

**T.C.  
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ANALİTİK KİMYA BİLİM DALI**

**METAL NANOPARÇACIK MODİFİYE RUTENYUM-  
VANADYUM OKSİT KOMPOZİT ELEKTROTLARIN  
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE HİDRAZİN  
TAYİNİNE UYGULAMASI**

**Kimyager Sibel KARACA**

**Danışman  
Doç. Dr. Süleyman KOÇAK**



**MANİSA-2019**

**SİBEL  
KARACA**

**METAL NANOPARÇACIK MODİFİYE RUTENYUM-VANADYUM OKSİT  
KOMPOZİT ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU  
VE HİDRAZİN TAYİNİNE UYGULAMASI**

**2019**

## TEZ ONAYI

Sibel KARACA tarafından hazırlanan "**Metal Nanoparçacık Modifiye Rutenyum-Vanadyum Oksit Kompozit Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Hidrazin Tayinine Uygulaması**" adlı tez çalışması 31/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**                      **Doç.Dr. Süleyman KOÇAK**                      .....

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

**Jüri Üyesi**                      **Prof. Dr. Tülin AYDEMİR**                      .....

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

**Jüri Üyesi**                      **Prof. Dr. Fatma Nil ERTAŞ**                      .....

Ege Üniversitesi

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Sibel KARACA**



## İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER .....	I
ŞEKİL DİZİNİ .....	IV
TABLO DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	VIII
TEŞEKKÜR .....	X
ÖZET.....	XI
ABSTRACT .....	XIII
1.GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Yakıt Pili Teknolojisi .....	2
2.1.1. Yakıt Pili ve Çalışma Prensibi .....	2
2.1.2. Yakıt Pili Çeşitleri .....	4
2.1.3. Yakıt Hücresi İçin Yakıt Kaynağı .....	5
2.1.4. Doğrudan Kullanılan Hidrazin Yakıt Pilleri (DHFC).....	5
2.2. Hidrazin .....	6
2.2.1. Hidrazinin Özellikleri ve İnsan Sağlığına Etkisi .....	6
2.2.2. Hidrazinin Kullanım Alanları .....	8
2.3. Karbon Nanotüp .....	8
2.3.1. Karbon Nanotüp Çeşitleri .....	10
2.3.2. Karbon Nanotüplerin Özellikleri .....	11
2.3.3. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları.....	11
2.4. Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri.....	12
2.4.1. Vanadyum Oksit ve Rutenyum Oksitin Genel Özellikleri .....	12
2.4.2. Elektrokatalitik Aktivite .....	13
2.5. Voltammetri.....	15
2.5.1. Çalışma Elektrodu.....	16
2.5.2. Referans Elektrot .....	17
2.5.3. Yardımcı (Karşıt) Elektrot .....	17
2.5.4. Voltammetri Uyarma Sinyalleri.....	18
2.5.5. Döngüsel Voltammetri.....	19
2.5.6. Doğrusal Taramalı Voltammetri (LSV).....	20
2.5.7. Diferansiyel Puls Voltammetrisi (DPV).....	20

2.5.8. Kronoamperometri (CA).....	20
2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	21
2.7. Enerji Dispersif Spektroskopisi (EDX) Analizi .....	22
2.8. X-Işını kırınım (XRD).....	23
2.9. Hidrazin İçin Literatür Özeti .....	23
2.10. Tezin Amacı .....	25
<b>3. DENEYSEL KISIM.....</b>	<b>26</b>
3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar .....	26
3.2. Karbon Nanotüplerin Hazırlanması.....	26
3.3. Yöntem .....	27
3.3.1. CNT/GC Elektrot Yüzeyinin Hazırlanması.....	27
3.3.2. Metal oksitleri (VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> ) biriktirme teknikleri .....	27
3.3.3. Au Nanoparçacık Modifikasyonu .....	28
3.3.4. Pt Nanoparçacık Modifikasyonu .....	29
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>31</b>
4.1. Modifiye Elektrotların Yüzey Karakterizasyonları .....	32
4.1.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Görüntüleri .....	32
4.1.2. EDX (Enerji yayımlı X-Işını Analizi) .....	33
4.1.3. XRD (X-Işını Kırınımı Difraktometresi).....	34
4.1.4 EIS (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi).....	35
4.2. CNT miktarının optimizasyonu.....	35
4.3. Modifiye Elektrotların Karşılaştırılması .....	36
4.4. Vanadyum Derişimi Optimizasyonu .....	37
4.5. Rutenyum Derişimi Optimizasyonu .....	38
4.6. Metal Oksit ve CNT Kaplama Sırası.....	39
4.7. Modifiye Elektrotlarda Hidrazinin Elektrokimyasal Davranışı .....	40
4.8. Metal Oksitlerin (VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> ) Derişim Oranlarının Optimizasyonu.....	41
4.9. pH Optimizasyonu.....	43
4.10. Au <sup>3+</sup> Çözelti Derişiminin Optimizasyonu .....	45
4.11. Pt <sup>4+</sup> Çözelti Derişiminin Optimizasyonu.....	47
4.12. (VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC Elektrot Yüzeyinde Au Döngü Sayısının Optimizasyonu.....	48
4.13. (VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC Elektrot Yüzeyinde Pt Döngü Sayısının Optimizasyonu.....	49
4.14. Optimum Koşullarda Farklı Elektrot Yüzeylerinde Hidrazinin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi.....	51

