç farklı konfigürasyonu için elde edilen ortalama foto-akım yoğunlukları gösterilmektedir: His6-etiketli cyt C_{553} ile modifiye edilmiş Ni/piren-NTA/SLG/FTO (PSI@SLG), Ni/piren-NTA/SLG/FTO ile modifiye edilmiş PSI kompleksleri (PSI+SLG) ve Ni/piren-NTA/SLG/FTO (SAM/SLG).

PSI'nın kuvvetli biotin-avidin etkileşimlerinden faydalanarak grafen yüzeyine immobilizasyonunun sağlanması amacıyla SLG yüzey, bir diğer piren türevi olan piren-bütanol biotin ester ile modifiye edilmiş (Şekil 59) ve yüzey üzerindeki piren-bütanol biotin ester varlığı XPS analiziyle ispatlanmıştır (Şekil 53). PSI/biotin/avidin/piren-bütanol biotin ester/SLG/FTO elektroda ait foto-kronamperometrik ölçüm sonuçları Şekil 60'da verilmiştir.



Şekil 55. (a) Avidin ve biotin arasındaki etkileşimi üzerinden (b) PSI'nın grafen elektrod yüzeyine immobilizasyonunun şematik gösterimi.



Şekil 56. PSI tabanlı SLG elektrodlerden gelen ışık-akım yoğunlukları. SLG elektrodların dört farklı konfigürasyonu için elde edilen ortalama foto-akım yoğunlukları gösterilmektedir. PB: Piren-bütanol biotin ester, B: Biotin, A: Avidin.

PSI'nın Biotin/Avidin/piren-bütanolbiotinester/SLG/FTO (B/A/PB/SLG/FTO) elektroduna geliş güzel yerleştirilmesi ile elde edilen foto-elektrodların ışık altındaki foto-akım değerlerinin His6-etiketli cyt c_{553} ile modifiye edilmiş Ni/piren-NTA/SLG/FTO (PSI@SLG) elektroduna göre yaklaşık **10 kat** azaldığı tespit edilmiştir ($5.2-47.8 \text{ nA}\cdot\text{cm}^2$). Elde edilen en büyük foto-akım değeri yine uygulanan en düşük negatif potansiyelde görülmüştür (-300 eV) (Şekil 60).

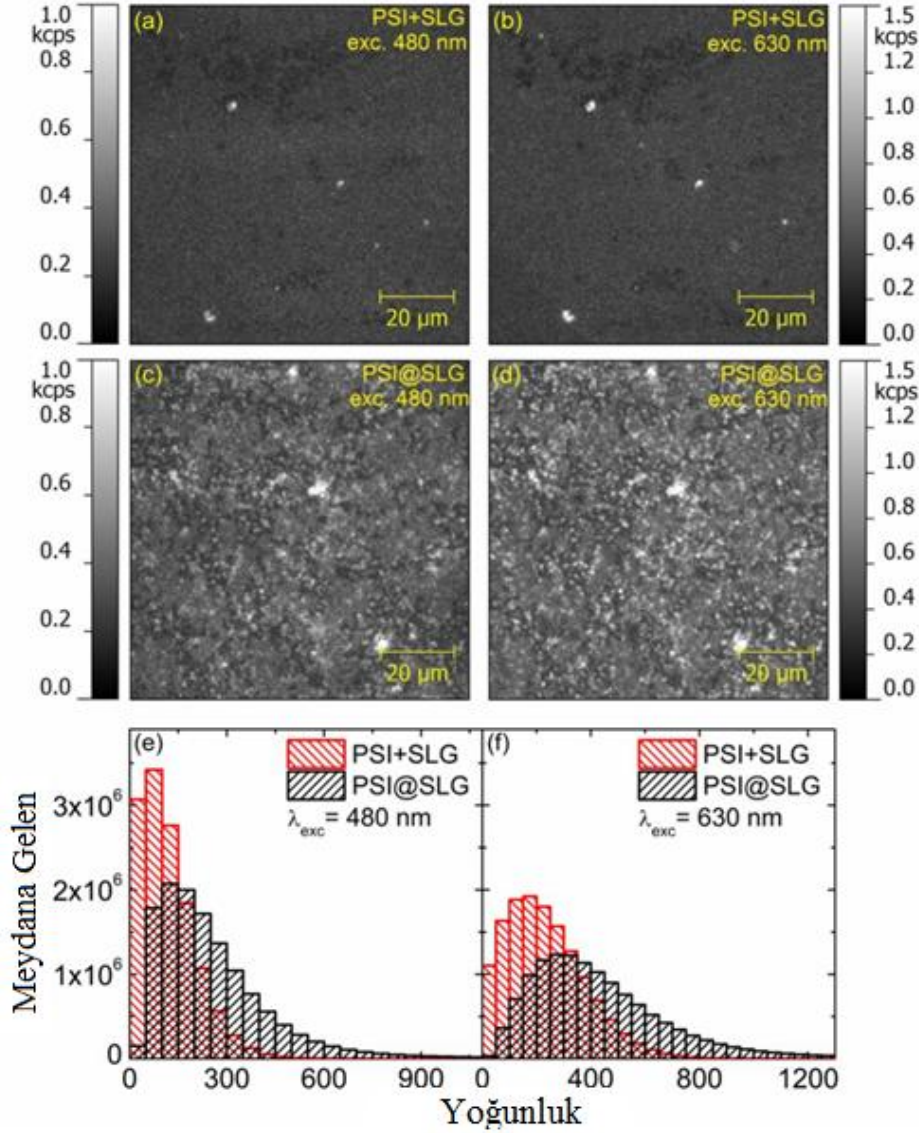
Genel olarak, foto-elektrokimyasal ölçümlerden elde ettiğimiz sonuçlar doğrultusunda PSI, cyt c_{553} vasıtasıyla Ni/piren-NTA/SLG/FTO elektrod yüzeyine yüksek oranda ve düzenli bir şekilde yerleştiği için katodik foto-akımlarında belirgin bir artış gözlenmiştir. Kronoamperometrik ölçümler sırasında farklı elektrodalara yüksek pozitif gerilim uygulanarak elde edilen anodik foto-akımlar Şekil 60'da gösterilmiştir. $+100 \text{ mV}$ 'da, PSI+SLG elektrodlar için elde edilen akım yoğunlukları, aynı foto-elektrodlar için -100 mV 'da sırasıyla 0.013 ve $0.011 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ şeklinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerine benzer olduğu gözlenmiştir. Bu veriler Ni/piren-NTA/SLG/FTO elektrod yüzeyine rasgele yerleşen PSI komplekslerinden elde edilen foto-akımların ortalama değerini göstermektedir. En önemlisi, elektrod yüzeyinde yüksek oranda organize olan PSI@SLG sistemi için foto-akım yoğunlukları pozitif potansiyelde, yaklaşık $0.008 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ civarında kalmıştır. Bu sonuç, PSI komplekslerinin büyük oranda PSI'nın donör kısmından SLG/FTO yüzeye spesifik olarak yönlendirildiğini teyit etmektedir.

PSI yapısının B/A/PB/SLG/FTO elektroduna entegrasyonu sonucunda elde edilen foto-akım ölçümlerinde, PSI'nın cyt c_{553} ile modifiye edilmiş Ni/piren-NTA/SLG/FTO elektrodu ile karşılaştırıldığında bir azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni, avidin ara katmanının, elektrodta meydana gelen elektron geçişlerine olumsuz yönde bir etkisinin olmasıdır. Avidin-biotin kompleksinin dielektrik spektroskopisi kullanılarak yapılan ölçümlerinde, biotinin avidine eklenmesi durumunda, biotin-avidin iletkenliğinde belirgin bir azalma meydana gelmiştir. Bunun sebebi, avidin ile bağlanan biotinin izole avidine göre daha düşük bir dipol momente sahip olması ve dolayısıyla daha düşük bir iletkenlik göstermesidir (Chang vd., 2005).

4.7. PSI Tabanlı Elektrodların Konfokal Floresans Mikroskop Analizi

PSI'nın SLG yüzey üzerindeki formasyonu (homojen dağılımı, kaplama yoğunluğu) ile PSI katmanı ve SLG arasındaki elektronik bağlantıyı (enerji veya elektron transferi) saptamak için foto-elektrodun kapsamlı floresans görüntülemesi gerçekleştirilmiştir. Her deneyde, numunenin aynı alanı beş farklı uyarılma dalga boyu ile ($365, 405, 480, 535$ ve 630 nm) uyarılarak aydınlatılmıştır. Tüm örnekler, PSI komplekse en uygun dalga boyu olan yaklaşık

690 nm'de uyarılabilir. Foto parçalanma (photobleaching) etkisini minimize etmek amacıyla ışık yoğunluğu uzun dalga boyundan kısa dalga boyuna doğru taranmıştır. Şekil 61'de 480 ve 630 nm'lerde uyarılan PSI+SLG ve PSI@SLG elektrodların aynı numune alanı için toplanan floresans yoğunluk haritaları gösterilmektedir. Her iki dalga boyu için elde edilen grafiklerin uzaysal çözünürlüğünden (spatial resolution), PSI'nin homojen bir şekilde elektrod yüzeyine kaplandığı görülmüştür. PSI'nin Q_y bandında Chl a absorpsiyonuna karşılık gelen emisyon yoğunluğu PSI@SLG elektrodun 630 nm'de uyarılması ile ölçülmüştür. Bu ölçüm sonucunda elde edilen emisyon yoğunluğu PSI@SLG elektrodun 480 nm'de uyarılmasıyla karşılaştırıldığında anlamlı derecede yüksek olduğu saptanmıştır. Genel olarak PSI@SLG/FTO elektrodun oldukça düzgün görüntülerine ilaveten çeşitli uyarılma dalga boyları için toplanan PSI@SLG elektrodların floresans yoğunlukları saf PSI'nin absorpsiyon spektrumuna karşılık geldiği ayrıca saptanmıştır. Emisyon yoğunlukları arasındaki ilişkiler, 480 nm ve 630 nm uyarım için yoğunluk histogramlarının çıkarıldığı Şekil 61c ve d'de yapılan, 30 defa alınan floresans görüntülerinin analizi ile desteklenmektedir. Şekil 61e, f'de gösterilen veriler PSI@SLG elektrodu için belirli bir dalga boyunda ölçülen arka plan yoğunluğunu doğrulanmaktadır. PSI@SLG yapısı için bu şekilde belirlenen emisyon yoğunluğunun ortalama değerleri sırasıyla 480 nm ve 630 nm uyarım dalga boyu için 280 cps (count per second) ve 460 cps'dir. Buna karşılık, PSI komplekslerinin spesifik olarak SLG yüzeyine (PSI+SLG) entegrasyonu ile oluşan elektrod yapısı için aynı uyarılma dalga boylarında sırasıyla 80 cps ve 220 cps olarak saptanmıştır.

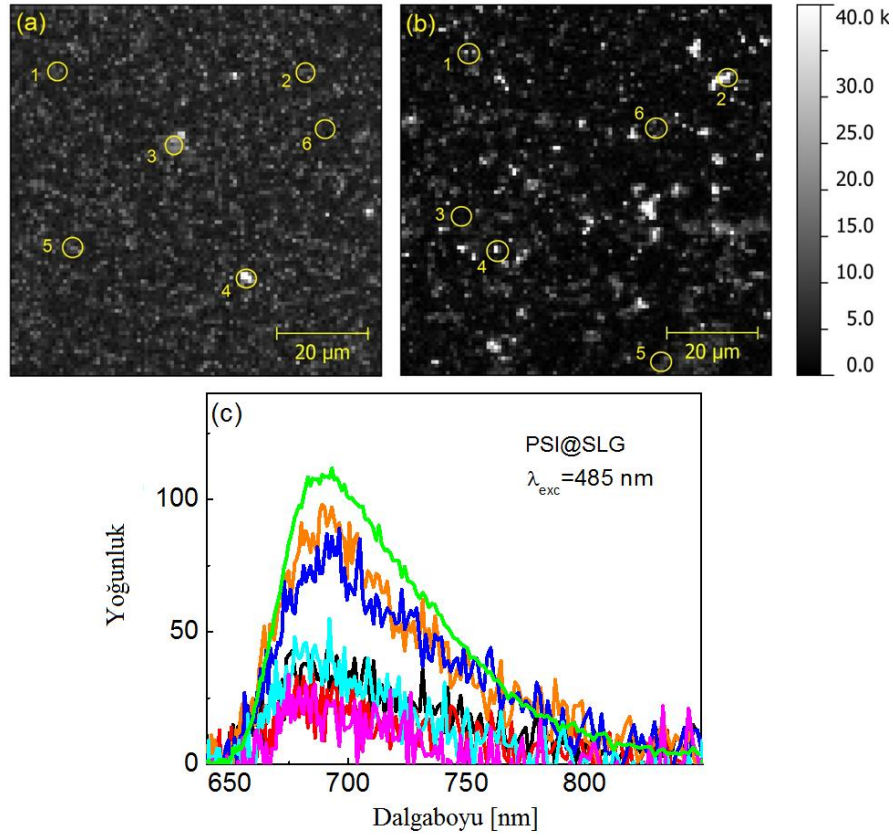


Şekil 57. 480 nm (a, c) ve 630 nm'de (b, d) uyarılan PSI+SLG ve PSI@SLG elektrodların aynı numune alanı için toplanan floresans yoğunluk haritalarının gösterimi. Her iki harita da aynı yoğunluk ölçeğinde gösterilmiştir. Ölçülen tüm floresans yoğunluk haritaları için histogramlar, aynı uyarılma dalga boyları için sırasıyla e ve f grafiklerinde verilmiştir.

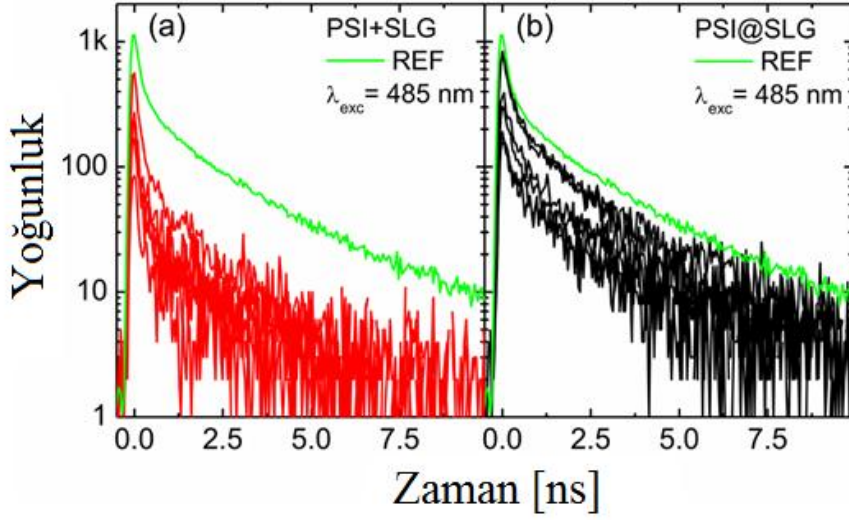
Floresans yoğunluğunun PSI kompleksleri ve grafen arasındaki etkileşimle ilişkili olduğu göz önüne alındığında, foto-aktif proteinlerden grafene enerji transferinin PSI+SLG foto-elektrod yapısında daha verimli olduğunu göstermektedir. Bu yapılarda elektronik durum dinamiklerinin detaylı analizi, floresans haritalarına ek olarak, emisyon spektrumları ve bozulmalarının ölçülebildiği konfokal mikroskopi kullanılarak da yapılmıştır. Şekil 62 ve 63'de, SLG tabakasının modifiye edilmesi ile hazırlanan ve PSI'nin elektrod yüzeyine kaplanma

alanını gösteren floresans yoğunluk haritası, emisyon spektrumu ile floresans bozunma eğrileri verilmektedir.

PSI@SLG elektroduna ait floresans yoğunluk haritaları, geniş alan mikroskopisi kullanılarak elde edilen görüntülerle benzerlik göstermektedir. Seçilen daha parlak ve daha koyu noktaların emisyon spektrumu, literatürde yer alan saf PSI'nın cam üzerindeki emisyon spektrumu ile aynı emisyon yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir (Szalkowski vd., 2017). Ayrıca, PSI@SLG örneklerinin floresans ömürleri incelendiğinde, Şekil 63 ve Tablo 2'de gösterildiği gibi bir azalmanın olduğu gözlemlenmiştir. Floresans ömürlerinde gözlenen bu azalma, uyarılmış PSI kompleksinden grafen katmanına enerji transferi olduğunun bir göstergesidir ki bu da foto-elektrod da elektronik bir iletişimin olduğunu kanıtlamaktadır.



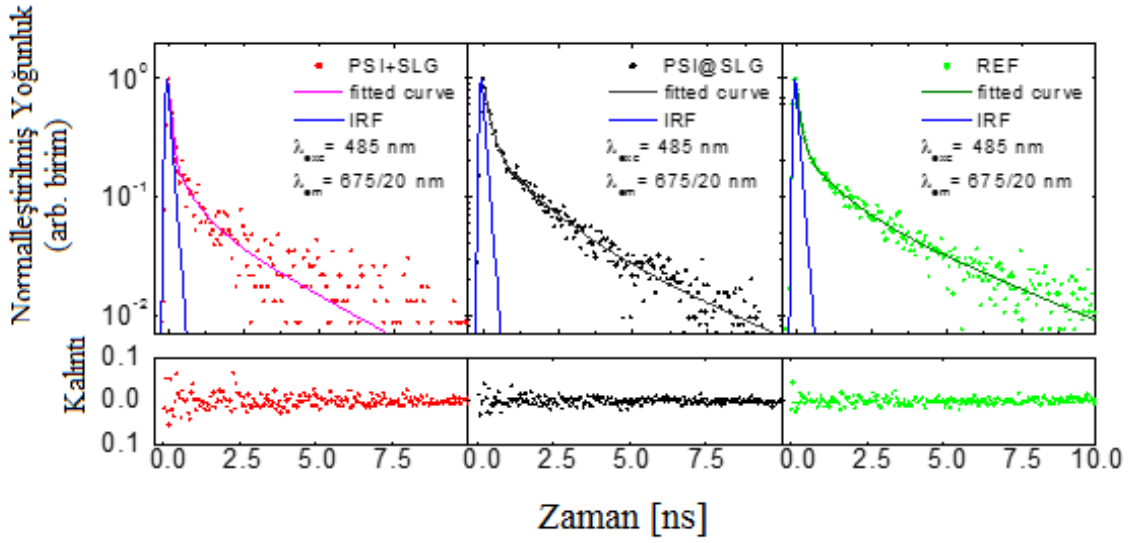
Şekil 58. SLG tabakasının modifiye edilmesi ile hazırlanan ve PSI'nın elektrod yüzeyine kaplanma alanını gösteren floresans yoğunluk haritası (a, b) ve emisyon spektrumu (c).



Şekil 59. PSI+SLG (a, kırmızı eğriler), PSI@SLG (b, Siyah eğriler) ve cam yüzey (a-b, yeşil eğriler) üzerinde hazırlanan PSI kompleksleri için 485 nm'lik uyarılma dalga boyu kullanılarak ölçülen floresans bozunmaları.

Tablo 2. PSI komplekslerinin cam yüzeyde, SLG/FTO yüzeyinde (PSI+SLG) ve cyt-c/Ni/piren-NTA/SLG/FTO (PSI@SLG) yüzeyinde bulunması durumunda hesaplanan ortalama floresans bozulma süreleri.