4.15. Yalın GCE ve Modifiye Elektrotlarda Tarama Hızı .....	52
4.16. Amperometrik Çalışmalar .....	57
4.17. Karonoamperometrik Akım Kararlılık Çalışması .....	59
4.18. Hidrazin Derişimi ve Kalibrasyon (LSV) .....	60
4.19. AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC Elektrotta Girişim Çalışması .....	62
4.20. PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC Elektrotta Girişim Çalışması .....	64
4.21. AuNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GC Elektrotta Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Çalışması .....	66
4.21.1. AuNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GC Elektrot İçin Kesinlik Çalışması.....	66
4.21.2. AuNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GC Elektrot İçin Gün İçi Tekrarlanabilirlik ..	67
4.21.2. AuNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GC Elektrot İçin Günler Arası Tekrarlanabilirlik .....	68
4.22. PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC Elektrotta Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Çalışması .....	69
4.22.1. PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC Elektrot İçin Kesinlik Çalışması.....	69
4.22.2. PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC Elektrot İçin Gün İçi Tekrarlanabilirlik.	70
4.22.3. PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC Elektrot İçin Günler Arası Tekrarlanabilirlik .....	71
4.23. Örnek Uygulama .....	72
4.23.1. Kronoamperometri Yöntemi ile Örnek Analizi .....	72
4.23.2. Doğrusal Taramalı Voltammetri (LSV) ile Örnek Uygulama ve Geri Kazanım .....	73
<b>5. SONUÇ VE YORUM.....</b>	<b>75</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>78</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>83</b>

## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. Yakıt pilinin bileşenleri; elektrolit, anot ve katot [4,5] .....	2
Şekil 2.2. Yakıt pilinin şematik görünümü [9] .....	3
Şekil 2.3. Yakıt pili çeşitleri [9].....	4
Şekil 2.4. Hidrazin yakıt pili .....	6
Şekil 2.5. Hidrazinin moleküler yapısı .....	7
Şekil 2.6. Karbon allotropaları, a) grafit, b) elmas, c) fulleren.....	8
Şekil 2.7. Grafen düzleminin kıvrılması ile karbon nanotüp oluşumu .....	9
Şekil 2.8. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp .....	10
Şekil 2.9. Volkan eğrisi.....	14
Şekil 2.10. Üçlü elektrot sistemi .....	15
Şekil 2.11. Voltammetride kullanılan çalışma elektrotlarının sınıflandırılması .....	16
Şekil 2.12. Voltammetride kullanılan uyarma sinyalleri [42].....	18
Şekil 2.13. Elektrokimyasal olaylarda kütle aktarım yolları [43,44] .....	19
Şekil 2.14. Döngüsel voltammetride potansiyelin zamanla değişim grafiği [44].....	19
Şekil 2.15. Diferansiyel puls voltammetrisi [45] .....	20
Şekil 2.16. Kronoamperometrik (a) potansiyel–zaman ve (b) akım-zaman grafiği ..	21
Şekil 2.17. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) [47,48] .....	22
Şekil 2.18. 20 KeV demir EDX spektrumu [49].....	22
Şekil 3.1. CNT/GC elektrot yüzeyine (VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> ) çözeltilisinin 100 döngü pulslu biriktirme tekniği ile VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GCE yüzeyinin hazırlanması <b>A)</b> zamanla puls potansiyel değişimi <b>B)</b> zamanla akım değişimi <b>C)</b> farklı potansiyel aralıklarında hazırlanan elektrotta hidrazinin kronoamperomogramları <b>D)</b> puls tekniği ile döngüsel voltammetri tekniğinin karşılaştırılması .....	28
Şekil 3.2. 5mM HAuCl <sub>4</sub> çözeltilisinin (VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrot yüzeyine 15 döngü CV tekniği ile kaplanması .....	29
Şekil 3.3. 1mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> çözeltilisinin (VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrot yüzeyine 15 döngü CV tekniği ile kaplanması .....	30
Şekil 4.1. Elektrot yüzeyinde farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri; CNT/ITO (a-c) VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/ITO(d-f), AuNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/ITO(g-ı), PtNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/ITO(i-l) .....	32
Şekil 4.2. VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/ITO elektrodun EDX spektrumu.....	33
Şekil 4.3. AuNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/ITO elektrodun EDX spektrumu .....	33
Şekil 4.4. PtNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/ITO elektrodun EDX spektrumu .....	33
Şekil 4.5. CNT/ITO elektrodun XRD patterni .....	34
Şekil 4.6. VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/ITO elektrodun XRD patterni .....	34
Şekil 4.7. AuNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/ITO elektrodun XRD patterni .....	34
Şekil 4.8. PtNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/ITO elektrodun XRD patterni .....	34
Şekil 4.9. Farklı modifiye elektrot yüzeyleri için Nyquistik eğriler .....	35
Şekil 4.10. CNT/VO <sub>x</sub> /GC elektrot için farklı CNT miktarlarının pik akımına etkisi	36
Şekil 4.11. Yalın GCE ve modifiye elektrotların pH 7 Fosfat tamponunda 1 mM hidrazinin döngüsel voltammogramı. ....	36
Şekil 4.12. Farklı NaVO <sub>3</sub> derişimde hazırlanan VO <sub>x</sub> /CNT/GC eletrotta pH 7 Fosfat tamponunda 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı. ....	37