	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	τ_3 [ns]
PSI	4.10 ± 0.10	1.12 ± 0.12	0.14 ± 0.02
PSI+SLG	3.42 ± 1.08	0.54 ± 0.27	0.08 ± 0.03
PSI@SLG	3.11 ± 1.14	0.88 ± 0.45	0.17 ± 0.07

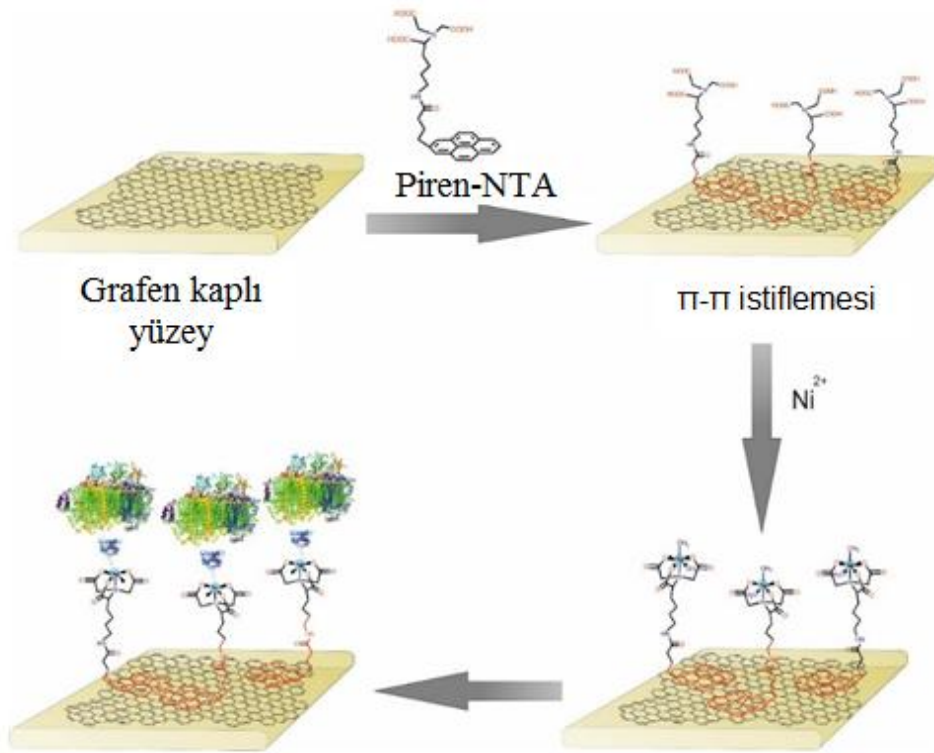


Şekil 60. Floresans bozunma eğrileri (a) PSI+SLG, (b) PSI@SLG ve (c) PSI için veriler 485 nm'lik uyarılma dalga boyu için elde edilmiştir.

Floresans yoğunluğunun PSI kompleksleri ile grafen arasındaki etkileşim göz önüne alındığında, foto-aktif proteinlerden grafene enerji aktarımının PSI+SLG foto-elektrod durumunda daha verimli olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 63'de PSI@SLG (siyah) ve PSI+SLG (kırmızı) elektrodlar için ölçülen yaklaşık 10 floresans bozunması ve bunların cam yüzey üzerine kaplanmış PSI tabakası için ölçülen değerler (yeşil) ile karşılaştırılması görülmektedir. Her iki durumda da SLG yüzeyinde biriken PSI komplekslerinin floresans bozulma süresinde belirgin bir azalma gözlenirken, PSI+SLG foto-elektrod durumunda etki çok daha belirgindir. Floresans bozunmaları arasındaki bu niteliksel ilişki, emisyon yoğunluğu için gözlenen ilişki ile mükemmel bir şekilde örtüşmektedir ki bu da PSI komplekslerinin SLG üzerinde birikmesinin enerji transferine yol açtığı bir kanıtı olmaktadır. Enerji transferinin daha verimli olması, floresans ömrünün kısalması ve emisyonun yoğunluğunun azalmasına bağlıdır. Açıkça enerji transferinin verimliliği belirli bir konjügasyonun olmadığı PSI+SLG yapısı için daha yüksektir. Cyt c_{553} olmadan PSI komplekslerinin grafen yüzeyine mobilize edilmesiyle yapılan elektrod da PSI/SLG arasındaki mesafenin oldukça küçük olduğu ve bu durumun enerji transferini desteklediği anlaşılabilmektedir (Şekil 63). Buna karşılık, SLG yüzeyi ile PSI'nın spesifik konjügasyonu için cyt c_{553} /Ni/piren-NTA kullanılarak mesafenin uzatılmasıyla enerji transferi az miktarda engellenebilmektedir (Şekil 63b). Zamana bağlı floresans deneylerinden türetilen bir başka önemli sonuç ise, enerji geçişleri belirli bir yapı içinde birbirine çok benzer olmakla birlikte, PSI kompleksleri için foto-elektrod yapılarında gözlenen uzun süreli floresans bozulmalarının gerçekleşmediğidir (Şekil 64). Bu durum, foto-elektrodu oluşturan tüm PSI komplekslerinin sadece en yakınında bulunan tabakayı değil,

aynı zamanda Şekil 66'da yan-kesit FE-SEM görüntüsünde görüldüğü gibi belirli bir uzaklığa yerleşmiş olan PSI katmanlarını da içerir.

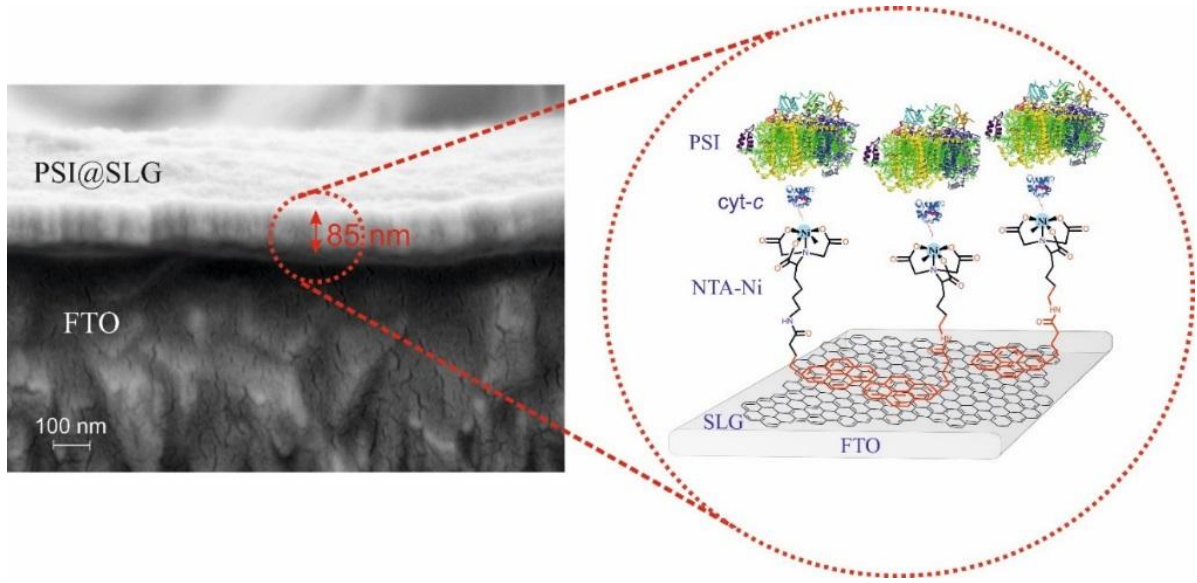
Genel olarak, PSI@SLG elektrodun floresans ışımalarını belirgin bir şekilde sönümlendiği görülmekte olup, bu durum SLG tabakasına enerjinin bir şekilde transfer edildiğini göstermektedir. PSI@SLG elektrodundan alınan floresans görüntülerin eşit dağılımlı olmasının nedeni, PSI ile SLG arasında cyt c_{553} biyo-konjugasyon yaklaşımı ve ara-yüz iletkeni olarak piren-NTA kısmının kullanılmasıdır (Şekil 65). PSI'nin SLG üzerindeki bu eşit dağılımlı yapı aynı zamanda elektrodun yan kesitinden alınan FE-SEM görüntüsünde de saptanmıştır. Foto-elektrodun kapsamlı floresans görüntülemesi ve floresans bozulma süreleri üzerine yapılan bu çalışmada çıkarılacak en önemli sonuç; elektrod yüzeyine entegrasyonu yapılan PSI katmanları ile SLG tabakasının elektronik olarak birbirine bağlı olması ve bu sayede her iki tabaka arasında bir elektron transferinin gözlenmesidir.



Şekil 61. PSI@SLG elektrodunun üretimi için kullanılan fonksiyonelleştirme adımlarının şematik gösterimi.

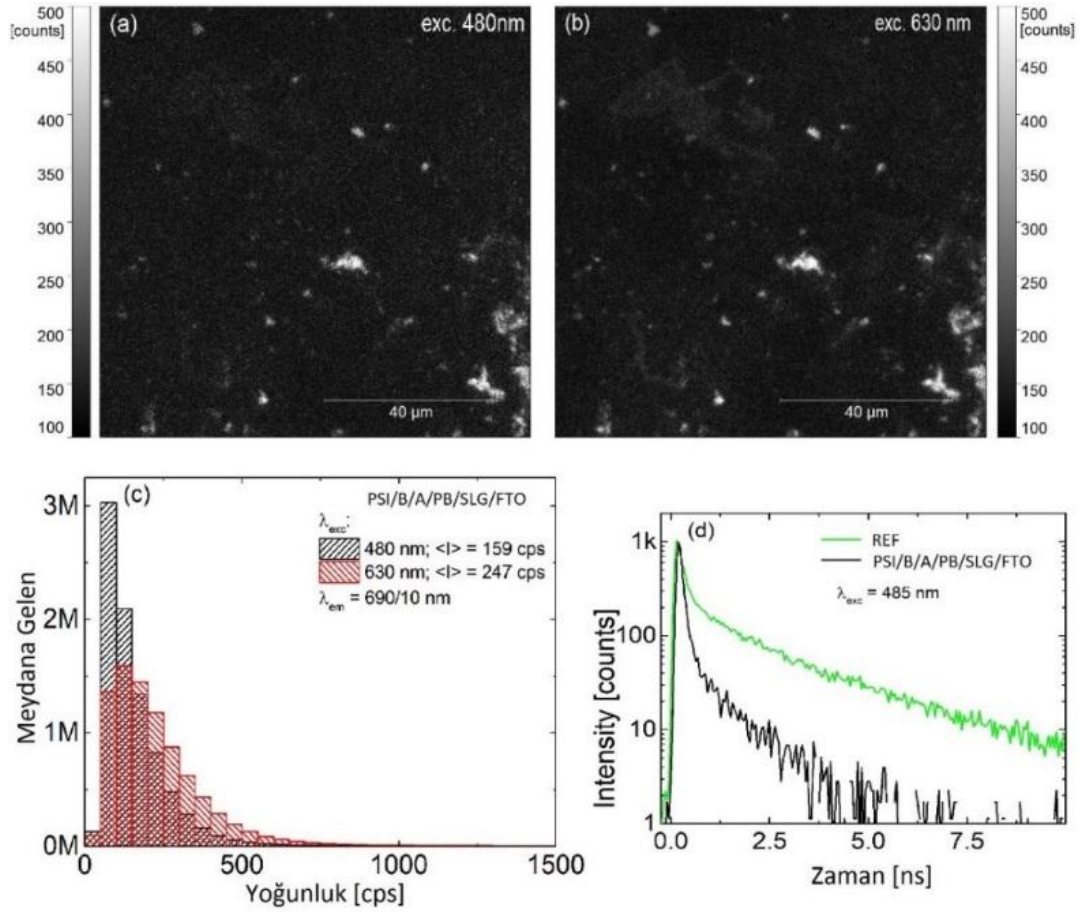
PSI kompleksleri π bağıyla modifiye edilmiş SLG yüzeyine, doğal elektron donörü His6 etiketli cyt c_{553} üzerinden özel bir etkileşim yoluyla konjuge edilmiştir (Şekil 65). Bu konfigürasyonda cyt c_{553} , NTA'ya bağlanmış Ni^{2+} katyonu ile His6-tag koordinasyon bağları

üzerinden piren yapısıyla bağ yapmıştır (Şekil 65). CVD grafen destekli elektrodlar spektroskopik olarak karakterize edildikten sonra elektrodun nano mimarisini daha iyi anlamak için yan-kesit FE-SEM analizi yapılmıştır. PSI@SLG elektrodun yan kesit FE-SEM görüntüsü Şekil 66'da verilmektedir. PSI/cyt c_{553} katmanının ortalama kalınlığı yaklaşık 85 nm'ye karşılık gelmektedir. Tek tabakalı PSI kompleksinin kalınlığını dikkate alındığında (14.6 nm), elde edilen PSI katmanının yaklaşık 6-7 kat tek katmanlı PSI'nin birleşmesi ile oluştuğu söylenebilir.



Şekil 62. PSI@SLG elektroduna ait yan kesit FE-SEM görüntüsü.

Şekil 67'de 480 ve 630 nm'lerde uyarılan PSI/B/A/PB/SLG/FTO (PSI/Biotin/Avidin/piren-bütanolbiotinester/SLG/FTO) elektrodun aynı numune alanı için toplanan floresans yoğunluk haritaları gösterilmektedir. Her iki dalga boyu için elde edilen grafiklerin uzaysal çözünürlüğünden (spatial resolution), PSI'nin kısmen elektrod yüzeyine kaplandığı görülmüştür. PSI'nin Q_y bandında Chl a absorpsiyonuna karşılık gelen emisyon yoğunluğu PSI/B/A/PB/SLG/FTO elektrodun 630 nm'de uyarılması ile ölçülmüştür. Bu ölçüm sonucunda elde edilen emisyon yoğunluğu PSI/B/A/PB/SLG/FTO elektrodun 480 nm'de uyarılmasıyla elde edilen emisyon yoğunluğu ile karşılaştırıldığında bir miktar yüksek olduğu saptanmıştır. Emisyon yoğunlukları arasındaki ilişkiler, 480 nm ve 630 nm uyarım için yoğunluk histogramlarının gösterildiği Şekil 67c'de alınan floresans görüntülerinin analizi ile desteklenmiştir. PSI/B/A/PB/SLG/FTO yapısı için bu şekilde belirlenen emisyon yoğunluğunun ortalama değerleri sırasıyla 480 nm ve 630 nm uyarım dalga boyu için 159 cps ve 247 cps olduğu ölçülmüştür.

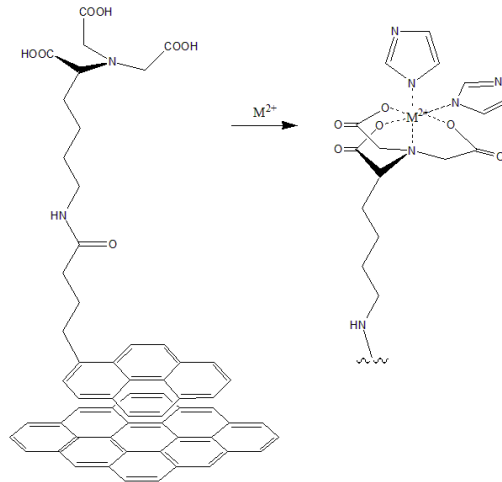


Şekil 63. 480 nm (a) ve 630 nm'de (b) uyarılan PSI/B/A/PB/SLG/FTO elektrodların aynı numune alanı için toplanan floresans yoğunluk haritalarının gösterimi. Her iki harita da aynı yoğunluk ölçeğinde gösterilmiştir. Ölçülen tüm floresans yoğunluk haritaları için histogramlar, aynı uyarılma dalga boyları için sırasıyla c grafiğinde verilmiştir. PSI/B/A/PB/SLG/FTO (d, Siyah eğriler) ve cam yüzey (d, yeşil eğriler) üzerinde hazırlanan PSI kompleksleri için 485 nm'lik uyarılma dalga boyu kullanılarak ölçülen floresans bozunmaları.

PSI/B/A/PB/SLG/FTO ve B/A/PB/SLG-/FTO elektrodların floresans ömürleri incelendiğinde, Şekil 67'de gösterildiği gibi referans alınan elektrodun floresans ömrüne göre bir azalmanın gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Floresans ömründe gözlenen bu azalma, uyarılmış PSI kompleksinden grafen katmanına bir enerji transferinin olduğunu göstermektedir ki bu da PSI/B/A/PB/SLG/FTO elektrodunda elektronik bir iletişimin olduğunu kanıtlamıştır. Bu elektronik iletişim ilk piren türevi olan piren-NTA ile hazırlanan PSI@SLG elektrodlarla karşılaştırıldığında floresan bozunma zamanının PSI@SLG elektrodla göre daha kısa olduğu saptanmıştır.

4.8. Metal Katyonları İle Kombine Edilmiş Piren-NTA-SLG Elektrodların İş Fonksiyonunun Ayarlanmasında Metal Merkezlerinin Rolü

Projenin ana konusu olan verimli bir biyohibrid elektrodun üretilmesi için yapılan detaylı araştırmalar, protein yapısından metal elektrod yüzeyine doğru olan elektron transferi (direct electron transfer, DET) üzerine yapılan teorik hesapları ile deneysel (elektrokimyasal) çalışmaları içermektedir. Protein-metal ara yüzeyindeki düşük bir DET'den sorumlu olan ana faktör, biyolojik malzeme ile metal ara yüzünde gerçekleşen yük re-kombinasyonudur. Bu sorunun üstesinden gelmenin etkili bir yolu, protein-metal ara yüzeyine iyi düzenlenmiş, kendiliğinde bir araya gelen (SAM) moleküllerden oluşan tek bir tabaka ile biyolojik malzeme ve elektrod arasında bir köprü görevi yapacak moleküler yapıların önemine önceki bölümlerde bahsedilmiştir. Diğer taraftan, birçok özelliğinin yanında etkileyici bir mobilitesi olan grafen, biyo-organik ara yüzlerde DET'i güçlendirmek için tercih edilen başlıca malzemelerden birisidir. Ancak grafen, elektronik cihazlarda kullanılabilmesi için gerekli olan bir enerji bant aralığından yoksundur. Grafen içinde bir enerji bant aralığı oluşturmak için yapılan çalışmalar arasında en güvenilir ve en çok tercih edilen yaklaşımlardan bir tanesi grafene kovalent veya kovalent olmayan etkileşimlerle fonksiyonel grupların eklenmesidir. Grafendeki sıfır bant aralığı probleminin üstesinden gelmek için, piren-NTA ve türevlerinin grafen yüzeyine fiziksel adsorpsiyon yoluyla bağlanması sağlanmalıdır. Bununla birlikte, nihai yük akış yönünü ve verimliliğine katkıda bulunan redoks aktif metal merkezinin seçimi, elektrod ara yüzeyindeki elektron transferi için önemli bir etkiye sahiptir. Böylece farklı metal katyonları (M^{2+} : Ni^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+}) ile koordine edilmiş nitrilotriasetik asit grubuyla (NTA) (Şekil 68) fonksiyonel hale getirilmiş SLG elektrodun ara yüzeyinde meydana gelen elektron transfer mekanizmaları, teorik ve elektrokimyasal metotlar kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 64. Farklı metal merkezli piren-NTA/Grafen ara yüzeyinin kimyasal yapısı (M^{2+} = Ni^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+}).

4.8.1. Piren-NTA/M²⁺/IM İçin Yapılan Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar

Bir biyohibrid elektrodun üretilmesi için yapılan detaylı araştırmalar, Ni²⁺ kasyonu ve imidazol katkılı piren-NTA yapısı ile SLG arasındaki elektron geçişleri üzerine yoğunlaşırken, metal merkezleri Co²⁺ ve Cu²⁺ olan farklı piren-NTA tabakalarıyla hazırlanan elektrodların elektron transfer mekanizmaları da ayrıca incelenmiştir. Kısaca, grafen yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon ile oluşturulan üç farklı metal merkeze sahip piren-NTA/M²⁺/IM (M²⁺= Co²⁺, Ni²⁺ ve Cu²⁺) türevleri göz önünde bulundurulmuştur. M²⁺ kationunun oktahedral koordinasyonunu tamamlamak ve His₆-etiketli molekülün yapıya bağlanmasını simule etmek için modele iki imidazol molekülü eklenmiştir (şekil 68).

Bir piren-NTA/M²⁺/imidazol molekülünün fiziksel adsorpsiyon yoluyla grafen tabakasına kaplanması sırasında, harici elektrostatik etkileşimlerden kaçınmak için üçüncü boyutta 30 'luk bir vakum bölgesi ilave edilmiştir. Hızlı ve verimli kuantum mekaniksel simülasyon yöntemi olarak adlandırılan yoğunluk-fonksiyonel tabanlı sıkı bağlama (Density-Functional based Tight-Binding, DFTB) teorisine göre optimizasyonu yapılan piren ve grafen arasında yaklaşık olarak 2.9 'luk bir mesafenin olduğu hesaplanmıştır. Sistemin nötr yükünü korumak, M²⁺ kationun periyodik sınır durumunun (Periodic Boundary Condition, PBC) hesaplaması için gerekli olan karboksilik gruplardan birinin içine (M²⁺ olan sistem için) bir proton transfer edilerek koordinasyon bağının oluşması sağlanmıştır. SLG/Piren-NTA/M²⁺ periyodik ara yüzlerin geometri optimizasyonu ve DFT hesaplamaları Quantum Espresso programının PWscf paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Co ve Cu bulunduğunda sistemlerin radikal yapısı göz önünde bulundurulularak hesaplamalara spin miknatıslanması dahil edilmiştir. Ek olarak, SLG/piren-NTA ara yüzünün oluşumundan kaynaklanan elektrostatik potansiyeldeki asimetrinin dengelenmesi ve elektrostatik potansiyel için dipol düzeltmesi yapılmıştır. Brillouin bölgesinin analizi için  noktada yoğun bir 6x6x1 k örnekleme kullanılmış olup yük analizleri Bader algoritması kullanılarak yapılmıştır. Elektronik yoğunluk, eksen boyunca ortalama elektrostatik potansiyelini ara yüzeyde (yani z-ekseni) izmek için kullanılmıştır.