<b>Şekil 4.13.</b> Farklı $\text{RuCl}_3$ derişimden hazırlanan $\text{RuOx}/\text{CNT}/\text{GC}$ elektrotta pH 7 Fosfat tamponunda 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı.....	38
<b>Şekil 4.14.</b> Farklı sırada kaplanan $\text{RuOx}$ ve $\text{VOx}$ elektrotların pH 7 Fosfat tamponunda 1mM hidrazin için döngüsel voltammogramları.....	39
<b>Şekil 4.15.</b> Modifiye elektrotlarda 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı .....	40
<b>Şekil 4.16.</b> $\text{AuNPs}/(\text{VOx-RuOx})/\text{CNT}/\text{GC}$ elektrot için farklı ( $\text{VOx-RuOx}$ ) mol oranlarının A) 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı, B) pik akımına etkisi ....	41
<b>Şekil 4.17.</b> $\text{PtNPs}/(\text{VOx-RuOx})/\text{CNT}/\text{GC}$ elektrot için farklı ( $\text{VOx-RuOx}$ ) mol oranlarının A) 3mM hidrazinin döngüsel voltammogramı, B) pik akımına etkisi ....	42
<b>Şekil 4.18.</b> $\text{AuNPs}/(\text{VOx-RuOx})/\text{CNT}/\text{GC}$ elektrodun 1 mM hidrazinin farklı pH değerlerinde A) 1 mM hidrazinin döngüsel voltammogramı, B) pik akımına etkisi, C) pik potansiyeline etkisi.....	44
<b>Şekil 4.19.</b> $\text{PtNPs}/(\text{VOx-RuOx})/\text{CNT}/\text{GC}$ elektrodun 1 mM hidrazinin farklı pH değerlerinde A) 1 mM hidrazinin döngüsel voltammogramı, B) pik akımına etkisi, C) pik potansiyeline etkisi.....	45
<b>Şekil 4.20.</b> $\text{AuNPs}/(\text{VOx-RuOx})/\text{CNT}/\text{GC}$ elektrot için farklı $\text{Au}^{3+}$ derişimlerinin A) 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı B) pik akımına C) pik potansiyeline etkisi	46
<b>Şekil 4.21.</b> $\text{PtNPs}/(\text{VOx-RuOx})/\text{CNT}/\text{GC}$ elektrot için farklı $\text{Pt}^{4+}$ derişimlerinin A) 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı B) pik akımına C) pik potansiyeline etkisi .....	47
<b>Şekil 4.22.</b> $\text{AuNPs}/(\text{VOx-RuOx})/\text{CNT}/\text{GC}$ elektrot için farklı Au döngü sayısının A) 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı B) pik akımına C) pik potansiyeline etkisi .....	49
<b>Şekil 4.23.</b> $\text{PtNPs}/(\text{VOx-RuOx})/\text{CNT}/\text{GC}$ elektrot için farklı Pt döngü sayılarının A) 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı B) pik akımına C) pik potansiyeline etkisi .....	50
<b>Şekil 4.24.</b> Yalın GCE ve modifiye elektrotlarda pH 10 fosfat tamponunda 1 mM hidrazinin döngüsel voltammogramları .....	51
<b>Şekil 4.25.</b> Yalın GCE de 0.1 M pH 10 fosfat tamponunda hidrazinin A) farklı tarama hızlarındaki voltammogramları a) 5, b) 10, c) 25, d) 50, e) 75, f) 100, g) 200, h) 300, i) 400 mV/s, B) tarama hızına karşı pik akım grafiği, C) tarama hızının kareköküne karşı pik akım grafiği.....	52
<b>Şekil 4.26.</b> $\text{CNT}/\text{GCE}$ de 0.1 M pH 10 fosfat tamponunda hidrazinin A) farklı tarama hızlarındaki voltammogramları a) 5, b) 10, c) 25, d) 50, e) 75, f) 100, g) 200, h) 300, i) 400 mV/s, B) tarama hızına karşı pik akım grafiği, C) tarama hızının kareköküne karşı pik akım grafiği. ....	53
<b>Şekil 4.27.</b> $(\text{VOx-RuOx})/\text{CNT}/\text{GCE}$ de 0.1 M pH 10 fosfat tamponunda hidrazinin A) farklı tarama hızlarındaki voltammogramları a) 5, b) 10, c) 25, d) 50, e) 75, f) 100, g) 200, h) 300, i) 400 mV/s, B) tarama hızına karşı pik akım grafiği, C) tarama hızının kareköküne karşı pik akım grafiği. ....	54
<b>Şekil 4.28.</b> $\text{AuNPs}/(\text{VOx-RuOx})/\text{CNT}/\text{GCE}$ de 0.1 M pH 10 fosfat tamponunda hidrazinin A) farklı tarama hızlarındaki voltammogramları a) 5, b) 10, c) 25, d) 50, e) 75, f) 100, g) 200, h) 300, i) 400 mV/s, B) tarama hızına karşı pik akım grafiği, C) tarama hızının kareköküne karşı pik akım grafiği.....	55
<b>Şekil 4.29.</b> $\text{PtNPs}/(\text{VOx-RuOx})/\text{CNT}/\text{GCE}$ de 0.1 M pH 10 fosfat tamponunda hidrazinin A) farklı tarama hızlarındaki voltammogramları a) 5, b) 10, c) 25, d) 50, e)	