Üç farklı metal merkeze sahip SLG/piren-NTA/M²⁺/IM ara yüzü için yük akışında gözlenen farklı yönelimleri neyin etkilediğini açıklamak ve dahası yk akışının oluşumunda gereken minimum enerjinin hesaplanabilmesi için, elektrodu meydana getiren katmanların iş fonksiyonlarının (work function, WF) bilinmesi gerekmektedir. Bir elektronu serbest bırakmak için iş fonksiyonu olarak bilinen atomik iyonlaşma enerjisinden daha düşük bir enerji gerekmektedir. Farklı malzemelerin bileşiminden oluşan elektrodun değişen iş fonksiyonuna

bir öngörü kazandırmak için iş fonksiyonundaki kayma değerleri doğrudan grafen yüzey ve yüzeyin piren-NTA kaplı kısmındaki potansiyelerin karşılaştırmaları yapılmıştır. Çalışma fonksiyonundaki toplam kaymadan, piren-NTA'nın dipol momenti ($\Delta\Phi_{SAM}$) ve piren-NTA'nın grafen üzerinde fiziki absorpsiyonu ile elde edilen ara yüzeyin elektronik reorganizasyonu ($\Delta\Phi_{CT}$) olmak üzere iki katkı sorumludur ($\Delta\Phi$):

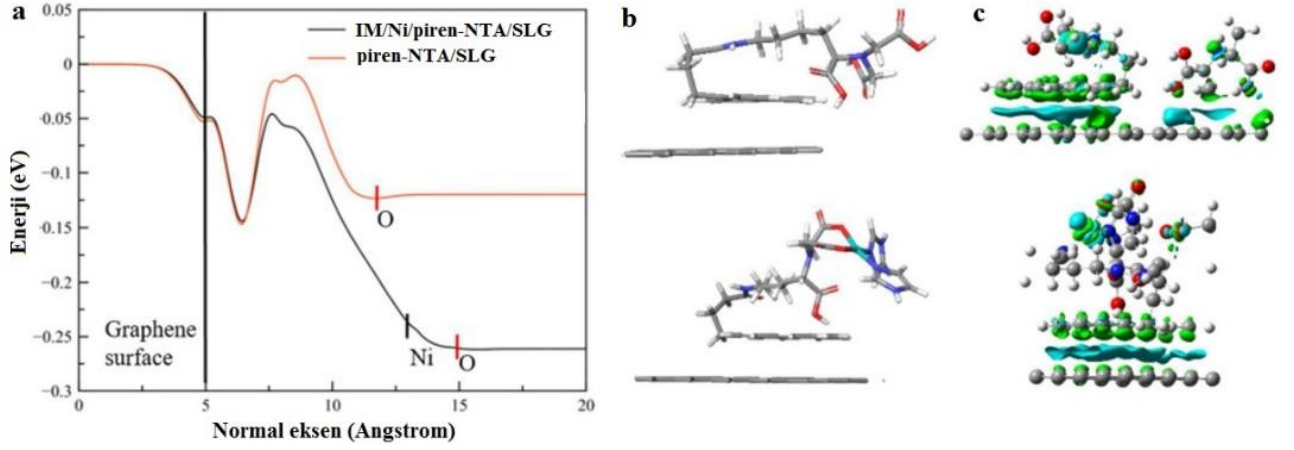
$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_{SAM} + \Delta\Phi_{CT} \quad (8)$$

$\Delta\Phi_{SAM}$, grafen içermeyen moleküllerdeki elektrostatik potansiyel profillerin hesaplanmasıyla bulunmuştur. $\Delta\Phi_{CT}$ katkısı, $\Delta\Phi_{SAM}$ 'den $\Delta\Phi$ çıkarılarak hesaplanmıştır. Çalışma fonksiyonundaki kayma piren-NTA'da oluşan dipol momentin mevcut olduğu durumda gözlenmiştir. Oluşan dipol moment Helmholtz modeline göre, moleküler katkı ($\Delta\Phi_{SAM}$) normal eksen boyunca (μ_{\perp}) molekülerin dipolü ile doğru orantılı iken adsorbe edilen her bir molekül A için yüzey alanı ile ters orantılıdır:

$$\Delta\Phi_{SAM} = e\mu_{\perp} / \varepsilon_0 A \quad (9)$$

ε_0 vakum geçirgenliğidir. Sonuç olarak, piren-NTA'nın dipolü metal yüzeyine doğru olması durumunda $\Delta\Phi$ pozitif iken, dipol yüzeyden dışarı ise $\Delta\Phi$ negatif bir değerdedir.

Şekil 69'da verilen enerji grafiğinde, soldan sağa doğru piren-NTA katmanından grafen yüzeyine doğru (siyah çubukla işaretli yerden sağa doğru) ilerlerken ortaya çıkan enerji değişimi gösterilmektedir. Araştırılan her iki sistem için, yük aktarım katkısı ($\Delta\Phi_{CT}$) moleküler yapının sonuna kadar artmaktadır. Son oksijen atomlarının (grafenden en uzak atom) ve Ni^{2+} katyonunun konumları gösterilmektedir. Şekil 69a'daki enerji diyagramı, piren-NTA/SLG'nin ve SLG/piren-NTA/ Ni^{2+} /IM için fiziksel tutunmadan sonraki yük yoğunluğunda oluşan farkı gösterir. Yapıların şematik gösteriminde gri renk karbonu, kırmızı renk oksijeni, mavi renk nitrojeni, beyaz renk hidrojeni ve yeşile çalan mavi renk (cyan) nikel atomlarını ifade eder (Şekil 69b).

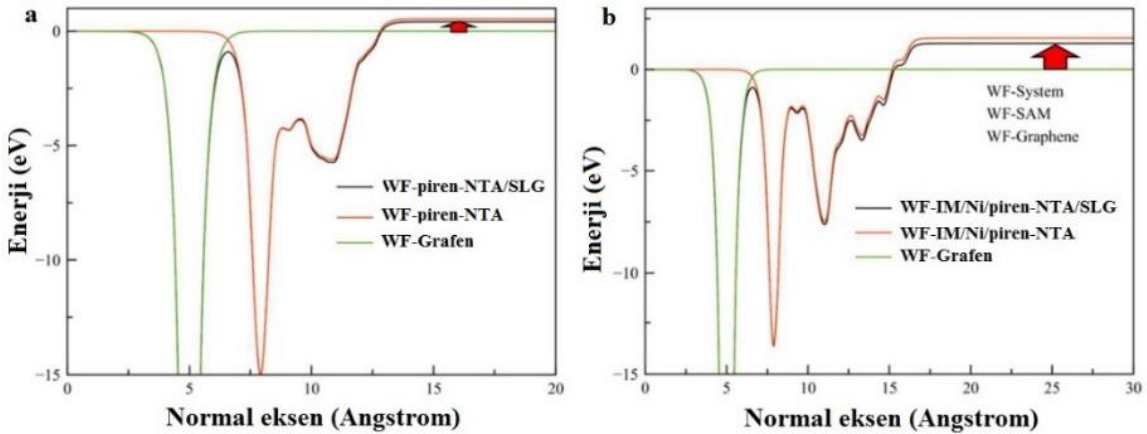


Şekil 65. Yük transfer katkısının iş fonksiyonuna olan evrimi.

Piren-NTA/ M^{+2} /IM yapılarının SLG/FTO yüzeyindeki geometrik optimizasyonundan sonra, ara yüzün adsorpsiyon enerjisi şu şekilde elde edilmiştir:

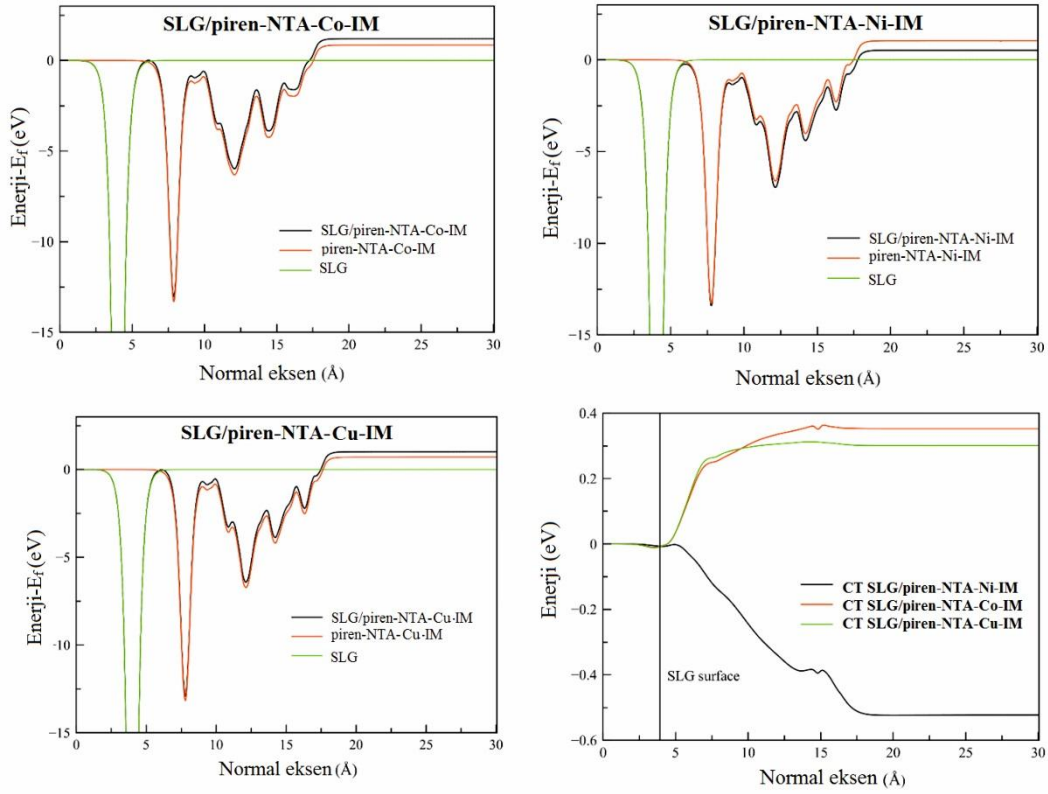
$$E_{ads} = E_{SLG/SAM} - (E_{SLG} + E_{SAM}) \quad (10)$$

Burada E_{SLG} ve E_{SAM} , sistemin bütününün optimize edilmiş geometrisinden hesaplanan, sistemin iki bileşeninin katkılarıdır. Böylelikle, farklı bir Brillouin bölgesinde yapılan hesaplamalarda SLG/piren-NTA ve SLG/piren-NTA/Ni/IM ara yüzleri için -0.37 eV ve -0.22 eV adsorpsiyon enerji değerleri bulunurken, piren-NTA ve piren-NTA/Ni/IM ile modifiye edilen SLG için hesaplanan WF sırasıyla 5.11 eV ve 6.01 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 70).



Şekil 66. Piren-NTA/SLG (a) ve IM/Ni/piren-NTA/SLG (b) ara yüzlerin ortalama potansiyellerinin karşılaştırılması.

Farklı M^{2+} katyonu katkılı moleküler yapılar üzerinde yapılan hesaplamalarda, SLG/piren-NTA/Co/IM, SLG/piren-NTA/Ni/IM ve SLG/piren-NTA/Cu/IM elektrodları için sırasıyla -0.90 eV, -0.45 eV ve -1.13 eV adsorpsiyon enerji değerleri bulunmuştur. Üç ara yüzle ilişkili düzlem ortalama potansiyel profilleri, Şekil 71'de olduğu gibi gösterilmiştir. Elde edilen yeni sonuçlara göre modifiye edilmiş SLG için hesaplanan iş fonksiyonları; SLG/piren-NTA/Co/IM, SLG/piren-NTA/Ni/IM, SLG/piren-NTA/Cu/IM ara yüzeyleri için 4.71 eV, 4.48 eV ve 4.73 eV'ye eşittir. Bu sonuçlar, tek başına deneysel ölçümlerle hesaplanan 4.6 eV'lik bir çalışma fonksiyonuna sahip grafen yüzey ile karşılaştırıldığında sırasıyla 1.21 eV, 0.53 eV ve 1.01 eV'lik artışı temsil etmektedir. Grafen üzerinde fiziksel olarak adsorbe edilen piren-NTA ve IM/ M^{2+} /piren-NTA yapılarının birim hücreleri (unit cell) ile ilişkili düzlemsel ortalama potansiyel profilleri Şekil 75'de gösterilmektedir. İş fonksiyonu değişimini yöneten farklı katkıya daha derin bir öngörü kazandırmak, ara yüzdeki yüklerinin transferinden kaynaklanan supramoleküler etkiye karşı oluşan dipol momentten gelen katkıyı ölçmek için moleküler yapıdaki ($\Delta\Phi_{SAM}$) ve CT ($\Delta\Phi_{CT}$) bileşenler ayrı ayrı incelenmiştir. Şekil 68'de gösterilen piren-NTA/ M^{2+} 'dan kaynaklanan iş fonksiyonundaki kaymalar sırasıyla piren-NTA/Co/IM, piren-NTA/Ni/IM ve piren-NTA/Cu/IM için 0.85 eV, 1.05 eV ve 0.70 eV olarak saptanmıştır. Yük transfer katkısının (supramoleküler etki) sırasıyla SLG/piren-NTA/Co/IM, SLG/piren-NTA/Ni/IM ve SLG/piren-NTA/Cu/IM ara yüzleri için 0.36 eV, -0.52 eV ve 0.31 eV'ye eşit olduğu hesaplanmıştır. Buradaki iki farklı etki şu şekilde ayırt edilebilir; ilk olarak SLG/piren-NTA/Ni/IM ara yüzü için $\Delta\Phi_{SAM}$ katkısı hesaplanandan daha küçük bir dipol momentine sahip olmasına rağmen Co^{2+} veya Cu^{2+} katyonlarıyla yapılan katkıya kıyasla çok daha güçlü olduğu, ikincisinin ise Co^{2+} ve Cu^{2+} için $\Delta\Phi_{SAM}$ ve $\Delta\Phi_{CT}$ katkısının toplam iş fonksiyonu değişimini artırırken Ni^{2+} 'nin katkısının olduğu durumda zıt bir etkileşim eğiliminin olduğunu göstermektedir. Bunun anlamı, hesaplanan iş fonksiyonlarındaki kaymalardan M^{2+} katyonlarının sorumlu olduğudur.



Şekil 67. SLG/piren-NTA/Co/IM, SLG/piren-NTA/Ni/IM ve SLG/piren-NTA/Cu/IM ara yüzlerin ortalama potansiyellerinin karşılaştırılması. Yük transferinin iş fonksiyonuna katkısının grafiği (altta sağda).

SAM'ın dipol momentinin farklılığı moleküler yapıya yapılan katkıdan dolayı değişmektedir. Şaşırtıcı bir şekilde, grafen içermeyen piren-NTA yapısı için, grafene dik olan dipol moment bileşeninin (birim hücrede) değeri -1.88 D iken, yapıya Ni^{2+} katyonu ve iki imidazol molekülünün katkılanması ile oluşan yeni dipol moment -5.42 D olarak hesaplanmıştır. NTA'nın Ni^{2+} katyon ile şelat oluşumuna bağlı olarak dipol moment değerlerindeki fark (3.54 D), Ni/piren-NTA'nın çalışma fonksiyonun toplam çalışma fonksiyonuna olan güçlü katkısını ölçmenin bir anahtarıdır. Böylece toplam dipol piren-NTA ve IM/Ni/piren-NTA ara yüzleri için % 22 ve % 17 oranlarında azalır ki bu da sırasıyla hücre başına -1.46 D ve -4.51 D'lik nihai bir dipolün oluşmasına yol açar. Farklı M^{2+} katyonlarının varlığı, ara yüzlerdeki dipol momentlerin sırasıyla SLG/piren-NTA/Co/IM ve SLG/piren-NTA/Cu/IM için -4.23 D ve -3.55 D olarak değişmiştir. Dipol moment değerindeki güçlü fark, $\Delta\Phi_{SAM}$ 'in toplam iş fonksiyonuna katkısını ölçmenin anahtarı olan M^{2+} katyonlarının farklı doğasına bağlanabilir. Tablo 3'de iş fonksiyon analizinin sonuçlarını özetlenmektedir.

Tablo 3. Üç bileşen arasındaki iş fonksiyonu analizi ($\Delta\Phi$, $\Delta\Phi_{SAM}$ ve $\Delta\Phi_{CT}$) ve dipol momentleri.

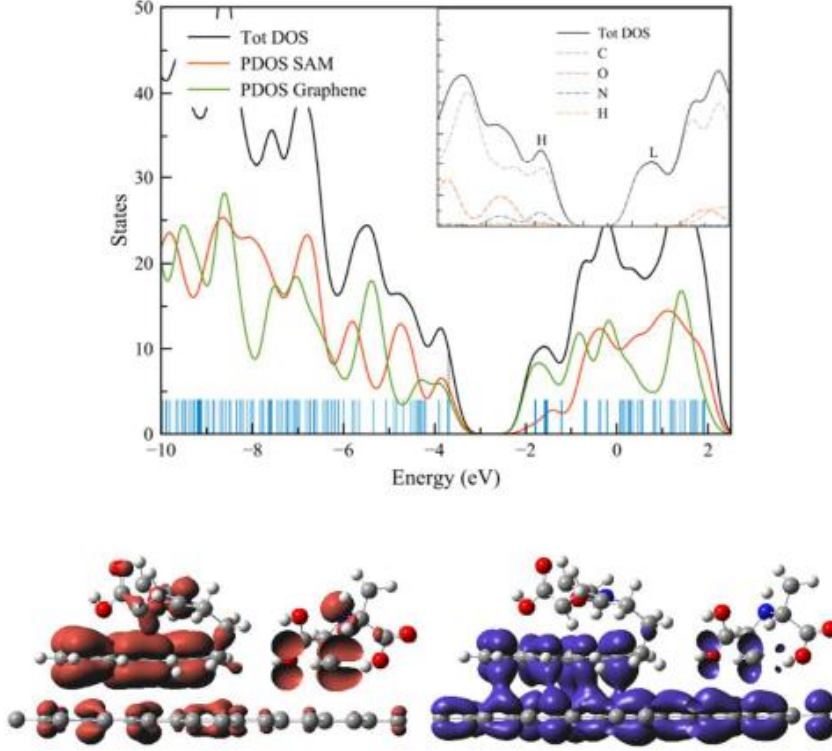
Ara yüzey	$\Delta\Phi$ (eV)	$\Delta\Phi_{SAM}$ (eV)	$\Delta\Phi_{CT}$ (eV)	Dipol moment (D)
SLG/piren-NTA/Co/IM	1.21	0.85	0.36	-4.23
SLG/piren-NTA/Ni/IM	0.53	1.05	-0.52	-5.42
SLG/piren-NTA/Cu/IM	1.01	0.70	0.31	-3.55

Dikkate alınması gereken diğer önemli bir parametre de farklı metal merkezlerindeki CT ($\Delta\Phi_{CT}$) katkısıdır. Şekil 71’de gösterilen Co^{2+} ve Cu^{2+} metal katyonları dikkate alındığında, CT katkısının iki sistem için benzer olduğu, Ni^{2+} katyonunun moleküler yapı içinde mevcut olması durumunda ise CT’nin negatif bir katkısının olduğu görülmektedir. Bu etki, yük akış yönünün çevrilmesine neden olup, SLG/piren-NTA/Ni/IM ara yüzeyinde bulunan durumlar dikkate alınarak ölçülebilir. Aslında, izole edilmiş iki bileşen üzerindeki yük, etkileşimli sistemlerin yüküne eşitse toplam CT sıfırdır. Bu durumda CT’nin katkısı, metal merkeze bağlı olarak bir parçadan diğerine kısmi bir yük transferi şeklinde oluşur. Özellikle, Bader yük analizi dağılımı aracılığıyla ara yüzdeki yük fazlalığı/tükenişi şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\Delta\rho(z) = \rho_{G/SAM}(z) - [\rho_G(z) + \rho_{SAM}(z)] \quad (11)$$

$\rho_{G/SAM}$ bütün sistemin yük yoğunluğu nitelerken ρ_G ve ρ_{SAM} birbiriyle etkileşmeyen iki parçanın yük yoğunluğunu nitelemektedir. Hem SLG/piren-NTA/Co/IM hem de SLG/piren-NTA/Cu/IM ara yüzleri için -0.08 |e| elektron fazlalığı bulunmuştur. Ni^{2+} katyonlu sistem için grafen yüzeyinde ise bu değer -0.05 |e| olduğu saptanmıştır. Böylece, Ni^{2+} şelat oluşumu göz önüne alındığında aynı metal-ligand yük transferi (MLCT) işlemiyle SAM'den grafene doğru yük akışı tersine çevrilmektedir. Sonuç olarak, Co^{2+} ve Cu^{2+} koordinasyonlu her iki sistem için iş fonksiyonundaki pozitif kaymanın CT etkileşiminden ve genel iş fonksiyonu kaymasını artırmak için hareket eden moleküler omurganın katkısından kaynaklandığı görülmüştür. Bunun sonucunda grafenden SAM'a bir elektron akışı meydana gelmektedir. Öte yandan, SLG/piren-NTA/Ni/IM ara yüzü için bu katkılar, metal katyonun farklı yapısından ötürü elektron akışının zıt yönde yani SAM'den grafene doğru sonuçlanmasına neden olmuştur. Metal-Ligand ve Ligand-Metal yük transfer (Metal to ligand and ligand to metal charge transfer, MLCT) süreci hakkında bir fikir edinmek ve hipotezimizin doğruluğunu görmek için öncelikle Şekil 72’de gösterilen piren-NTA/SLG ara yüzü için toplam durum yoğunluğu

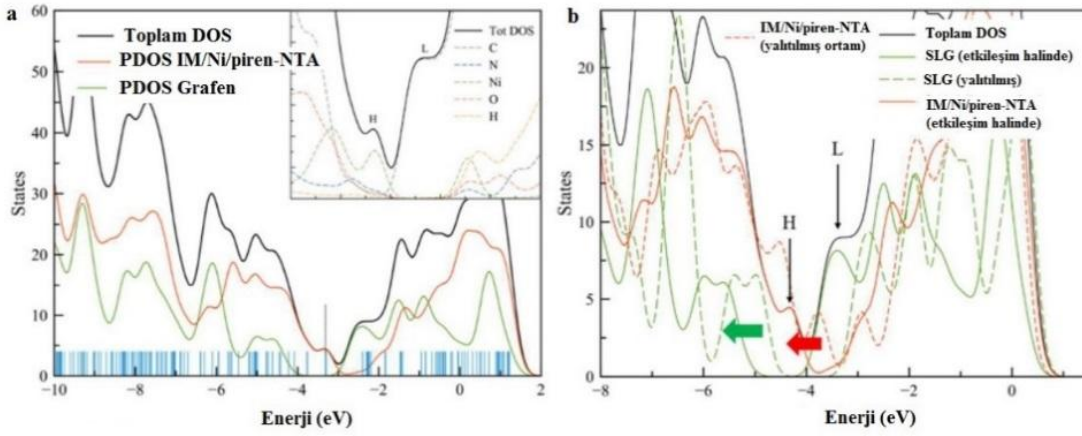
(Density of States, DOS) ve her atom tipi üzerinde yansıtılmış DOS (PDOS) analizi yapılmıştır. Şekil 72'de SLG/piren-NTA/Co/IM, SLG/piren-NTA/Ni/IM ve SLG/piren-NTA/Cu/IM ara yüzlerinin DOS analizleri gösterilmiştir.



Şekil 68. Piren-NTA(SAM)/SLG yapısı ve yapıyı oluşturan katmanlar için ayrı ayrı elde edilen toplam DOS ile birlikte piren-NTA/SLG arabirimindeki her bir atomun oluşturduğu durum yoğunluğunu gösteren grafik.

Şekil 72'de dikey mavi çizgiler özdeğerleri gösterirken, siyah noktalı çizgi Fermi enerjisi seviyesinin konumunu göstermektedir. Kesikli çizgiler ise "spin down" elektronları için hesaplanan toplam DOS anlamına gelmektedir. En yüksek dolu kristal orbital (HOCO) ve en düşük boş kristal orbitallerin (LUCO) enerji seviyelerine karşılık gelen pikler de sırasıyla kırmızı ve mavi olarak tasvir edilmiştir. Bu sistemde LUCO değerinin grafen yüzeyinde daha güçlü bir katkısı varken Piren-NTA/SLG için HOCO değeri grafenin -3.70 eV'luk Fermi seviyesinde tutulmuştur. HOCO pikini karbon ve nitrojen atomlarından gelen farklı katkılar oluştururken, LUCO ise tamamen karbonun DOS'undan oluşur. Bu durum atomik PDOS göz önüne alındığında daha belirgin olmaktadır. Ek olarak, HOCO/LUCO orbitallerinin şekli (Şekil 72) yine HOCO'nun enerji seviyesindeki piren kısmı ve üzerindeki NTA parçasının lokalizasyonunu doğrularken, LUCO'nun enerji seviyesinin hem grafen hem de piren bileşenleri üzerinde delokalize olmasıyla tanımlanabilir. LUCO'nun bu delokalizasyonu, bu

ara yüzeyde gözlenen ihmal edilebilir CT'den sorumlu ana fenomendir ve ana moleküler yapıdaki katkısı iş fonksiyonunda pozitif bir kaymadan sorumlu olmaktadır. IM/Ni/piren-NTA/SLG ara yüzeyi dikkate alındığında farklı bir senaryo gerçekleşmiştir (Şekil 73). Daha önce olduğu gibi, grafenin HOCO değeri -3.70 eV'luk Fermi seviyesinde tutulmuştur. HOCO pikini sadece IM/Ni/piren-NTA katkısı belirlerken, LUCO için ana katkı grafen'den ve çok az da olsa IM/Ni/piren-NTA'dan gelmektedir. Atomik PDOS'un analizi sonucu Ni²⁺ katyonunun HOCO pikinden sorumlu ana unsur olduğu ve diğer taraftan sadece karbonun LUCO'dan sorumlu olduğu ortaya koyulmaktadır.

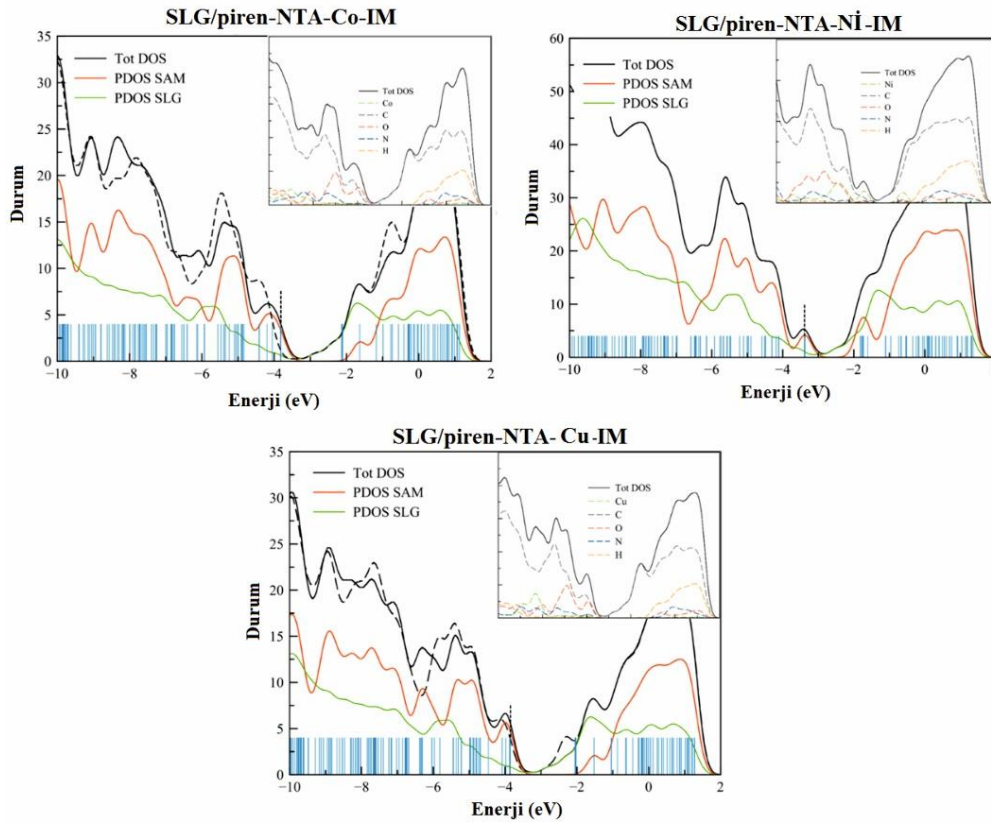


Şekil 69. Parçalar ve atomlar üzerinde toplam ve öngörülen DOS (a); IM/Ni/piren-NTA/SLG arabirim etkileşimi (b) nedeniyle DOS kayması.

Daha önce gösterildiği gibi bu sonuç, orbital şekilleriyle desteklenerek IM/Ni/piren-NTA'nın grafen tabakası ve piren parçası üzerinde bir delokalizasyonun olduğunu vurgulamaktadır. Bu son DOS analizi, yük analizinde gözlemlendiği gibi bir MLCT prosesinde IM/Ni/piren-NTA'dan grafene yük akışını doğrulamaktadır. Ayrıca, yüzeydeki etkileşimli ve etkileşimsiz bileşenlerin analiz edilmesi durumunda, 0.02 eV CT katkısının geri kazanılmış olduğu görülmüştür. Aslında, izole edilmiş duruma kıyasla (IM/Ni/piren-NTA ve grafenin etkileşmemesi durumunda), etkileşimli IM/Ni/piren-NTA'nın durum yoğunluğu (DOS) 0.58 eV kadar azalırken, grafen için kayma 0.60 eV'dur. 0.02 eV'lik enerji kaymasındaki bu küçük fark, ara yüzeyde üretilen elektron akışının itici gücüdür. Sonuç olarak, IM/Ni/piren-NTA/SLG ara yüzeyinin oluşturulması, esasen IM/Ni/piren-NTA'nın moleküler omurgasına bağlı bir şekilde grafenin iş fonksiyonunda pozitif yönde bir değişime yol açmaktadır. Fakat ara yüzeydeki iki bileşenin enerji seviyelerinin hizalamasında 0.02 eV kadar bir uyumsuzluktan

kaynaklanan ve ihmal edilemeyen bir CT katkısının IM/Ni/piren-NTA'dan grafene genel bir elektron akışına dönüştüğü düşünülmektedir.

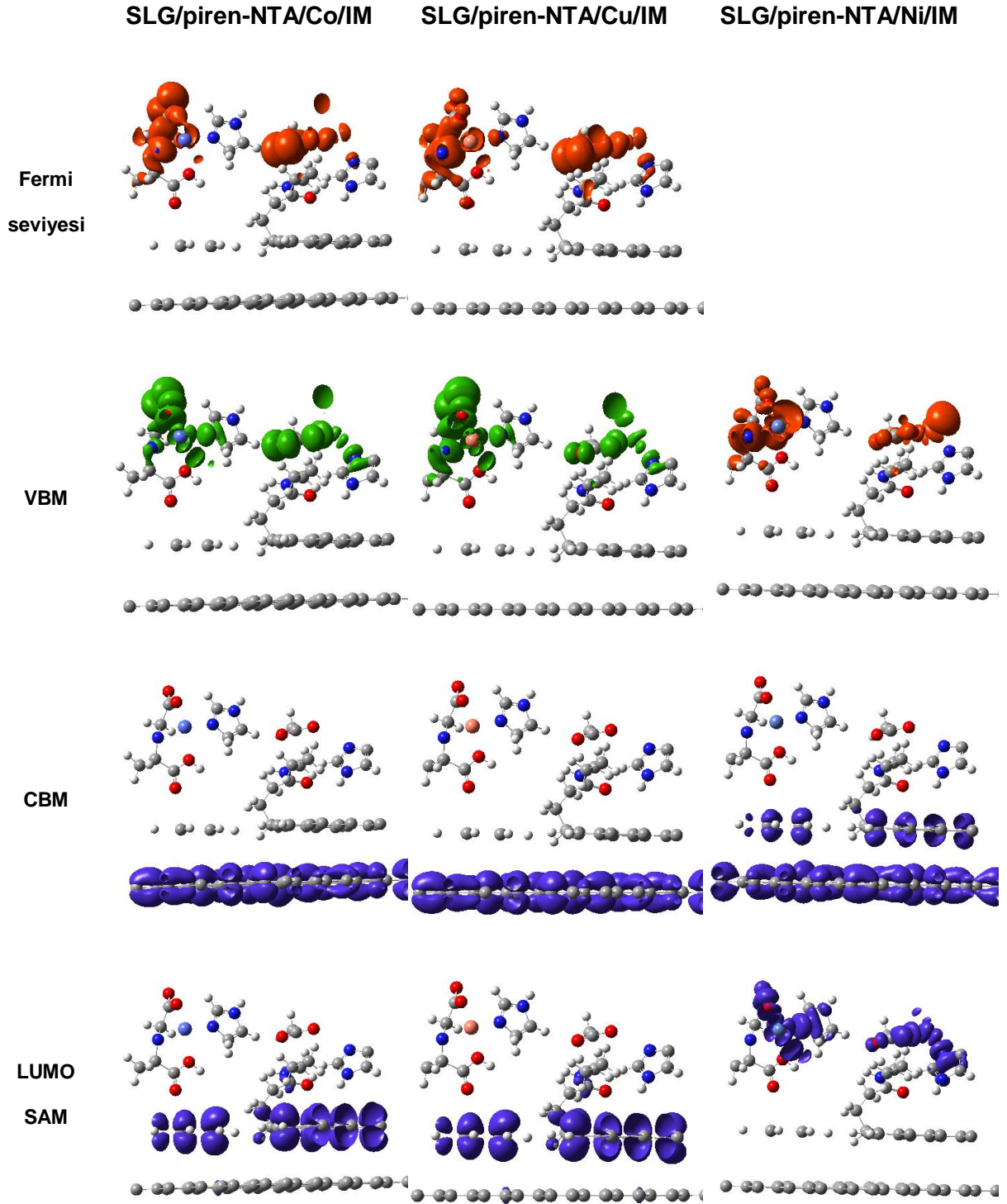
Önceki analize benzer olarak farklı metal katyonlara bağlı olarak iki farklı senaryo ortaya konulmuştur. Co^{2+} ve Cu^{2+} metal iyonlarına sahip her iki sistem için (Şekil 74), Fermi seviyesinin sabitlendiği durumda (sırasıyla SLG/piren-NTA/Co/IM ve SLG/piren-NTA/Cu/IM ara yüzleri için -4.06 eV ve -3.99 eV) enerji seviyelerindeki açık kabuk (Shell) sisteminin varlığından kaynaklanan, değerlik bandının maksimum seviyesine (VBM) çok yakındır (Sırasıyla SLG/piren-NTA/Co/IM ve SLG/piren-NTA/Cu/IM ara yüzleri için -3.82 ve -3.87 eV).



Şekil 70. Üç ara yüz için toplam durum yoğunluğu (DOS) ve her bir atom üzerinde (eklerin) öngörülen DOS analizi.

Bu nedenle, SLG/piren-NTA/Co/IM ve SLG/piren-NTA/Cu/IM için -2.12 eV ve -2.04 eV'lik iletim bandının minimum (CBM) olduğu durumda da Fermi enerjisine katkıda bulunmaktadır. İlginçtir ki, sırasıyla piren-NTA/Co/IM ve piren-NTA/Cu/IM için -1.63 eV ve -1.52 eV'da olan LUMO değerleri CBM'ye göre çok daha yüksek enerjide olduğu görülmektedir. Ek olarak, sistemin CBM'sinin grafen tabakası üzerine delocalize olmasıyla birlikte kristal yörüngelerin

şekilleri (Şekil 75), Fermi ve VBM seviyelerinin SAM'ın NTA kısmı üzerindeki lokalizasyonunu doğrulamaktadır.



Şekil 71. SLG/piren-NTA/Co/IM, SLG/piren-NTA/Ni/IM ve SLG/piren-NTA/Cu/IM ara yüzleri için sınır seviyelerinin şematik gösterimi. Kırmızı renk Fermi enerji seviyesine bağlı orbital

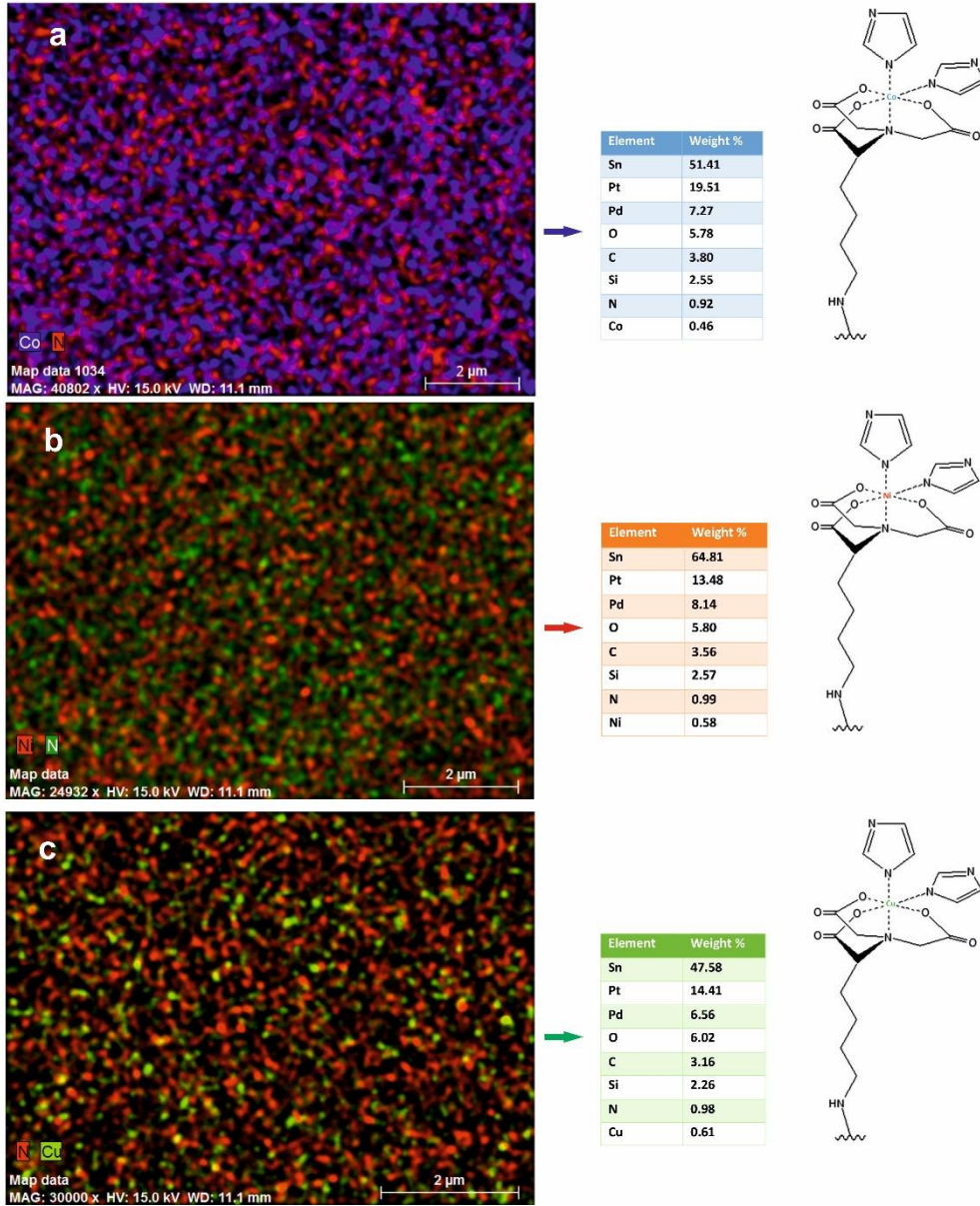
anlamına gelirken, yeşil renk VBM'yi ve mavi renk SAM'in hem CBM hem de LUMO'suna olan yörüngeyi belirtir.