75, f) 100, g) 200, h) 300, i) 400 mV/s, B) tarama hızına karşı pik akım grafiği, C) tarama hızının kareköküne karşı pik akım grafiği.....	56
<b>Şekil 4.30.</b> A) pH 10 fosfat tamponunda yalın GCE ve modifiye elektrotlarda hidrazinin kronoamperomogramları B) AuNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GC elektrotta uygulama potansiyeli .....	57
<b>Şekil 4.31.</b> Yalın GCE ve modifiye elektrotların kronoamperomogramlarından elde edilen kalibrasyon grafikleri .....	58
<b>Şekil 4.32.</b> pH 10 fosfat tamponunda 1mM hidrazinin yalın GCE ve modifiye elektrotlarda kronoamperomogramları .....	59
<b>Şekil 4.33.</b> A) AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GCE de farklı hidrazin derişimleri için doğrusal tarama voltammogramları a) 2.5, b) 5, c) 7.5, ç) 10, d) 20, e) 40, f) 60, g) 80, ğ) 100, h) 200 ı)300, i)400, j)500, k)600, l)700 m800 n)900 o)1000 ö)2000 p)3000 r)4000 s)5000 ş)6000 t)70000 u)8000 ü)9000 v)10000 µM hidrazin, B) AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GC elektrot için kalibrasyon grafiği.....	60
<b>Şekil 4.34.</b> A) PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GCE de farklı hidrazin derişimleri için doğrusal tarama voltammogramları a) 2.5, b) 5, c) 7.5, ç) 10, d) 20, e) 40, f) 60, g) 80, ğ) 100, h) 200 ı)300, i)400, j)500, k)600, l)700 m800 n)900 o)1000 ö)2000 p)3000 r)4000 s)5000 ş)6000 t)70000 u)8000 ü)9000 v)10000 µM hidrazin, B) PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GC elektrot için kalibrasyon grafiği .....	61
<b>Şekil 4.35.</b> AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat tamponu ortamında a) KCl, b) Co <sup>+2</sup> , c) Ni <sup>+2</sup> , d) Cd <sup>+2</sup> , e) Fe <sup>+2</sup> , Pb <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> , f) NaAc, g) Askorbik asit, h) Mn <sup>+2</sup> , ı) Cu <sup>+2</sup> için girişim çalışmaları. ....	63
<b>Şekil 4.36.</b> PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat tamponu ortamında a) KCl, b) Co <sup>+2</sup> , c) Ni <sup>+2</sup> , d) Mn <sup>+2</sup> , e) Cd <sup>+2</sup> , f) Fe <sup>+2</sup> , Pb <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> , g) Cu <sup>+2</sup> , h) NaAc, ı) Askorbik asit için girişim çalışmaları. ....	65
<b>Şekil 4.37.</b> Aynı elektrot için pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin ard arda ölçülen kesinlik çalışması A) LS voltammogramı B) pik akımına etkisi .....	66
<b>Şekil 4.38.</b> AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin gün içi tekrarlanabilirliği A) LS voltammogramı B) pik akımına etkisi ..	67
<b>Şekil 4.39.</b> AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin günler arası tekrarlanabilirliği A) LS voltammogramlar B) pik akımına etkisi .....	68
<b>Şekil 4.40.</b> Aynı elektrot için pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin ard arda ölçülen kesinlik çalışması A) LS voltammogramı B) pik akımına etkisi .....	69
<b>Şekil 4.41.</b> PtNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin gün içi tekrarlanabilirliği A) LS voltammogramı B) pik akımına etkisi ..	70
<b>Şekil 4.42.</b> PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin günler arası tekrarlanabilirliği A) LS voltammogramlar B) pik akımına etkisi .....	71
<b>Şekil 4.43.</b> Gediz Nehrinden alınan su örneğinde hidrazin tayini için modifiye AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrotta standart katma yöntemi ile pH 10 fosfat ortamında elde edilen A) kronoamperogramlar (n=3), B) Kalibrasyon grafiği.....	72