SLG/piren-NTA/Ni/IM ara yüzü göz önüne alındığında farklı bir senaryo ortaya çıkmaktadır (Şekil 75). SLG/piren-NTA/Ni/IM ara yüzün Fermi enerji seviyesindeki katkı sadece SAM'ye bağlı olmasına rağmen, yapıdaki CBM enerji seviyesi hem SAM hem de grafen kaynaklı katkılara bağlıdır. Önceki ara yüzlere göre çarpıcı bir PDOS analizinde, Ni²⁺ katyonunun VBM ve CBM piklerinden sorumlu ana element olduğu ve karbon atomlarının güçlü bir katkısının olduğu ortaya koymuştur. Yine, bu seviyelerde yer alan orbitallerin şekilleri, bu ara yüzün farklı davranışlarını netleştirir. Aslında, -3.38 eV'de olan Fermi seviyesi (VBM'ye karşılık gelir), NTA kısmı üzerinde ve Ni²⁺ metal merkezi üzerinde lokalize edilmiş bir yörünge ile karakterize edilirken, iletkenlik bandı için durum tamamen farklıdır. -1.81 eV olarak belirlenen SAM'in LUMO'su, CBM'nin (-1.77 eV) enerji seviyesine oldukça yakındır. Bu durum sistem içerisinde meydana gelen katkılardan kaynaklanmaktadır ve bunlardan ilki tamamen SAM'in NTA ve Ni²⁺ kısmına lokalize olurken, ikincisi grafen tabakası ve SAM'in piren grubu üzerinde delokalize olmaktadır (Şekil 75). Sonuç olarak, üç ayrı SLG/piren-NTA/M²⁺/IM ara yüzü için gözlenen yük akışındaki farklı yönelimler, metal merkezin farklı niteliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu durum SLG/piren-NTA/M²⁺/IM ara yüzeylerinde meydana gelen enerji seviyelerindeki farklılıkları belirlemektedir.

4.8.2. SLG/piren-NTA/M²⁺ Elektrodların Elementel ve Fotoelektrokimyasal Karakterizasyonu

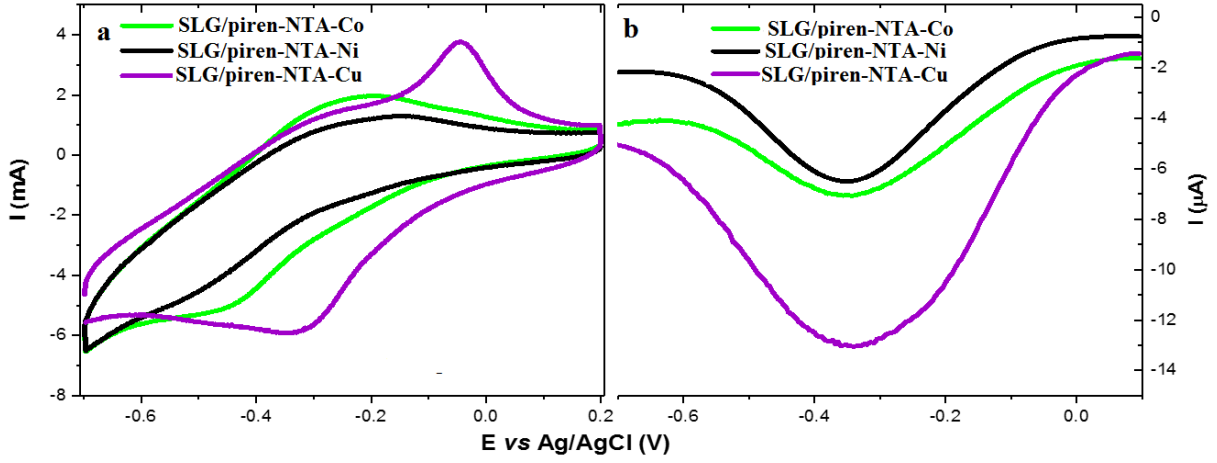
SLG yüzeyinde oluşturulmuş üç farklı M²⁺ koordine piren-NTA elektrodların elektron transfer özelliklerinin deneysel olarak incelenmesi amacıyla, piren-NTA/SLG/FTO elektrodlar ayrı ayrı hazırlanmış 100 mM'lık Co(NO₃)₂, NiSO₄ ve CuSO₄ çözeltilerinde oda sıcaklığında 1 saatlik inkübasyona tabi tutulmuş ve farklı metal katyonların (Co²⁺, Ni²⁺ ve Cu²⁺) yapıya koordine olması sağlanmıştır. İmidazol modifikasyonu için M²⁺/piren-NTA/SLG/FTO elektrodlar, oda sıcaklığında 45 dakika süreyle 100 mM C₃H₄N₂ çözeltisi içinde inkübe edilmiştir.

FTO/SLG yüzeylerinde SAM'lerin varlığının doğrulanması ve ayrıca SLG yüzeylerin piren-NTA/Co, piren-NTA/Ni ve piren-NTA/Cu molekülleri ile kaplandığı alanın görünülerek elementel analizlerinin yapılması amacıyla Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDX) yöntemi kullanılmıştır. Atomik bir ölçekte EDX haritalaması ile yapılan analizde, tüm FTO/SLG yüzeylerindeki SAM yapısında metal katyonların varlığı doğrulanmıştır. Elde edilen yüzdelik oranlar sırasıyla Co, Ni, Cu ve N atomları için % 0.46 Co, % 0.58 Ni, % 0.61 Cu ve % 0.96 N olarak bulunmuştur (Şekil 76).



Şekil 72. Piren-NTA/Me²⁺ ile modifiye edilen SLG elektrodulara ait EDX analiz sonuçları. Mavi (a), kırmızı (b) ve yeşil (c) noktalar, elektrod yüzeyinde bulunan sırasıyla Co²⁺, Ni²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarını temsil eder. Kırmızı (a, c) ve yeşil (b) noktalar, N atomlarını temsil eder. Her bir EDX haritası için kantitatif elementel analiz sonuçları sağ tarafta verilmektedir.

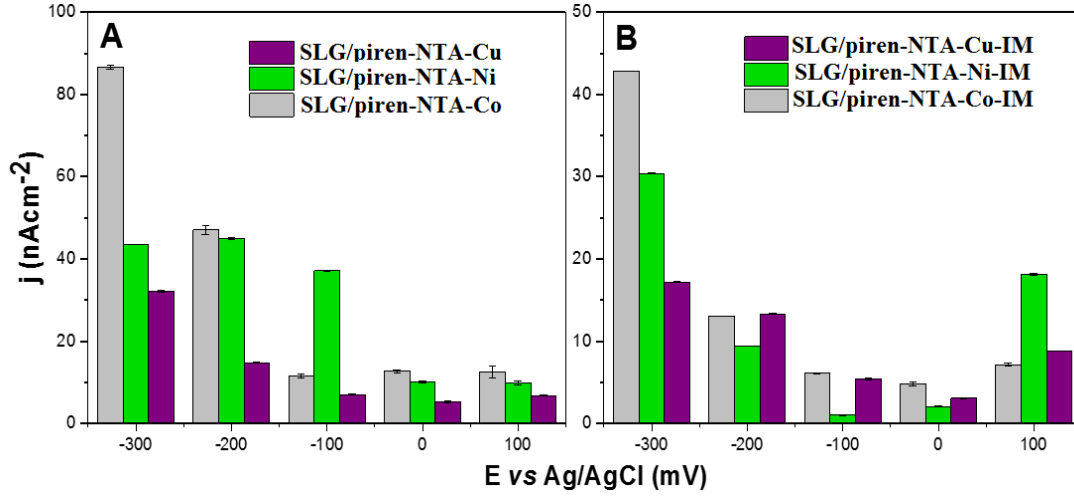
Tasarlanan sistemlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için, diferansiyel sinyal voltammetrisi (DPV) yaklaşımı ile birlikte döngüsel voltammetri (CV) kullanılmıştır (Şekil 77).



Şekil 73. a) piren-NTA- M^{2+} ile modifiye edilmiş SLG elektrodların elektrokimyasal karakterizasyonu. b) ilgili elektrodlar için diferansiyel sinyal diyagramları. DPV parametreleri: darbe genliği 50 mV, darbe genişliği 50 ms.

CV ölçümleri, SLG/piren-NTA/Cu elektrodu için iyi tanımlanmış redoks çiftini açıkça göstermektedir. Anodik olarak yaklaşık - 0.05 V'da, katodik taramada ise - 0.3 V'da görülen bu iki redoks tepe noktası, daha önce gösterildiği gibi geri dönüşümlü Cu^{II}/Cu^I redoks çiftine karşılık gelir (Zhan vd., 2014). SLG/piren-NTA/Co ve SLG/piren-NTA/Ni sistemleri için alınan voltametrik profiller, Cu-bazlı sisteme kıyasla daha az tanımlanmış olsa da belirli aktif metal merkezlerinin oksidasyonu ve indirgenmesi için karakteristik pikleri de göstermektedir. Bununla birlikte, redoks Co^{II}/Co^{III} çifti için elektrokimyasal sinyaller sırasıyla - 0.25 V ve - 0.45 V'da gözlenirken Ni^{II}/Ni^{III} çifti için sırasıyla - 0.2 ve - 0.5 V'da görülmüştür. Bu çalışmada incelenen redoks çiftlerinin elektrokimyasal özellikleri hakkında daha derin bir bilgi edinmek için elektrodların DPV analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 77b).

Bu voltametri türünün CV'den çok daha hassas olmasından dolayı, piren-NTA kısmı ile entegre edilmiş yüzey metal konsantrasyonunun varlığının doğrulanması için kullanılmıştır. SLG/piren-NTA/ M^{2+} düzeneklerinde elektron akış yönünün DFT modeli ile deneysel olarak kıyaslanması ve doğrulanması amacıyla fonksiyonel SLG elektrodların her birisi için fotokonoamperometri ölçümleri (ayrıca imidazol varlığında alınan ölçümler de dahil) yapılmıştır (Şekil 78).



Şekil 74. SLG/piren-NTA/M ve SLG/piren-NTA/M/IM yapılarına ait fotokronoamperometrik ölçümler.

Elektrokimyasal veriler, metal merkezine bağlı olarak yük akışının yönünü etkileyen iş fonksiyonu kayması ile ilgili DFT hesaplamalarımızın sonuçlarını doğrulamaktadır. Genel olarak, üç elektrod düzeneğinin katodik foto akımı üretimi SLG/piren-NTA/Co ($12.8 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$) > SLG/piren-NTA/Ni ($10 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$) > SLG/piren-NTA/Cu ($5.3 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$) şeklinde sıralanabilir (Şekil 78a). Örneğin- 300 mV'da negatif bir potansiyel, Ni^{2+} ve Cu^{2+} katyonları ile koordine edilen SLG/piren-NTA elektrodlarına uygulandığında, elde edilen akım yoğunluk değerleri sırasıyla 43.6 ve $32.1 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ olurken, SLG/piren-NTA/Co elektrodu için bu değer $86.6 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Bu değer, diğer iki elektroda göre 2 kattan fazla bir akım yoğunluğunun elde edilebileceğini göstermektedir.

Öte yandan, metal merkezlerinin koordinasyon alanı imidazol ile tamamlandığında Ni ve Cu iyonları için foto akım değerlerinin tersinir olduğu saptanmıştır (SLG/piren-NTA/Co/IM: $4.8 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ > SLG/piren-NTA/Cu/IM: $3.1 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ > SLG/piren-NTA/Ni/IM: $2,1 \text{ nA cm}^{-2}$) (Şekil 78b). Benzer şekilde, imidazol ekli elektrodarda en yüksek katodik foto akımlar Co/IM (- 300 mV'da $43 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$) elektrodundan elde edilmişken, en düşük değer Cu/IM ($17.2 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$) örneğinden elde edilmiştir. Elektrodalara uygulanan negatif potansiyel arttığında, elde edilen foto akımlarında da bir artış olduğu ayrıca saptanmıştır. Dahası, Ni^{2+} ve imidazol içeren numuneler için en yüksek anodik foto-akım yoğunluğu $18.1 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ olarak kaydedilmiştir ki bu sonuç Ni^{2+} katyonunun SAM'den grafene doğru bir yük transferinin olduğu doğrulamıştır.

Sonuç olarak bu çalışmada, üç farklı metal merkeziyle konjuge edilmiş piren-NTA yapısı entegre edilerek hazırlanan üç farklı SLG elektrodun kuantum mekaniksel ve elektrokimyasal

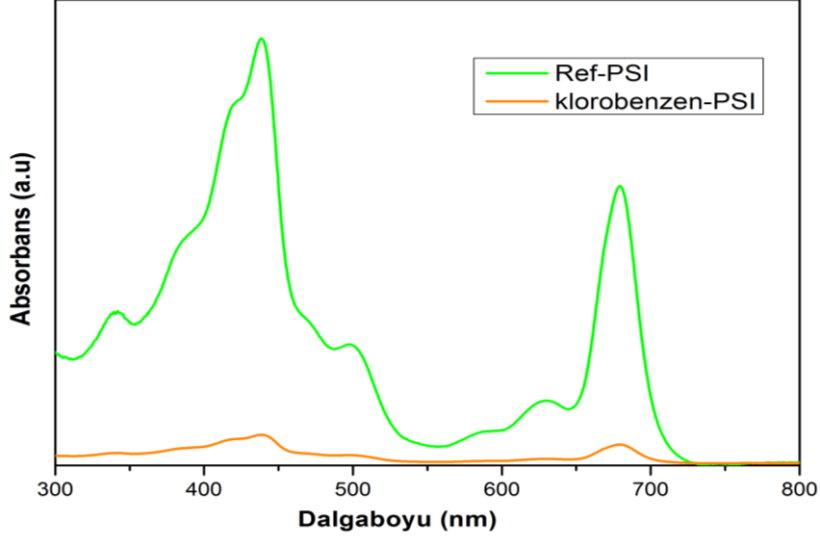
karakterizasyonları ile iletken piren-NTA'nın Fermi enerji seviyeleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Hem teorik hem de elektrokimyasal veriler, grafen ve piren-NTA ara yüzü arasındaki yük akış yönünün, merkez metal atomunun Ni^{2+} olması durumunda piren-NTA'dan grafene doğruyken, Co^{2+} ve Cu^{2+} durumunda ise grafen'den piren-NTA'ya doğru olduğu tespit edilmiştir. Yapılan elektrokimyasal çalışmalarla, Co^{2+} içeren yapıda verimli bir elektron transferinin gerçekleştirdiği, Cu^{2+} 'de ise güçlü bir yük re-kombinasyonun oluşması nedeniyle elektron transferinin engellendiği ortaya konulmuştur. Diğer taraftan bu durum, bir grafen elektroduna piren-NTA tabakasının eklenmesiyle, yük transferinin arttığına bir kanıtı olarak gösterilebilir. Bu durum metal merkezi ile arasındaki elektronik ilişkiyi de doğrulamaktadır. Özellikle, SLG/piren-NTA/Ni/IM ara yüzünün SAM'den grafene bir elektron transferini desteklediği, diğer iki metal katyonu varlığında ise grafenden SAM'a doğru bir elektron akışının olduğu gözlemlenmiştir. Özet olarak bu çalışmada elde edilen veriler, istenilen elektrod konfigürasyonuna bağlı olarak dizayn edilen biyofotoelektrod düzeneklerinin, spesifik bir metal redoks merkezi kullanılarak piren-NTA ile (protein bağlanma bölgesi olarak His6 etiketini içeren) etkileşiminde optimum bir tasarımın yolunu açmaktadır.

4.9. PSI Tabanlı Elektrodların Güneş Hücresi Çalışmaları

Organik yarıiletkenler kullanılarak PSI'nin güneş hücrelerindeki fotovoltajik aktivitesi üzerine çalışmaların mevcut olduğu bilinmektedir (Gordiichuk vd., 2014). Bu tür cihazlar, fotosentetik multiprotein komplekslerinin biyofiziksel özelliklerinin anlaşılmasını ve katı hal biyo-organik güneş hücresi içindeki performanslarının incelenmesini sağlamıştır. PSI tabanlı elektrodların güneş hücresi çalışmalarında ışık emilimi için yapısında 5.9 mg/ml Chla bulunan ve molekül kütlesi *in vivo* olarak 640 kDa olan, ekstremofilik kırmızı alg *C. merolae*'dan elde edilen PSI kompleksi kullanılmıştır. PSI'nin organik yarı-iletken cihazda kullanılmasında, öncelikle bazı önemli sorunların dikkate alınması gerekmektedir: Bunlardan birincisi, PSI'nin cyt c_{553} üzerinden SLG yüzeyine immobilizasyonu sonrasında, herhangi bir aktivite kaybının olmaması için organik çözücüler içerisinde yapısal ve kimyasal bir deformasyonun oluşup oluşmayacağına tespit edilmesidir.

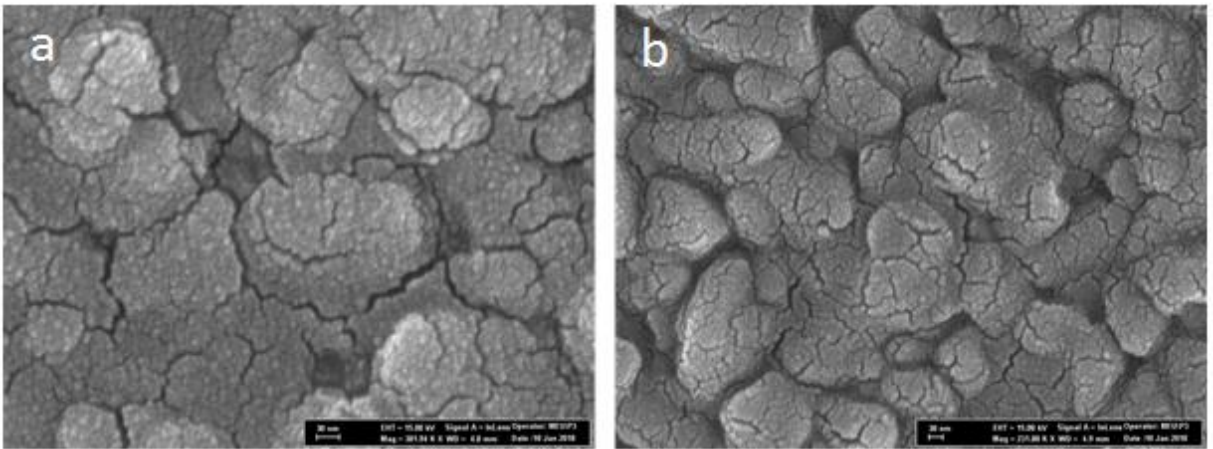
Yapılan araştırmalar sonucunda, kısa süreliğine klorobenzen'le etkileşimin PSI'nin aktivitesini fiziksel ve kimyasal olarak etkilemediği belirlenmiştir. Bu kapsamda PSI ile hazırlanmış iki elektrodta bir tanesinin yüzeyine klorobenzen damlatılıp çok bir süre bekletildikten sonra vakum altında yüzeyden uzaklaşması sağlanmıştır. Klorobenzen'in PSI üzerindeki etkisinin analizi, fosfat tampon çözeltisinde ve klorobenzen içerisinde hazırlanan PSI çözeltilerinin UV-Vis absorpsiyon ölçümleri ile yapılmıştır. Fosfat tampon içerisinde hazırlanan PSI'nin

homojen bir karışım oluşturduğu gözlenirken, klorobenzen ile hazırlanan çözeltide heterojen bir karışımın meydana geldiği gözlenmiştir. Çözünürlük probleminden klorobenzen içerisinde PSI'dan gelen absorpsiyon pikleri oldukça küçüktür ve bununla birlikte piklerin maksimum dalga boyları aynı çıkmıştır (Şekil 79).



Şekil 75. Fosfat tamponu (yeşil) ve klorobenzen içerisinde (kırmızı) hazırlanmış PSI çözeltilerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

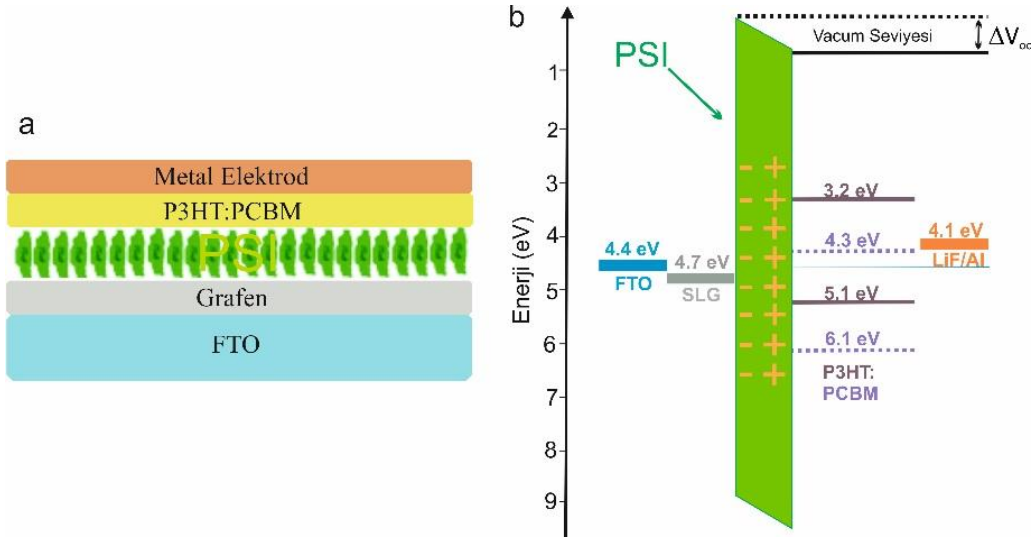
Klorbenzene maruz bırakılan ve bırakılmayan PSI elektrodların FE-SEM görüntüleri incelendiğinde, protein katmanında herhangi bir deformasyon olmadığı gözlenmiştir (Şekil 80).



Şekil 76. Klorbenzene maruz bırakılan (a) ve bırakılmayan (b) PSI elektrodalara ait FE-SEM görüntüleri.

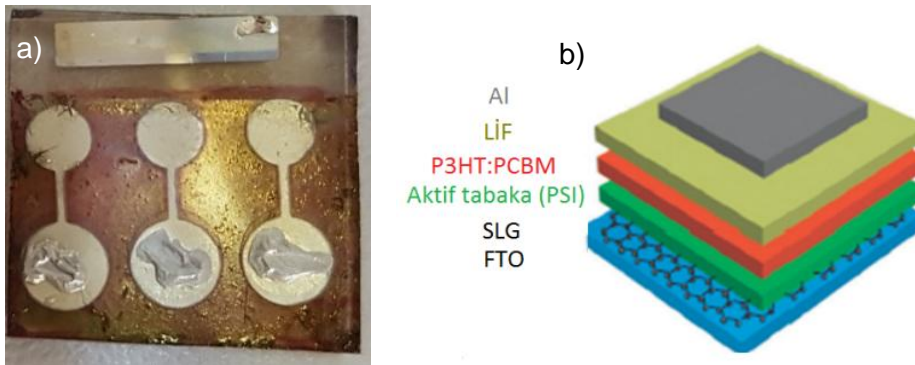
İkinci olarak, yüzey üzerindeki PSI dizilimi ve kompleksin foto-indüklenmiş dipol davranışının belirlenmesi ayrıca önemlidir. Bu kapsamda PSI'nın bir polimer-fulleren yığın heteroeklem (BHJ) güneş hücresi içindeki aktivitesi incelenmiştir. Burada hem katodik hem de anodik özellikte tasarlanan PSI molekül yapıları, grafen tabaka üzerinde tek katman (monolayer) olarak büyütülerek fotoaktif bir elektrod yapısı elde edilmiştir. Donör özellikli konjuge polimer poli(3-heksiltiyofen-2,5-diil) ile akseptör özellikli 6,6-fenil-C61-bütirik asit metil ester (P3HT: PCBM)'in 1/1'lik karışımı (ağırlıkça) klorobenzen içinde hazırlanmıştır. PSI tabanlı elektrod yüzeyine P3HT: PCBM karışımı 1250 rpm'de inert bir ortamda (Glove box) spinle kaplanmış ve yüzeydeki çözücünün uzaklaşması için elektrodlar inert ortamda gece boyunca bekletilmiştir. Güneş hücresi için son olarak, PSI aktif tabakasındaki elektron ve boşluk (hole) taşıyıcıların hücrede meydana getireceği değişimi gözlemlemek amacıyla, ohmik metal üst kontaklar (LiF/Al, MoO₃) termal buharlaştırma ile P3HT: PCBM tabakası üzerine yerleştirilmiştir. Sonuç olarak, zıt yönlerde fotojenere akım akışı ile karakterize edilen iki tip güneş hücresi hazırlanmıştır. Bir organik BHJ güneş hücresi için açık devre voltajının (V_{oc}) organik aktif katmanların HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ile birlikte elektrodların iş fonksiyonlarına da bağlı olduğu iyi bilinmektedir. Işık altında tek katmanlı PSI tabakasındaki elektronlar, alıcı tarafa (acceptor side: F_B-Fe₄S₄ küme) yönlendirilirken pozitif yükler (holes) P700 vericisinde kalır. Bu durum elektrod yüzeyindeki PSI molekülü boyunca bir dipol oluşumuna neden olmakta ve bu dipol alanı, Ni/piren-NTA/SLG/FTO elektrod iş fonksiyonunun etkili bir şekilde değişmesine neden olmaktadır. Dolayısı ile açık devre voltajı (V_{oc}), FTO ve üst elektrod arasındaki iş fonksiyonlarına bağlı olduğu için PSI aktif tabakasındaki oluşan dipol ile ilişkilidir (Şekil 81b).

Elde edilen PSI tabanlı elektrodlar elektrokimyasal ve foto-fiziksel ölçümler ile karakterize edildikten sonra Şekil 81a'da şematik olarak gösterilen biyohibrid güneş hücresi yapılarının akım – voltaj (I–V) karakteristikleri solar simulator yardımıyla belirlenmiştir.



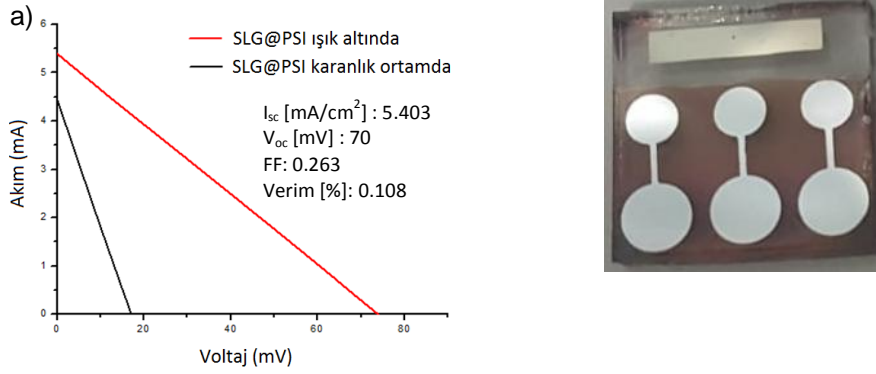
Şekil 77. (a) Güneş hücre yapısının yan kesitten görünümü, (b) kullanılan malzemelerin enerji diyagramlarının ve PSI molekülü boyunca oluşan dipol alanın şematik gösterimi.

Işık absorpsiyonundan daha fazla yararlanmak amacıyla güneş hücresi çalışmalarına öncelikle, BHJ güneş hücresi yapısında çok katmanlı bir PSI aktif tabakası oluşturularak başlanmıştır. Fakat çok katmanlı PSI ile elde edilen morfolojinin güneş hücresinin çalışmasına engel olduğu saptanmıştır. PSI'nin eldesi esnasında kullanılan yüzey aktif malzemenin (DDM), elektrod yüzeyinde düzgün PSI katmanlarının oluşumuna engel olması bunun en büyük sebebi olarak görülmektedir. Şekil 82'de, hazırlanan çok katmanlı PSI tabakasının, BHJ güneş hücresi yüzeyinde neden olduğu morfolojik düzensizlikler rahatça görülmektedir.



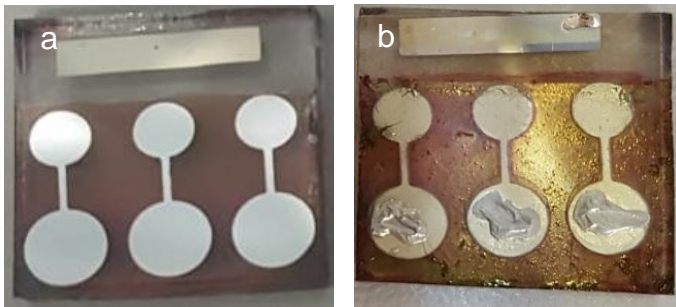
Şekil 78. (a) Çok katmanlı PSI aktif tabakası kullanılarak hazırlanmış güneş hücresi, (b) hazırlanan güneş hücresinin şematik gösterimi.

Bu şekilde elde edilen güneş hücrelerinden herhangi bir fotovoltaiik değer ölçülemezken, BHJ güneş hücresi çalışmalarına tek katmanlı PSI aktif tabakası ile devam edilmiştir. Tek katmanlı PSI aktif tabakası ile hazırlanan güneş hücresi ölçümünden elde edilen akım-voltaj grafiği Şekil 83'de verilmiştir. Çok katmanlı PSI tabakasının kullanıldığı güneş hücresi ölçümlerinden elde edilen olumsuz sonucun tersine tek katmanlı PSI'nın kullanıldığı güneş hücresinden nispeten bir değer elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçta her ne kadar akım yoğunluğu beklenenden yüksek çıkmışsa da açık devre potansiyeli (V_{oc}) oldukça düşüktür. Bu durumun daha ayrıntılı anlaşılabilmesi için çalışmalara PSI çözeltisinde yer alan yüzey aktif malzemenin uzaklaştırılması ve yeni güneş hücrelerinin yapımıyla devam edilmiştir.



Şekil 79. (a) Tek katmanlı PSI aktif tabakası kullanılarak hazırlanmış güneş hücresine ait I-V grafiği, (b) hazırlanan güneş hücresinin görüntüsü.

Yapılan çalışmalara öncelikle çok katmanlı PSI aktif yüzeylerin tekrar hazırlanması ile başlanmıştır. PSI çözeltisindeki yüzey aktif malzeme uzaklaştırılarak elde edilen PSI film yüzeyinin, bir önceki çok katmanlı PSI içeren güneş hücresine göre yüzey morfolojisinin daha düzgün olduğu saptanmıştır (Şekil 84).



Şekil 80. 5 mM fosfat çözeltisi kullanılarak hazırlanan, yüzey aktif malzemesi uzaklaştırılmış (a) ve uzaklaştırılmamış (b) 0.2 μ M PSI aktif katmanın bulunduğu BHJ güneş hücrelerine ait görüntüler.

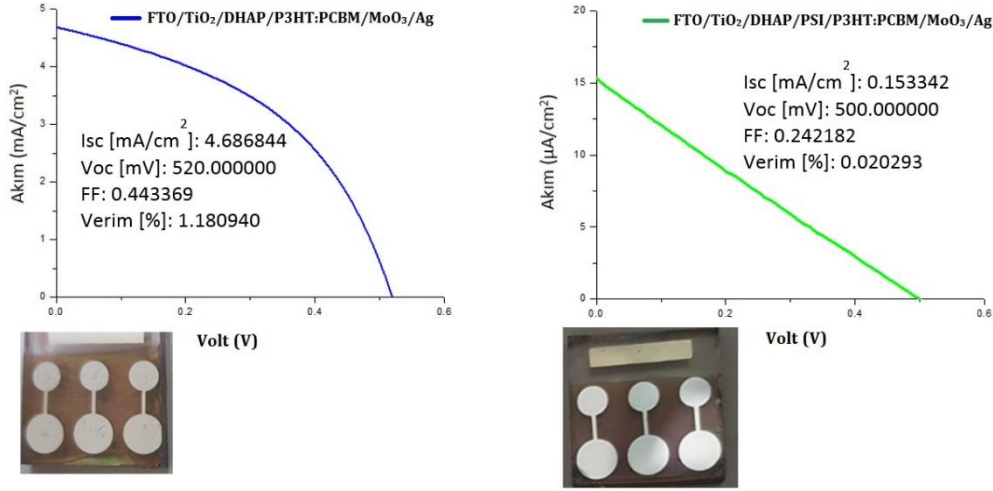
Bununla birlikte Şekil 84a ve b’de gösterilen, çok katmanlı PSI içeren güneş hücrelerinden yine herhangi bir fotovoltaiik ölçüm sonucu elde edilememiştir. Dolayısıyla çalışmalara tek katmandan oluşan ve yüzey aktif malzeme içermeyen PSI ile hazırlanan güneş hücrelerinin fotovoltaiik ölçümleri ile devam edilmiştir. Yapılan ölçümler Tablo 4’de verilmekte olup, ölçüm sonuçlarının çok katmanlı PSI ile hazırlanmış güneş hücrelerine göre nispeten iyi çıktığı görülmektedir. Fakat elde edilen sonuçlarda V_{oc} geriliminin yine beklenenden düşük olduğu saptanmıştır. Tablo 4’de görüldüğü üzere, PSI’nın güneş hücresindeki etkisinin anlaşılabilmesi için iki tür güneş hücresi hazırlanmıştır: Bunlardan birincisi sadece Al/LiF/P3HT:PCBM/Ni/piren-NTA/SLG/FTO ile hazırlanan güneş hücresi, diğeri ise aktif tabakasında PSI’nın bulunduğu Al/LiF/P3HT:PCBM/PSI/cyt c_{553} /Ni/piren-NTA/SLG/FTO güneş hücresidir. PSI’nın bulunduğu güneş hücresi için açık voltaj gerilimi ve verim değerleri bir miktar artarken akım yoğunluğunda bir azalma olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda üst kontak elektrod olarak kullanılan ve buharlaştırma yöntemiyle oluşturulan LiF/Al katmanı yerine, iş fonksiyonu P3HT’nin HOMO seviyesi ile uyumlu olan MoO_3/Al hibrid elektrod yapısı kullanılmıştır. Bu şekilde, güneş hücresinin açık devre voltajının ve dolayısıyla elde edilecek verimin artırılması amaçlanmıştır. Fakat hazırlanan güneş hücrelerinden herhangi bir olumlu sonuç alınamamıştır.

Tablo 4. Hazırlanan güneş hücrelerinin fotovoltaiik özellikleri.

	J_{sc}	V_{oc}	FF	Verim %
Al/LiF/P3HT: PCBM/Ni/piren-NTA/SLG/FTO	5.8	30	0.204	0.039
	6.7	40	0.251	0.070
	6.7	60	0.231	0.10
Al/LiF/P3HT: PCBM/PSI/cyt c_{553} /Ni/piren-NTA/SLG/FTO (Tek tabaka PSI)	4.4	20	0.198	0.090
	5.4	70	0.263	0.108
	5.2	70	0.239	0.096

PSI aktif tabakasındaki yük ayırmalarının detaylı bir başka analizi. bu aktif tabakanın bir yarı iletken ve BHJ güneş hücre yapımında oldukça yaygın kullanılan TiO_2 katmanı ile birlikte kullanılmalıdır. Bunun için proteinlerin oksit yüzeylere tutunmasında oldukça etkili olan ve fosfat gruplarını içeren dihidroksiaseton fosfat hemimagnezyum hidrat tuzu (DHAP) kullanılmıştır. Hazırlanan FTO/ TiO_2 /DHAP/PSI/P3HT: PCBM/ MoO_3/Ag ve PSI içermeyen FTO/ TiO_2 /DHAP/P3HT: PCBM/ MoO_3/Ag güneş hücrelerinin fotovoltaiik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Buradaki asıl amaç, güneş hücresi yapılarında oldukça yaygın kullanılan TiO_2 ’nin yanında, PSI’nın sağlayacağı olumlu ya da olumsuz durumu araştırmaktadır. Şekil 85’de görüleceği üzere FTO/ TiO_2 /DHAP/PSI/P3HT: PCBM/ MoO_3/Ag güneş hücresindeki tek

katmanlı PSI aktif tabakasının, güneş hücresi verimini, elde edilen açık devre akımını ve açık devre voltajını düşürdüğü gözlenmiştir.



Şekil 81. FTO/TiO₂/DHAP/P3HT: PCBM/MoO₃/Ag ve FTO/TiO₂/DHAP/PSI/P3HT: PCBM/-MoO₃/Ag güneş hücrelerine ait I-V grafikleri.

Yapılan tüm güneş hücresi çalışmalarında PSI ile yüzeyi modifiye edilmiş grafen elektrodlar, yığın heteroeklem güneş hücre yapısında aktif anod (fotoaktif) elektrod olarak kullanılmıştır. Bu bağlamda grafen katmanı üzerindeki cyt c₅₅₃Ni/piren-NTA organizasyonu ile tek katman (monolayer) PSI büyütülerek fotoaktif anod elektrod yapısı elde edilmiştir. Güneş hücresinde aktif tabaka olarak kullanılan PSI yapısındaki yüklerin ışık altında oluşturduğu dipol etkisinin varlığı, pil ölçümleriyle ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. Tüm güneş pili uygulamalarında elde ettiğimiz sonuçlara göre, PSI ile hazırlanan güneş hücrelerinin I_{sc} ve V_{oc} değerlerinde dikkate değer bir düşüş olduğu görülmüştür.

Güneş hücrelerinde PSI'nin aktif materyal olarak kullanıldığı oldukça az sayıda çalışma literatürde bulunmaktadır. Bu çalışmalarda PSI temelli güneş hücrelerinde dikkate değer bir fotovoltaj verim elde edilemese de PSI'nin güneş hücrelerindeki potansiyel uygulama çalışmalarının önünü açması açısından oldukça yüksek etki değerli dergilerde rapor edilmiştir. Zira PSI'nin kullanıldığı güneş hücreleri üzerindeki bilimsel araştırmalar, henüz bu hücrelerin fotovoltaj veriminin ticari güneş hücreleri ile kıyaslanacak durumda olmadığını göstermektedir. Öte yandan, doğal fotosentezden esinlenerek güneş enerjisi-yakıt cihazlarında yeterli bollukta bulunan ve kolayca ulaşılabilen bir fotoaktif protein kompleksinin potansiyel kullanımı, birçok ileri teknolojik araştırma alanının temelini oluşturmaktadır ve son yılların en gözde araştırma konularından birisidir.



Bu kapsamda, elektrod tasarımı odaklı olan projemizde elde edilen PSI-grafen elektrodların fotovoltaiik performansları güneş hücrelerinde test edilmiştir. Bilindiği gibi güneş hücrelerinin fotovoltaiik performansı birçok parametreye bağlı olup, bir parametrenin optimize edilmesi sistem içerisinde diğer etkenlerin kontrolünü zorlaştırabilir. PSI içeren güneş hücrelerinin fotovoltaiik performansının düşük olmasının sebebi, ışık altında PSI aktif tabakasında yeterince dipolün oluşmaması olabilir. Öte yandan, PSI aktif tabakasındaki yük ayrışması olarak tanımlanan dipol etkisinin, PSI'deki klorofil miktarıyla doğru orantılı olduğu bilinmektedir. Karmaşık bir yapıya sahip olan PSI standart bir içeriğe sahip olmayıp elde edilen kaynağa göre yapısındaki klorofil miktarları farklılık gösterebilmektedir. Güneş hücrelerinin fotovoltaiik verimi, fotoakıma yani aktif tabakanın ışık absorblama kapasitesine direk bağlı olup biyohibrid sistemlerin kullanıldığı güneş hücrelerinde, PSI'nın içerdiği klorofil miktarı ve absorpsiyon dalga boyu fotovoltaiik performansı etkilemektedir. İkili iş birliği projesi kapsamında kullanılan PSI, proje ortağımız tarafından sağlanmıştır. Kullanılan PSI kompleksinde bulunan klorofil miktarının nispeten düşük olduğu (640 kDa) tespit edilmiştir. Buna göre daha yüksek oranda klorofil içeren PSI yapılarının kullanılması durumunda fotovoltaiik performansın artabileceği düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Genel olarak PSI temelli güneş hücresi teknolojileri, çok düşük ışık şiddetleri altında dahi operasyonel olmaları, biyoyumlu ve ultra ince filmlerde çalışmak üzere tasarlanabilmeleri nedeniyle diğer güneş hücresi teknolojilerinden farklı olarak benzersiz özellikler taşımaktadır. Biyohibrid hücrelere dayalı teknolojiler küçük elektronik cihaz uygulamalarında (biyofotosensörler gibi), düşük ışık yoğunluğundaki enerjinin hasat edilmesinde, elektrik üretimi için büyük ölçekli güneş hücrelerinin üretiminde ve sıvı yakıtların üretiminde kullanılabilir. Doğal fotosistem, neredeyse mükemmel bir şekilde işleyen ve %100'e yakın kuantum verimliliği sergileyen moleküler boyuttaki fotoelektriksel nanomakinelerdir. Bunların tamamı tüm yönleriyle ele alındığında biyo temelli güneş hücresi teknolojisi alanındaki araştırmaların oldukça güçlü bir potansiyele sahip olduğu ve yakın gelecekteki güneş enerjisi teknolojisinin yeniden tanımlanması gerekliliği çok daha bariz bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu hedeften yola çıkarak oldukça kararlı doğal fotosentetik kompleksler, grafen kaplı elektrod yüzeyine spesifik olarak bağlanmıştır. Grafen, elektron iletimindeki benzersiz özellikleri ve düz bir yüzeye sahip olması sayesinde *C. merolae* gibi doğal fotosentetik sistemlerden elde edilen enerji transferinde neredeyse ideal bir elektrod gibi davranır. Bugüne kadar yapılan literatür çalışmalarında her ne kadar biyohibrid cihaz veriminin PSI-elektrod etkileşimine bağlı olduğu belirtilse de PSI'nin elektrod yüzeyindeki oryantasyonuna dair detaylı bir çalışma bulunmamaktadır. Daha önce hazırlanan elektrodların aksine, önerdiğimiz yöntemde fotosentetik komplekslerin yüzeye oldukça yoğun ve düzenli bir oryantasyonda kontrollü bir şekilde bağlandığı, kapsamlı floresans görüntüleme teknikleri kullanılarak tespit edilmiştir. Elektrod yüzeyindeki PSI oryantasyonu ve homojen dağılımı, kesitsel taramalı elektron mikroskobu ve floresans spektroskopisi yöntemleri ile kanıtlanmıştır. Bunun bir sonucu olarak, foto-kronoamperometri ölçümlerinde görüleceği üzere, elektroda (PSI@SLG) negatif bir potansiyel (- 0.3 V) uygulandığında, PSI'nin rasgele seçili yüzeylere immobilasyonu ile hazırlanan elektrodla göre katodik foto-akımda 5 kattan fazla bir artışın olduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda foto-kronoamperometri ölçümleri, PSI-grafen arasındaki yeterli elektronik bağlantıyı kanıtlarken, foto-dönüşüm verimliliğinde de bir artışın olduğunu göstermiştir (370 nA.cm^{-2}). Bu durum, fotoaktif proteinlerin elektrod yüzeyindeki düzenli oryantasyonunun, uygun elektron transferi ve benzer biyoelektrod mimarileri için foto-akım oluşumunda oldukça önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

Proje kapsamında elde edilen elektrodlar güneş hücrelerinde aktif materyal olarak kullanılarak enerji dönüşüm potansiyelleri incelenmiştir. Elde edilen ölçümler sonucunda

PSI'nin saflaştırılması aşamasında kullanılan yüzey aktif malzemenin (DDM) güneş hücresi çalışmalarında olumsuz bir etkisinin olduğu saptanmıştır. Bu gözlem sonucunda PSI çözeltisinden DDM uzaklaştırılmış, ancak sonrasında PSI'nın düzensiz bir şekilde agregasyon yaptığı gözlenmiştir. Elektrod yüzeyindeki PSI agregasyonunun, biyohibrid güneş hücresinde elektron transferini engeller şekilde bir davranış sergilediği (DSSC'lerde agregasyon yapan boyalardaki gibi) anlaşılmıştır.