## TABLO DİZİNİ

<b>Tablo 2.1.</b> Karbon allotroplarının fiziksel özellikleri.....	9
<b>Tablo 2.2.</b> Karbon nanotüpün özelliklerinin diğer malzemeler ile karşılaştırılması .	11
<b>Tablo 2.3.</b> Çeşitli elektrot yüzeylerinde hidrazin tayinlerinin karşılaştırılması .....	24
<b>Tablo 4.1.</b> Farklı modifiye elektrot yüzeylerinden elde edilen direnç değerleri .....	35
<b>Tablo 4.2.</b> Yalın GCE ve modifiye elektrotların potansiyel ve akım değerleri.....	37
<b>Tablo 4.3.</b> Farklı NaVO <sub>3</sub> derişimlerinde hazırlanan VO <sub>x</sub> /CNT/GC elektrodun pH 7 Fosfat tamponunda 1mM hidrazin için potansiyel ve akım değerleri.....	38
<b>Tablo 4.4.</b> Farklı RuCl <sub>3</sub> derişiminden hazırlanan RuO <sub>x</sub> /CNT/GC elektrodun pH 7 Fosfat tamponunda 1mM hidrazin için potansiyel ve akım değerleri.....	38
<b>Tablo 4.5.</b> Farklı sırada kaplanan RuO <sub>x</sub> ve VO <sub>x</sub> elektrotların pH 7 Fosfat tamponunda 1mM hidrazin için potansiyel ve akım değerleri.....	39
<b>Tablo 4.6.</b> Modifiye elektrotlarda 1mM hidrazinin potansiyel ve akım değerleri ....	40
<b>Tablo 4.7.</b> AuNPs/(VO <sub>x</sub> - RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrot için farklı (VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> ) mol oranlarında potansiyel ve akım değerleri .....	42
<b>Tablo 4.8.</b> PtNPs/(VO <sub>x</sub> - RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrot için farklı (VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> ) mol oranlarında potansiyel ve akım değerleri .....	43
<b>Tablo 4.9.</b> AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrot için 1 mM hidrazinin farklı pH değerlerinde potansiyel ve akım değerleri .....	44
<b>Tablo 4.10.</b> PtNPs/(VO <sub>x</sub> - RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrot için 1 mM hidrazinin farklı pH değerlerinde potansiyel ve akım değerleri .....	45
<b>Tablo 4.11.</b> AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrot için farklı Au <sup>3+</sup> derişimlerin 1 mM hidrazinin potansiyel ve akım değerleri .....	46
<b>Tablo 4.12.</b> PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrot için farklı Pt <sup>4+</sup> derişimlerinin 1 mM hidrazinin potansiyel ve akım değerleri .....	48
<b>Tablo 4.13.</b> AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrot için farklı Au döngü sayılarının 1mM hidrazinin potansiyel ve akım değerleri .....	49
<b>Tablo 4.14.</b> PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrot için farklı Pt döngü sayılarının 1mM hidrazinin potansiyel ve akım değerleri .....	50
<b>Tablo 4.15.</b> Yalın GCE ve modifiye elektrotlarda pH 10 fosfat tamponunda 1 mM hidrazinin pik potansiyel ve akım değerleri.....	51
<b>Tablo 4.16.</b> Yalın GCE ve modifiye elektrotların kronoamperogramlarından elde edilen kalibrasyon grafiklerine ait denklem ve R <sup>2</sup> .....	59
<b>Tablo 4.17.</b> Aynı elektrotta pH 10 fosfat ortamına 1mM hidrazinin ard arda ölçülen kesinlik değerleri.....	66
<b>Tablo 4.18.</b> AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin gün içi tekrarlanabilirlik akım değerleri .....	67
<b>Tablo 4.19.</b> AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin günler arası tekrarlanabilirlik akım değerleri.....	68
<b>Tablo 4.20.</b> Aynı elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin ard arda ölçülen kesinlik değerleri.....	69
<b>Tablo 4.21.</b> PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin gün içi tekrarlanabilirlik akım değerleri .....	70
<b>Tablo 4.22.</b> PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin günler arası tekrarlanabilirlik akım değerleri.....	71
<b>Tablo 4.23.</b> Gediz Nehrinden alınan su örneğinde % geri kazanım değerleri.....	74