Güneş hücresi çalışmalarında elde edilen veriler, PSI tabanlı yeni biyohibrid güneş hücrelerinin tasarlanmasında ve geliştirilmesinde kullanılabilir. Yüzey aktif malzemenin pil çalışmalarında yarattığı sorunlara farklı çözümlerin getirilmesi, bu alandaki en kritik noktalardan biridir. Bu malzeme varlığında PSI yapıları kolaylıkla kontrol edilebilirken işlem sonrasında bu kimyasalın ortamdaki uzaklaştırılması çok büyük problemlere yol açmaktadır. Yüzey aktif malzemenin bulunmaması durumunda ise PSI yapılarında gözlenen agregasyonlar biyohibrid güneş hücresinde elektron transferini engellemektedir. Bu düzensiz agregasyonun ve yüzey aktif malzemenin yarattığı sorunların ortadan kaldırılmasıyla yüksek verimlilik gösteren PSI tabanlı biyohibrid güneş hücreleri hazırlanabilir.

PSI ile hazırlanan güneş hücresi çalışmalarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda aşağıda belirtilen noktalar dikkate alınarak yeni çalışmalar yapılabilir.

- Güneş hücresi çalışmalarında kullanılacak PSI kompleksinde bulunan klorofil miktarının yüksek tutulması ve böylece PSI aktif tabakasında oluşan dipol etkinin artırılması,
- PSI çözeltisindeki yüzey aktif malzemenin (DDM) kaplama işleminden sonra uzaklaştırılabilmesi için yöntem geliştirilmesi,
- PSI'nın elektrod yüzeyine kaplanmasını kolaylaştırabilecek ve sonrasında ortamdaki kolaylıkla uzaklaşabilecek yüzey aktif malzemelerin araştırılması/kullanılması,
- Güneş hücresindeki iç kuantum verimliliğini ve ışık emilimini arttırmak için geniş yüzeyli elektrodların kullanılması,
- PSI aktif tabakası ile üzerine kaplanan elektron ve boşluk (hole) taşıyıcıların PSI ile arasındaki enerji uyumu göz önünde bulundurularak incelenmesi,
- Güneş hücresindeki açık devre geriliminin artırılması için kullanılan ohmik metal üst kontakların (LiF/Al, MoO₃) ışık altında PSI içerisindeki dipol etkisine göre belirlenmesi.



Sonuç olarak, projemizin ana hedefi olan biyohibrid elektrod eldesi kapsamında, köprü moleküller ile fonksiyonelleştirilen grafen yüzeyine kovalent etkileşimle PSI immobilize edilmiştir. Tek katmanlı ve oldukça düzgün oryantasyona sahip PSI içeren elektrodlar hazırlanarak karakterize edilmiştir. Elektrodların hazırlanmasına ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalarımızdan etki değeri 4 ile 10 arasında değişen üç farklı orjinal araştırma makalesi yayınlanmıştır.

Yukarıdaki çalışmalara ek olarak, yine proje ortaklarıyla yapılan ve SLG/plazmonik gümüş yapılara PSI entegrasyonunu içeren çalışmalara ayrıca devam edilmekte olup oldukça umut vadeden sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmalarla ilgili makaleler hazırlık aşamasındadır ve en kısa sürede uluslararası dergilerde yayınlaması planlanmaktadır.

PSI gibi oldukça etkileyici bir yapının verimli bir şekilde istenen yüzeylere entegre edilebilmesi, yüksek potansiyel içeren çok sayıdaki uygulama çalışmasının önünü açacaktır. Bu bağlamda, biyohibrid yapıların hazırlanması hedefine yönelik yeni stratejiler geliştirilmesi oldukça önemlidir.

KAYNAKLAR

- Addou, R., Dahal, A., Sutter, P., Batzill, M. 2012. "Monolayer graphene growth on Ni (111) by low temperature chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, 100, 021601.
- Allen, J.F. 2003. "Cyclic, pseudocyclic and noncyclic photophosphorylation: New links in the chain", *Trends Plant Sci.*, 8:15–19.
- Amunts, A., Drory, O., Nelson, N. 2007. "The structure of a plant photosystem I supercomplex at 3.4 Å resolution", *Nature*, Volume 447, Issue 7140, 3 May 2007, Pages 58-63.
- Anthony, J. W., Bideaux R. A., Bladh, K. W., Nichols, M. C. 1990. *Handbook of mineralogy, elements, sulfides and sulfosalts (First Ed.)*, Mineral Data Pub., 22-24.
- Asada, K. 1999. "The water-water cycle in chloroplasts: Scavenging of active oxygens and dissipation of excess photons", *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 50:601-605.
- Badura, A., Guschin, D., Kothe, T., Kopczak, M. J., Schuhmann, W., Rögner, M. 2011. "Photocurrent generation using Photosystem 1 integrated within crosslinked redox hydrogels", *Energy Environ. Sci.*, 4, 2435 – 2440.
- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H. R., Song, Y. I. Kim, Y. J., Kim, K. S., Ozyilmaz, B., Ahn, J. H., Hong, B. H., Iijima, S. 2010. "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nat. Nanotechnol.*, 5, 574–578.
- Barber, J. 2009. "Photosynthetic energy conversion: natural and artificial", *Chem. Soc. Rev.*, 38:185–96.
- Bhavioripudi, S., Jia, X., Dresselhaus, M. S., Kong, J. 2010. "Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst", *Nano Lett.*, 10, 4128– 4133.
- Blankenship, R. E. 1992., "Origin and early evolution of photosynthesis", *Photosynth. Res.*, 33, 91-111.
- Blankenship, R. E. 2014. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis (Second Ed.)*, Blackwell Science Ltd., Arizona, 15-16.
- Boehm, H.P., Clauss, A., Hofmann. U. 1962. "Thinnest carbon films", *Journal for Natural Science*, 70, 150-153.
- Brenner, D.W., Shenderova, O. A., Harrison, J. A., Stuart, S. J., Ni, B., Sinnott, S. B. 2002. "A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons", *J. Phys. Condens. Matter*, 14 (4), 783–802.
- Brettel, K., Leibl, W. 2001. "Electron transfer in photosystem I", *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1507, 100-114.

- Bruns, C.M., Karplus, P. 1995. "Refined crystal structure of spinach ferredoxin reductase at 1.7 Å resolution: oxidized, reduced and 2'-phospho-5'-AMP bound states", *J. Mol. Biol.*, 247:125–145.
- Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N., Novoselov, K. S., Geim, A. K. 2009. "The electronic properties of graphene", *Rev. Mod. Phys.*, 81 (1), 109–162.
- Chae, S. J., Güneş, F., Kim, K. K., Kim, E. S., Han, G. H., Kim, S. M., Shin, H. J., Yoon, S. M., Choi, J. Y., Park, M. H., Yang, C. W., Pribat, D., Lee, Y. H. 2009. "Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: wrinkle formation", *Adv. Mater.*, 21, 2328–2333.
- Charlier, J. C., Michenaud, J. P., Gonze, X. 1992. "First-principles study of the electronic properties of simple hexagonal graphite", *Phys. Rev. B.*, 46 (8), 4531–4539.
- Chen, J., Guo, Y., Wen, Y., Huang, L., Xue, Y., Geng, D., Wu, B., Luo, B., Yu, G., Liu, Y. 2013. "Two-stage metal-catalyst-free growth of high-quality polycrystalline graphene films on silicon nitride substrates", *Adv. Mater.*, 25, 992–997.
- Chen, J., Wen, Y., Guo, Y., Wu, B., Huang, L., Xue, Y., Geng, D., Wang, D., Yu, G., Liu, Y. 2011. "Oxygen-aided synthesis of polycrystalline graphene on silicon dioxide substrates", *J. Am. Chem. Soc.*, 133 17548–17551.
- Chen, S., Ji, H., Chou, H., Li, Q., Li, H., Suk, J. W., Piner, R., Liao, L., Cai, W., Ruoff, R. S. 2013. "Millimeter-size single-crystal graphene by suppressing evaporative loss of Cu during low pressure chemical vapor deposition", *Adv. Mater.*, 25, 2062–2065.
- Chitnis, P. R. 2001. "Photosystem I: Function and Physiology", *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 2001, 52, 593-626.
- Ciesielski, P. N., Hijazi, F. M., Scott, A. M., Faulkner, C. J., Beard, L., Emmett, K., Rosenthal, S. J., Cliffl, D., Jennings, G. K. 2010. "Photosystem I- Based Biohybrid Photoelectrochemical Cells", *Bioresource Technology*, 101, 3047–3053.
- Cogdell, R.J., Gardiner, A.T., Hashimoto, H., Brotsudarmo, T. H. P. 2008. "A comparative look at the first few milliseconds of the light reactions of photosynthesis", *Photochem. Photobiol. Sci.*, 7:1150–8.
- Collins, A. M., Wen, J., Blankenship, R. E. 2011. "Photosynthetic light-harvesting complexes", In *Molecular Solar Fuels.*, 85–106.
- Copyright©2006 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings, *Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 1992, 43, 293–324.
- Coraux, J., N'Diaye A. T., Engler, M., Busse, C., Wall, D., Buckanie, N., Meyer zu Heringdorf, F. J., van Gastel, R., Poelsema, B., Michely, T. 2009. "Growth of graphene on Ir (111)", *New J. Phys.*, 11 (2), 023006.
- Darby, E., LeBlanc, G., Gizzie, E. A., Winter, K. M., Jennings, G. K., Cliffl, D. E. 2014. "Photoactive films of photosystem I on transparent reduced graphene oxide electrodes", *Langmuir*, 30 (29), 8990-8994.
- Ding, S.J., Chang, B.W., Wu, C.C., Lai, M.F., Chang, H.C. 2005, "Electrochemical evaluation of avidin–biotin interaction on self-assembled gold electrodes", *Electrochimica Acta* 50, 3660–3666.

Döring, G., Bailey, J. L., Kreutz, W., Weikard, J., Witt, H. T. 1968. "Some new results in photosynthesis", *Naturwissenschaften*, 5, 219-224.

Döring, G., Bailey, J. L., Kreutz, W., Weikard, J., Witt, H. T. 1968. "Some new results in photosynthesis". *Naturwissenschaften*, 5, 219-224.

Ebenho, O., Fucile, G., Finazzi, G., Rochai J. D., Goldschmidt-Clermont, M. 2014. "Short-term acclimation of the photosynthetic electron transfer chain to changing light: a mathematical model", *Phil. Trans. R. Soc. B.*, 369, 20130223.

Eres, G., Regmi, M., Rouleau, C. M., Chen, J., Ivanov, I. N., Poretzky, A. A., Geohegare, D. B. 2014. "Cooperative island growth of large-area single-crystal graphene on copper using chemical vapor deposition", *ACS Nano*, 8, 5657–5669.

Evans, B. R., O'Neill, H. M., Hutchens, S. A., Bruce B. D. 2004. "Greenbaum, E., Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by covalent attachment of plastocyanin to photosystem I", *Nano Letters*, 4 (10), 1815-1819.

Fang, W., Hsu, A. L., Song, Y., Birdwell, A. G., Amani, M., Dubey, M., Dresselhaus, M. S., Palacios, T., Kong, J. 2014. "Asymmetric Growth of bilayer graphene on copper enclosures using low-pressure chemical vapor deposition", *ACS Nano*, 8(6), 6491-6499.

Faulkner, C. J., Lees, S., Ciesielski, P. N., Cliffl, D. E., Jennings, G. K. 2008. "Rapid Assembly of Photosystem I Monolayers on Gold Electrodes", *Langmuir*, 24 (16), 8409-8412.

Feiler, U., Hauska, G., Blankenship, R.E., Madigan, M.T., Bauer C.F. 1995. *Anoxygenic Photosynthetic Bacteria (Vol. 1)*, Kluwer Academic Publishers, London, pp. 665-685.

Frolov, L., Rosenwaks, Y., Carmeli, C., Carmeli, I. 2005. "Fabrication of a photoelectronic device by direct chemical binding of the photosynthetic reaction center protein to metal surfaces", *Adv. Mater.*, 17, 2434–2437.

Frolov, L., Rosenwaks, Y., Richter, S., Carmeli, C., Carmeli, I. 2008. "Photoelectric junctions between gas and photosynthetic reaction center protein", *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (35), 13426-13430.

Frolov, L., Wilner, O., Carmeli, C., Carmeli, I. 2008. "Fabrication of oriented multilayers of photosystem I proteins on solid surfaces by auto-metallization", *Adv. Mater.*, 20, 263–266.

Fu, L.Z., Fang, T., Zhoua, L.L., Zhan, S.Z. 2014, "A mononuclear copper electrocatalyst for both water reduction and oxidation", *RCS Advances*, 4, 53674-53680

Gamo, Y., Nagashima, A., Wakabayashi, M., Terai, M., Oshima, C. 1997. "Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni (111)", *Surf. Sci.*, 374 (1-3), 61–64.

Gao, T., Ren, W., Xu, H., Jin, L., Wang, Z., Ma, T., Ma, L. P., Zhang, Z., Fu, Q., Peng, L. M., Bao, X., Cheng, H. M. 2012. "Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum", *Nat. Commun.*, 3, 699.

Gao, T., Xie, S., Gao, Y., Liu, M., Chen, Y., Zhang, Y., Liu, Z. 2011. "Growth and atomic-scale characterizations of graphene on multifaceted textured pt foils prepared by chemical vapor deposition", *ACS Nano*, 5, 9194– 9201.

Gong, Y., Zhang, X., Liu, G., Wu, L., Geng, X., Long, M., Cao, X., Guo, Y., Li, W., Xu, J., Sun, W., Lu, L., Liu, L. 2012., "Layer-controlled and wafer-scale synthesis of uniform and

high-quality graphene films on a polycrystalline nickel catalyst”, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 3153–3159.

Gordiichuk, P. I., Wetzelaer, G.J. A. H., Rimmerman, D., Gruszka, A., Vries, J. W. D., Saller, M., Gautier, D. A., Catarci, S., Pesce, D., Richter, S., Blom, P. W. M., Herrmann, A. 2014. “Solid-State Biophotovoltaic Cells Containing Photosystem I”, *Adv. Mater.*, 26, 4863–4869.

Gunther, D., LeBlanc, G., Prasai, D., Zhang, J. R., Cliffler, D. E., Bolotin, K. I., Jennings, G. K. 2013. “Photosystem I on graphene as a highly transparent photoactive electrode”, *Langmuir*, 29, 4177–4180.

Haddour, N., Cosnier, S., Gondran, C. 2005, “Electrogeneration of a poly (pyrrole-NTA) chelator film for a reversible oriented immobilization of histidine-tagged proteins”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 5752-5753.

Hall, D. O., Roal, K. K. 1999. *Photosynthesis* (6th ed.). Cambridge University Press: Cambridge, pp. 1–2

Hao, Y., Bharathi, M. S., Wang, L., Liu, Y., Chen, H., Nie, S., Wang, X., Chou, H., Tan, C., Fallahazad, B., Ramanarayan, H., Magnuson, C. W., Tutuc, E., Yakobson, B. I., McCarty, K. F., Zhang, Y. W., Kim, P., Hone, J., Colombo, L., Ruoff, R. S. 2013. “The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper”, *Science*, 342, 720–723.

Hasan, S.S., Proctor, E.A., Yamashita, E., Dokholyan, N. V., Cramer, W.A. 2014. “Traffic within the cytochrome b6f lipoprotein complex: Gating of the quinone portal”, *Biophys. J.*, 107:1620–1628.

Hattab, H., N'Diaye, A. T., Wall, D., Klein, C., Jnawali, G., Coraux, J., Busse, C., van Gastel, R., Poelsema, B., Michely, T., Meyer zu Heringdorf, F. J., Horn-von Hoegen, M. 2012. “Interplay of wrinkles, strain, and lattice parameter in graphene on Iridium” *Nano. Lett.*, 12 (2), 678–82.

Hwang, J., Kim, M., Campbell, D., Alsalman, H. A., Kwak, J. Y., Shivaraman, S., Woll, A. R., Singh, A. K., Hennig, R. G., Gorantla, S., Ruemmel, M. H., Spencer, M. G. 2013. “Van der Waals Epitaxial growth of graphene on sapphire by chemical vapor deposition without a metal catalyst”, *ACS Nano*, 7, 385-395.

Janna Olmos, J. D., Kargul, J. 2014. “Oxygenic photosynthesis: Translation to solar fuel technologies”, *Acta Soc. Bot. Pol.*, 83:423-440.

Jernigan, G. G., VanMil, B. L., Tedesco, J. L., Tischler, J. G., Glaser, E. R., Davidson, A., III, Campbell, P. M., Gaskill, D. K. 2009. “Comparison of epitaxial graphene on Si face and C-face 4H SiC formed by ultrahigh vacuum and RF furnace production”, *Nano Lett.*, 9, 2605–2609.

Jordan, P., Fromme, P., Klukas, O., Witt, H. T., Saenger, W., Krauss, N. 2001. “Three-dimensional structure of cyanobacterial photosystem I at 2.5 Å resolution”, *Nature*, 411, 909-917.

Kang, B. J., Mun, J. H., Hwang, C. Y., Cho, B. J. 2009. “Monolayer graphene growth on sputtered thin film platinum”, *Appl. Phys.*, 106, 104309.

Kargul, J., Barber, J. 2011. “Structure and function of bacterial photosynthetic reaction centres”, In *Molecular Solar Fuels*, 107–142.