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

**A** : Amper

**Å** : Angstrom

**A** : Elektrot yüzey alanı (cm<sup>2</sup>)

**Au**: Altın

**C** : Çözeltinin molar konsantrasyonu (mol/cm<sup>3</sup>)

**C** : Derişim (mM)

**D** : Ana çözeltideki depolarizör derişimi, (mol/cm<sup>3</sup>), (mol/L)

**D** : Diffüzyon katsayısı (cm<sup>2</sup>/s)

**F** : Faraday sabiti, 96500 C

**f** : Frekans

**i** : Ölçülen faradaik akım

**id** : Difüzyon Akımı(  $\square$ A)

**m** : Saniyede mg olarak akan cıva miktarı

**n** : Mol başına alınıp verilen elektron sayısı

**Pa** : Paskal, basınç birimi

**Pt**: Platin

**R** : Rayleigh sabiti, 8,314

**Rct** : Modifiye GC yüzeyine ait yük aktarım direnci ( $\Omega$ )

**Ru**: Rutenyum

**t** : Bir damlanın ömrü, damlama zamanı

**T** : Sıcaklık

**t** : Zaman, (s)

**v** : Tarama hızı (V/s)

**V**: Vanadyum

$\Delta E$  : Puls genliği

**T** : Periyot

## **KISALTMALAR LİSTESİ**

**AuNPs:** Altın Nanoparçacık

**CNT :** Karbon Nanotüp

**CV :** Döngüsel Voltammetri

**DMF :** Dimetil Form Amit

**DPV :** Diferansiyel Puls Voltammetrisi

**EDX:** Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

**EIS :** Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

**LOD :** Saptama Alt Sınırı

**LSV :** Doğrusal Taramalı Voltammetri

**MeOx:** Metal Oksit (x değerde)

**MWCNT :** Çok Duvarlı Karbon Nanotüp

**PtNPs:** Platin Nanoparçacık

**SEM :** Taramalı Elektron Mikroskop

**SWCNT :** Tek Duvarlı Karbon Nanotüp

**XRD:** X-Ray Difraktometresi

## TEŞEKKÜR

BaŐta, yüksek lisans eğitimimde ve çalıŐmalarım süresince desteğini ve yardımlarını esirgemeyen engin bilgi ve tecrübesi ile yolumu aydınlatarak bu çalışmanın oluşmasını sağlayan değerli hocam Doç.Dr. Süleyman KOÇAK'a,

Tüm hayatım boyunca sevgi, güven ve ilgisini hiç bir zaman esirgemeyen sevgili annem Necla ALTUNBAŐ'a,

Son olarak hayatıma girdiği günden beri desteğini ve güvenini her daim hissettiren bilgi ve tecrübelerini benimle paylaŐan sevgili eŐim ağlar KARACA'ya en gönülden teŐekkürlerimi sunarım.

Sibel KARACA

Manisa 2019

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

## Metal Nanoparçacık Modifiye Rutenyum-Vanadyum Oksit Kompozit Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Hidrazin Tayinine Uygulaması

Sibel KARACA

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Süleyman KOÇAK

Nanokompozit temelli metal nanoparçacık ve metal oksitler, üstün elektrokatalitik özellikleri nedeniyle sensör ve yakıt pilli teknolojisindeki kullanımı son yıllarda yaygın olarak araştırılmaktadır. Hidrazin, doğrudan hidrazin yakıt pili sistemleri için ideal bir yakıttır. Hidrazin ayrıca toksik bir maddedir. Bu nedenle, çevresel numunelerde duyarlı tayin yöntemleri geliştirmek önemlidir.

Bu çalışmada, nanoyapılı vanadyum ve rutenyum oksit karışımı ( $VO_x-RuO_x$ ) filmler, karbon nanotüp (CNT) üzerine pulslu birikim (PD) tekniği ile biriktirilmiş ve sonra hidrazinin yükseltgenmesi için  $VO_x-RuO_x$  filmi üzerine metal nanoparçacıklar ile modifiye edilmiştir. Bu modifiye yüzeylere Au veya Pt gibi metal nanoparçacıklar döngüsel voltammetri kullanılarak kaplandı. Modifiye yüzeyler, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM), X-ışınları kırınım spektroskopisi (XRD), Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) ve Döngüsel voltammetri ile karakterize edildi. Yalın ve modifiye elektrotta hidrazinin elektrokimyasal davranışı voltammetrik olarak incelendi. Yeni bir elektrokimyasal hidrazin sensör platformu üretildi.

Deneysel çalışmalarda, fosfat tampon pH'ı (2-12), metal oksit derişimi, metal oksit karışımı (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>) mol oranı, pulslu biriktirme potansiyeli, metal derişimi (Au<sup>3+</sup>ve Pt<sup>4+</sup>) ve döngü sayısı, vb. parametreler optimize edildi. En iyi elektrolit tampon ortamı pH 10 olarak seçildi. Ayrıca, hidrazinin duyarlı tayinleri için doğrusal taramalı voltammetri ve amperometrik teknik kullanıldı. Kalibrasyon grafiklerinden AuNP/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrot için çalışma aralığı 1-1000 µM olarak bulundu. Belirtme alt sınırı (LOD) 0.4 µM olarak hesaplandı. Hidrazin tayini için girişim çalışmaları incelendi. Ayrıca hazırlanan yeni sensör platformlar için gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik çalışıldı. Gerçek örnek analizi olarak Gediz Nehri örneğindeki hidrazin tayini AuNP/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrotta test edildi. Hidrazinin geri kazanım aralığı % 97.1 ve % 108 olarak bulundu.

**Anahtar Kelimeler:** Karbon nanotüp, rutenyum-vanadyum oksit karışımı, metal nanoparçacık, hidrazin sensör, yakıt pili, voltammetri.

**2019, 101 sayfa**



## **ABSTRACT**

**Master's Thesis**

**Preparation and Characterization of Metal Nanoparticles Modified Ruthenium-  
Vanadium Oxide Composite Electrodes and Application to Hydrazine  
Determination**

**Sibel KARACA**

**Manisa Celal Bayar University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Department of Chemistry**

**Advisor: Doç. Dr. Süleyman KOÇAK**

Nanocomposite based metal nanoparticles and metal oxides have been extensively researched in the recent years for their use in sensors and fuel cell technology due to their superior electrocatalytic properties. Hydrazine is an ideal fuel for direct hydrazine fuel cell systems. Hydrazine is also a toxic material. Therefore, it is important to develop sensitive detection methods for environmental samples.

In this study, nano-size vanadium and ruthenium oxide mixtures ( $\text{VO}_x\text{-RuO}_x$ ) films were synthesized pulsed deposition (PD) on carbon nanotubes (CNT), and then decorated with metal nanoparticles to fabricate the  $\text{VO}_x\text{-RuO}_x$  film for hydrazine oxidation. Metal nanoparticles such as Au or Pt are coated on the metal oxides surfaces with cyclic voltammetry. Modified surfaces are characterized by Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray diffraction spectroscopy (XRD) and cyclic voltammetry (CV). The electrochemical behavior of hydrazine was investigated with voltammetry at the bare and modified electrodes. A new electrochemical hydrazine sensor platform was fabricated.

In experimental studies, the effect of phosphate buffer pH (2-12), metal oxide concentration, metal oxide mixture ( $\text{VO}_x\text{-RuO}_x$ ) molar ratio, the effect of pulsed

deposition (PD) potential, metal concentration ( $\text{Au}^{3+}$  and  $\text{Pt}^{4+}$ ) and cycle number, etc. were optimized. The pH of the buffer solution was chosen as 10.0. In addition, linear sweep voltammetry and amperometric technique were used for sensitive determinations of hydrazine. The working range of the calibration graphs for AuNP/ $\text{VO}_x$ -RuO $_x$ /CNT/GCE was founded in the range of 1-1000  $\mu\text{M}$ . The limit of detection (LOD) was calculated to be 0.4  $\mu\text{M}$ . Interference studies for hydrazine (metal ions and organic compound) were examined. Also, the prepared new sensor platforms were studied for repeatability between inter-day and intra-day. As a real example analysis, the hydrazine determination in the Gediz River sample was tested on the AuNP/ $\text{VO}_x$ -RuO $_x$ /CNT/GC electrode. The recovery range of hydrazine was 97.1% and 108%.

**Keywords:** Carbon nanotube, ruthenium and vanadium oxide mixtures, metal nanoparticle, hydrazine sensor, fuel cell, voltammetry.

2019, 101 pages

## 1.GİRİŞ

Son yıllarda nüfus artışı ve buna bağlı olarak enerji ihtiyacındaki artış sürdürülebilir, alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmıştır. Fosil yakıt rezervlerinin gün geçtikçe azaldığı bilinmektedir. Yakıt pilleri temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarından biridir. Yakıt pilleri üzerinde yapılan çalışmalara ilgi artmaktadır [1].

Hidrazinin elektrokatalitik oksidasyonu, doğrudan alkol yakıt hücrelerine kıyasla yüksek güç yoğunluğu, düşük kirlilik ve yüksek teorik hücre voltajı nedeniyle yakıt hücrelerinde uygulama için büyük ilgi görmektedir. Hidrazin, roket, kimyasal reaksiyonlar, endüstriyel fabrikalar, aşındırıcı inhibitör ve fotoğrafçılık kimyasalları gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrazin, doğrudan yakıt hücresi sistemi için ideal bir yakıttır.

Karbon nanotüpler (CNT'ler), yüksek yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik, kimyasal stabilite ve önemli mekanik mukavemet gibi özelliklere sahip karbon nanoyapı malzemelerinin bir türüdür.

Nanoyapılı karışık metal oksitler, bol kaynakları ve düşük maliyetleri nedeniyle çeşitli alanlarda oldukça çok uygulamalarda kullanılır. Vanadyum ve rutenyum oksitler, dikkat çekici elektronik ve katalitik özellikleri nedeniyle özel bir ilgi görmüştür. Son zamanlarda metal nanoparçacıklar elektrokimyasal tepkimelerde katalitik aktivite artışı nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadırlar [2,3].