- Kargul, J., Nield, J., Barber, J. 2003. "Three-dimensional reconstruction of a light-harvesting complex I- photosystem I (Lhci-psi) supercomplex from the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* insights into light harvesting for PSI", *Biol. Chem.*, 278, 16135–16141.
- Kerfeld C.A., Anwar, H.P., Interrante, R., Merchant, S., Yeates, T.O. 1995. "The structure of chloroplast cytochrome c 6 at 1.9 Å resolution: evidence for functional oligomerization", *J. Mol. Biol.*, 250:627–47.
- Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi, J. Y., Hong, B. H. 2009. "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, 457, 706–710.
- Kincaid, H. A., Niedringhaus, T., Ciobanu, M., Cliffler, D. E., Jennings, G. K. 2006. "Entrapment of photosystem I within self-assembled films", *Langmuir*, 22, 8114-8120.
- Klukas, O., Schubert, W. D., Jordan, P., Krauss, N., Fromme, P., Witt, H. T., Saenger, W. 1999. "Localization of two phylloquinones, Qk and Qk', in an improved electron density map of photosystem I at 4-Å resolution", *J. Biol. Chem.*, 274, 7361-7367.
- Klukas, O., Schubert, W. D., Jordan, P., Krauss, N., Fromme, P., Witt, H. T., Saenger, W. 1999. "Photosystem I, an improved model of the stromal subunits PsuC, PsuD, and PsuE", *J. Biol. Chem.*, 274, 7351-7360.
- Kondo, M., Iida, K., Dewa, T., Tanaka, H., Ogawa, T., Nagashima, S., Nagashima, K. V. P., Shimada, K., Hashimoto, H., Gardiner, A. T., Cogdell, R. J., Nango, M. 2012. "Photocurrent and electronic activities of oriented-his-tagged photosynthetic light-harvesting/reaction centre core complexes assembled onto a gold electrode", *Biomacromolecules*, 13, 432-438.
- Kothe, T., Pöller, S., Zhao, F., Fortgang, P., Rögner, M., Schuhmann, W., Plumeré, N. 2014. "Engineered electron-transfer chain in photosystem 1 Based photocathodes outperforms electron-transfer rates in natural photosynthesis", *Chem. Eur. J.*, 20, 11029– 11034.
- Krassen, H., Schwarze, A., Friedrich, B., Ataka, K., Lenz, O., Heberle, J. 2009 "Photosynthetic hydrogen production by a hybrid complex of photosystem I and [NiFe]-Hydrogenase", *ACS Nano.*, 3 (12), 4055-4061.
- Krauss, N., Hinrichs, W., Witt, I., Fromme, P., Pritzkow, W., Dauter, Z., Betzel, C., Wilson, K. S., Witt, H. T., Saenger, W., 1993. "Three-dimensional structure of system I of photosynthesis at 6 Å resolution", *Nature*, 361, 326-361.
- Krauss, N., Schubert, W. D., Klukas, O., Fromme, P., Witt, H. T., Saenger, W. 1996. "Photosystem I at 4 Å resolution represents the first structural model of a joint photosynthetic reaction centre and core antenna system", *Nat. Struct. Biol.*, 3, 965-973.
- Kuila, T., Bose, S., Khanra, P., Mishra, A.K., Kim, N.H., Lee, J.H. 2011. "Recent advances in graphene-based biosensors", *Biosens. Bioelectron.*, 26, 4637-4648.
- Kwon, S. Y., Ciobanu, C. V., Petrova, V., Shenoy, V. B., Barenó, J., Gambin, V. Petrov, I., Kodambaka, S. 2009. "Growth of semiconducting graphene on palladium", *Nano Lett.*, 9, 3985–3990.
- Land, T. A., Michely, T., Behm, R. J., Hemminger, J. C., Comsa, G. 1992. "STM Investigation of single layer graphite structures produced on Pt (111) by hydrocarbon decomposition", *Surf. Sci.*, 264 (3), 261–270.



- LeBlanc, G., Chen, G., Gizzie, E. A., Jennings, G. K., Cliffler, D. E. 2012. "Enhanced photocurrents of photosystem I films on P-doped silicon", *Adv. Mater.*, 24, 5959–5962.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J. 2008. "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Science*, 321 (5887), 385–8.
- Lee, I., Lee, J. W., Warmack, R. J., Allison, D. P., Greenbaum, E. 1995. "Molecular electronics of a single photosystem I reaction center: studies with scanning tunneling microscopy and spectroscopy", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 92, 1965–1969.
- Lee, J. H., Lee, E. K., Joo, W. J., Jang, Y., Kim, B. S., Lim, J. Y., Choi, S. H., Ahn S. J., Ahn J. R., Park, M. H., Yang, C. W., Choi, B. L., Hwang, S. W., Whang, D. 2014. "Wafer-scale growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium", *Science*, 344, 286–289.
- Lee, S., Lee, K., Zhong, Z. 2010. "Wafer scale homogeneous bilayer graphene films by chemical vapor deposition", *Nano Lett.*, 10, 4702–4707.
- Lee, Y., Bae, S., Jang, H., Jang, S., Zhu, S. E., Sim, S. H., Song, Y. I., Hong, B. H., Ahn, J. H. 2010. "Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films" *Nano Lett.*, 10 (2), 490–3.
- Lewis, N. S. 2001. "Light work with water", *Nature*, 414, 589–590.
- Lewis, N. S. 2016. "Progress towards a synergistically integrated, scalable solar fuels generator", *Nanotechnol. Deliv. Promise*, 2:3–22.
- Li, S. S., Tu, K. H., Lin, C. C., Chen, C. W., Chhowalla, M. 2010. "Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells", *ACS Nano*, 4, 3169-3174.
- Li, W., Cai, W., Jung, I. H., Am, J. H., Yang, D., Velamakanni, A., Piner, R., Colombo, L., Ruoff, R. S. 2009. "Synthesis, Characterization, and Properties of Large-Area Graphene Films", *ECS Trans.*, 19(5): 41-52.
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakkani, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., Ruoff, R. S. 2009. "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils", *Science*, 324, 1312–1314.
- Li, Y., Wu, X., Wu, H., Qian, H. 2015. "Redistribution of carbon atoms in Pt substrate for high quality monolayer graphene synthesis", *Semicond.*, 36, 013005.
- Lilov, S. 1993. "Study of the equilibrium processes in the gas phase during silicon carbide sublimation", *Mater. Sci. Eng.*, 21, 65–69.
- Liu, C., Colón, B.C., Ziesack, M., Silver, P.A., Nocera, D.G. 2016. "Water splitting–biosynthetic system with CO₂ reduction efficiencies exceeding photosynthesis", *Science*, 80, 352:1210–1213.
- Liu, L., Zhou, H., Cheng, R., Yu, W. J., Liu, Y., Chen, Y., Shaw, J., Zhong, X., Huang, Y., Duan, X. 2012. "High-Yield Chemical vapor deposition growth of high-quality large-area ab-stacked bilayer graphene", *ACS Nano*, 6, 8241–8249.
- Liu, N., Fu, L., Dai, B., Yan, K., Liu, X., Zhao, R., Zhang, Y., Liu, Z. 2011. "Universal segregation growth approach to wafer-size graphene from non-noble metals", *Nano Lett.*, 11, 297–303.



- Liu, W., Chung, C. H., Miao, C. Q., Wang, Y. J., Li, B. Y., Ruan, L. Y., Patel, K., Park, Y. J., Woo, J., Xie, Y. H. 2010. "Chemical vapor deposition of large area few layers graphene on Si catalyzed with nickel films", *Solid Films*, 518, S128–S132.
- Ma, T., Ren, W., Liu, Z., Huang, L., Ma, L. P., Ma, X., Zhang, Z., Peng, L. M., Cheng, H. M. 2014. "Repeated growth–etching–regrowth for large-area defect-free single-crystal graphene by chemical vapor deposition", *ACS Nano*, 8, 12806–12813.
- Manocchi, A. K., Baker, D. R., Pendley, S. S., Nguyen, K., Hurley, M. M., Bruce, B. D., Sumner, J. J., Lundgren, C. A. 2013. "Photocurrent generation from surface assembled photosystem I on alkanethiol modified electrodes", *Langmuir*, 29, 2412 –2419.
- Marcus, R.A. 1987. "Superexchange versus an intermediate BChl– mechanism in reaction centers of photosynthetic bacteria", *Chemical Physics Letters*, 133, 471-477.
- Murata, Y., Starodub, E., Kappes, B. B., Ciobanu, C. V., Bartelt, N. C., McCarty, K. F., Kodambaka, S. 2010. "Orientation-dependent work function of graphene on Pd (111)", *Appl. Phys. Lett.*, 97, 143114.
- Nair, R. R., Blake, P., Blake, J. R., Zan, R., Anissimova, S., Bangert, U., Golovanov, A. P., Morozov, S. V., Geim, A. K., Novoselov, K. S., Latychevskaia, T. 2010. "Graphene as a transparent conductive support for studying biological molecules by transmission electron microscopy", *Appl. Phys. Lett.*, 97, 153102
- Norris, J. R., Uphaus, R. A., Crespi, H. L., Katz, J. J. 1971. "Electron spin resonance of chlorophyll and the origin of signal I in photosynthesis", *Natl. Acad. Sci.*, 68, 625-628.
- Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., Kim, K., A. 2012. "Roadmap for Graphene", *Nature*, 490 (7419), 192–200.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A. 2005. "Two-dimensional gas of massless diracfermions in graphene", *Nature*, 438 (7065), 197–200.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. 2004. "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, 306 (5696), 666–9.
- Ocakoglu, K., Krupnik, T., Bosch B., Harputlu, E., Gullo, M., Olmos, J. D. J., Yildirimcan, S., Gupta, R. K., Yakuphanoglu, F., Barbieri, A., Reek, J. N. H., Kargul, J. 2014. "Photosystem I-based biophotovoltaics on nanostructured hematite", *Advanced Functional Materials*, 24, 7467–7477.
- Oshima, C., Nagashima, A. 1997. "Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces", *J. Phys. Condens. Matter*, 9 (1), 1–20.
- Porra, R. J., Grimme, L. H. 1974. "A new procedure for the determination of chlorophylls a and b and its application to normal and regreening *Chlorella*", *Anal. Biochem.*, 57, 255–267.
- Qin, X., Suga, M., Kuang, T., Shen, J. 2015. "Structural basis for energy transfer pathways in the plant PSI-LHCI supercomplex", *Science*, 80, 348:989–995,
- Ramón, M. E., Gupta, A., Corbet, C., Ferrer, D. A., Movva, H. C. P., Carpenter, G., Colombo, L., Bourianoff, G., Doczy, M., Akinwande, D., Tutuc, E., Banerjee, S. K. 2011. "CMOS-compatible synthesis of large-area, high-mobility graphene by chemical vapor deposition of acetylene on cobalt thin films", *ACS Nano*, 5, 7198–7204.



- Reich, S., Maultzsch, J., Thomsen, C., and Ordejón, P. 2002. "Tight-binding description of graphene". *Phys. Rev. B.*, 66 (3): 035412.
- Reich, S., Maultzsch, J., Thomsen, C., Ordejón, P. 2002. "Tight-binding description of graphene" *Phys. Rev. B*, 66 (3), 035412.
- Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., Kong, J. 2009. "Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition", *Nano Lett.*, 9, 30–35.
- Schubert, W. D., Klukas, O., Krauss, N., Saenger, W., Fromme, P., Witt, H. T. 1997. "Photosystem I of *Synechococcus elongatus* at 4 Å resolution: comprehensive structure analysis", *J. Biol. Chem.*, 272, 741-769.
- Schubert, W. D., Klukas, O., Saenger, W., Witt, H. T., Fromme, P., Krauss, N. 1998. "A common ancestor for oxygenic and anoxygenic photosynthetic systems: A comparison based on the structural model of photosystem I", *J. Mol. Biol.*, 280, 297-314.
- Simon, P., Gogotsi, Y. 2008. "Materials for electrochemical capacitors", *Nature Mater*, 7, 845-854.
- Singh, M., Holzinger, M., Tabrizian, M., Winters, S., Berner, N. C., Cosnier, S., Duesberg, G. S. 2015. "Noncovalently functionalized monolayer graphene for sensitivity enhancement of surface plasmon resonance immunosensors", *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 2800-2803.
- Stieger, K. R., Feifel, S. C., Lokstein, H., Lisdat, F. 2014. "Advanced unidirectional photocurrent generation via cytochrome c as reaction partner for directed assembly of photosystem I", *Phys. Chem.*, 16, 15667-15674.
- Stoller, M. D., Park, S. J., Zhu, Y. W., An, J. H., Ruoff, R. S. 2008. "Graphene-based ultracapacitors", *Nano Lett.*, 8, 3498-3502.
- Suga, M., Akita, F., Hirata, K., Ueno, G., Murakami, H., Nakajima, Y., Shimizu, T., Yamashita, K., Yamamoto, M., Ago, H. 2014. "Native structure of photosystem II at 1.95 Å resolution viewed by femtosecond X-ray pulses", *Nature*, 517:99–103.
- Sung, C. M., Tai, M. F. 1997. "Reactivities of transition metals with carbon: Implications to the mechanism of diamond synthesis under high pressure", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 15, 237–256.
- Sutter, P. W., Flege, J. I., Sutter, E., 2008. "Epitaxial graphene on ruthenium", *Nat. Mater*, 7 (5), 406–11.
- Thomas Reuters Web of science. <http://isiknowledge.com> (2018)
- Wallace, P. R. 1947. "The Band Theory of Graphite", *Phys. Rev.*, 71 (9), 622–634.
- Wang, G., Zhang M., Zhu, Y., Ding, G., Jiang D., Guo, Q., Liu, S., Xie, X., Chu, P. K., Di, Z., Wang, X. 2013. "Direct growth of graphene film on germanium substrate", *Sci. Rep.*, 3, 2465.
- Wikimedia Online. <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Graphen.jpg> (26.10. 2010).
- Williams, P. J. L. B., Laurens, L. M. L. 2010. "Microalgae as biodiesel & biomass feedstocks: Review & analysis of the biochemistry, energetics & economics", *Energy Environ. Sci.*, 3:554.



Xiao, K., Wu, H., Lv, H., Wu, X., Qian, H. 2013. "The study of the effects of cooling conditions on high quality graphene growth by the APCVD method", *Nanoscale*, 5, 5524–5529.

Xue, Y., Wu, B., Guo, Y., Huang, L., Jiang, L., Chen, J., Geng, D., Liu, Y., Hu, W., Yu, G. 2011. "Synthesis of large-area, few-layer graphene on iron foil by chemical vapor deposition", *Nano Res.*, 4, 1208–1214.

Yamanoi, Y., Terasaki, M., Inoue, M.Y., Nishihara, H. 2012. "Enhanced photocurrent production by photosystem I with modified viologen derivatives", *Thin Solid Films*, 520, 5123–5127.

Yamaoka, A., Ozawa, Y., Ueno, Y., Endo, T., Morimoto, Y., Urushiyama, A., Ohmori, D., Imai, T. 2011. "Cyanidioschyzon merolae ferredoxin: a high-resolution crystal structure analysis and its thermal stability", *FEBS Lett.*, 585:1299–1302.

Yang, S. B., Feng, X. L., Ivanovici, S., Mullen, K. 2010. "Fabrication of graphene-encapsulated oxide nanoparticles: towards high-performance anode materials for lithium storage", *Angew. Chem. Int. Edn*, 49, 8408-8411.

Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y. P., Pei, S. S. 2008. "Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators", *Appl. Phys. Lett.*, 93, 113103.

Zhang, Y., Zhang, L., Zhou, C. 2013. "Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications", *Acc. Chem. Res.*, 46 (10), 2329–2339.

Zhao, P., Kumamoto, A., Kim, S., Chen X., Hou B., Chiashi S., Einarsson E., Ikuhara Y., Maruyama, S. 2013. "Self-limiting chemical vapor deposition growth of monolayer graphene from ethanol", *J. Phys. Chem. C*, 117, 10755–10763.

Zhao, Z., Shan, Z, Zhang, C., Li, Q., Tian, B., Huang, Z., Lin, W., Chen, X., Ji, H., Zhang, W., Cai W. 2015. "Study on the diffusion mechanism of graphene grown on copper pockets", *Small*, 11, 1418–1422.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. KASIM OCAKOĞLU
Proje No:	215M389
Proje Başlığı:	Biyotaklit Güneş Yakıt Cihazı İçin Grafen Temelli Elektrotlar.
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	CUMHUR GÖKHAN ÜNLÜ, CEM TOZLU
Danışmanlar:	CEM ÇELEBİ
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	TARSUS Ü. TEKNOLOJİ F.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/05/2016 - 01/05/2019
Onaylanan Bütçe:	569976.0
Harcanan Bütçe:	529410.43
Öz:	<p>Yirmi birinci yüzyılın en büyük sorunu artan dünya nüfusuyla beraber enerji ihtiyacında gözlenen artıştır. Bu ihtiyacı karşılamak amacıyla bilim dünyası çevre dostu, yenilenebilir alternatif enerji kaynakları arayışına yönelmiştir. Güneş enerjisi, güneş ışığını absorblayarak enerji dönüşümü sağlayan yeni materyaller sayesinde şüphesiz en çok ümit vadeden alternatif enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu projenin amacı, hali hazırda güneş enerjisinden yararlanarak yakıt elde edebilen cihazlara kıyasla daha üstün özelliklere sahip, yeni güneş-yakıt cihazları için elektrotlar tasarlamaktır. Dolayısıyla elde edilecek olan bu elektrodun tasarımında elektrik iletimindeki benzersiz özellikleri ve düz bir yüzeye sahip olması nedeniyle tek katmanlı grafen yüzeyler kullanılmıştır. Grafen, Cyanidioschyzon merolae (C. Merolae) gibi doğal fotosentetik sistemlerden enerji transferinde neredeyse ideal bir elektrod gibi davranır. Bu hedeften yola çıkarak oldukça kararlı doğal fotosentetik kompleksler, fonksiyonel gruplar ile modifiye edilmiş grafen kaplı elektrod yüzeyine spesifik olarak bağlanmıştır.</p> <p>Proje kapsamında (i) daha önce kullanılan elektrotların aksine, ışık absorblayan fotosentetik kompleks yapıların yüzeye spesifik bir şekilde bağlandığı elektrotların eldesi, (ii) kontrollü bir oryantasyonun sağlanmasıyla ışık absorpsiyonunun artırılması ve bunun bir sonucu olarak foto dönüşüm verimliliğinin yükselmesi, (iii) elde edilen elektrodun bir yığın heteroeklem (BHJ) güneş hücresi içindeki aktivitesinin incelenmesi, hedeflenmiştir. Bu amaçla geniş bir literatür araştırması yapılmış, mevcut metodlara yeni yaklaşımlar önerilmiştir.</p> <p>Yüksek düzeyde disiplinlerarası özellikte olan bu proje çalışmasında, spektroskopiden moleküler biyolojiye, fotosentetik komplekslerin biokimyasından grafen elektrotların nanomühendisliğine, fotosentetik yapılardaki plasmonik ve plasmon artışına dahası güneş hücresi çalışmalarına kadar uzanan geniş bir yelpazede deneyim sahibi olmayı sunmaktadır. Tüm bu disiplinlerin bir araya gelmesiyle fotoelektrokimyasal enerji dönüşümün gerçekleşebilmesi için gereken tecrübe ve uzmanlık temin edilmiş olacak ve ?yeşil? biyofotoelektrod yapımı hedefi amaçlanmıştır.</p> <p>Proje içeriği, Bilim ve Teknoloji Yüksek Kurulu (BTYK) ve TÜBİTAK tarafından Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları kapsamında belirlenen Vizyon 2023 Strateji Belgesi'nde, öncelikli stratejik teknoloji alanları içinde, nanoteknoloji başlıklı kısmın, nanoelektronik, nanofotonik ve nanobiyoteknoloji alt başlıkları ile ilgili olup ülke öncelikleri arasındadır.</p>
Anahtar Kelimeler:	Enerji, Fotosentez, Fotosistem I, PSI, Tek katmanlı Grafen, Biyofotoelektrod, Fotosentetik Kompleks
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

Proje Yapılan Yayınlar:	<ol style="list-style-type: none">1- Role of Metal Centers in Tuning the Electronic Properties of Graphene-Based Conductive Interfaces (Makale - Diğer Hakemli Makale),2- Controlling the Charge Transfer Flow at the Graphene/Pyrene-Nitrilotriacetic Acid Interface (Makale - Diğer Hakemli Makale),3- Orientation of photosystem I on graphene through cytochrome c(553) leads to improvement in photocurrent generation (Makale - İndeksli Makale),4- Biomimetic Approaches in Nanostructured Architectures for Solar Fuel Production (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),5- Design and preparation of highly transparent single-layer graphene-based biohybrid electrode for Solar Fuel Production (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),6- Design of biohybrid electrodes for efficient light-to-current conversion based on photosystem I on graphene, KASIM OCAKOĞLU (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),7- Photosystem I Functionalized Graphene Electrodes for Solar Energy (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),
-------------------------	--

TÜBİTAK