Bu tez çalışmasında yalın GCE yüzeyine CNT kaplandı. CNT/GCE yüzeyine pulslu birikim ile ( $VO_x-RuO_x$ ) metal oksitler biriktirildi. ( $VO_x-RuO_x$ )/CNT/GCE yüzeyine döngüsel voltammetri tekniği ile metal nanoparçacıklar (AuNPs ve PtNPs) modifiye edildi. AuNPs/( $VO_x-RuO_x$ )/CNT/GCE ve PtNPs/( $VO_x-RuO_x$ )/CNT/GC modifiye elektrot yüzeylerinde hidrazinin elektrokimyasal davranışı incelendi.

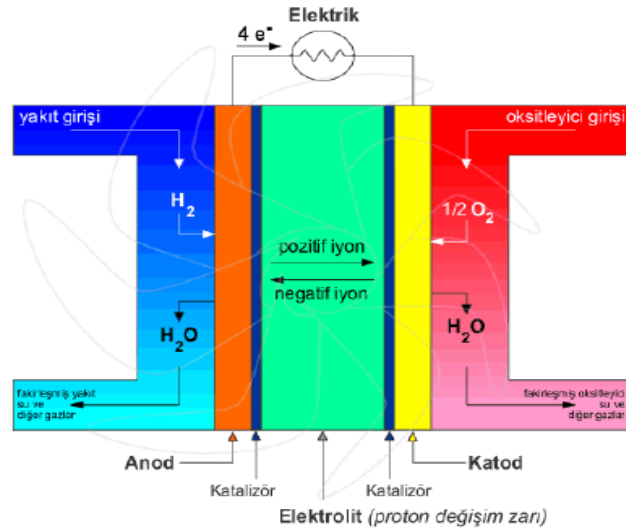
## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Yakıt Pili Teknolojisi

Yakıt pili ilk olarak 1838 yılında Sir William Grove tarafından keşfedildi. Grove  $H_2-O_2$  pili üzerinde çalışmıştır. Suyun elektrolizinin ters reaksiyonu ile hidrojen ve oksijen üretmiş ve bu reaksiyon sonrasında doğru akım (DC) formunda elektrik üretmeyi başarmıştır. Yakıt pilini ilk kez NASA 1958 yılında Apollo, Space Shuttle ve Gemini uzay gemilerinde yakıt olarak kullanmıştır.

#### 2.1.1. Yakıt Pili ve Çalışma Prensibi

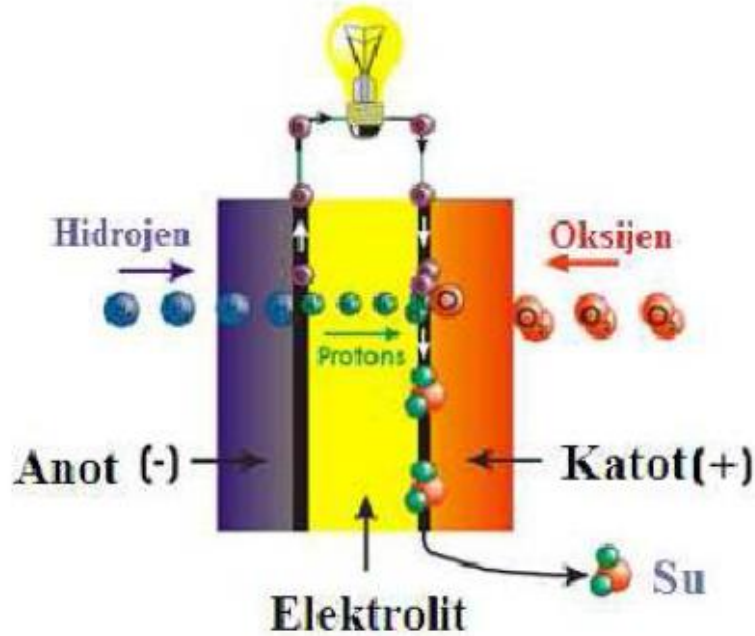
Yakıt pili; kullanılan yakıt ve oksitleyicinin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal düzendir (Şekil 2.1). Yakıt pillerinin avantajları; yüksek dönüşüm verimliliğine sahiptir, çevrecidir, yapısında hareketli parçalar olmadığından ötürü sistem sessiz çalışır, güvenilir ve farklı yakıt kullanma olanakları vardır. Yakıt pillerinin dezavantajları; maliyetin yüksek olması, seri üretimleri için yüksek teknolojiye ihtiyaç vardır. Maliyeti düşürme yönünde çalışmalar yapılmaktadır.



Şekil 2.1. Yakıt pilinin bileşenleri; elektrolit, anot ve katot [4,5]

Temel olarak bir yakıt pili elektrolit, anot ve katot elektrotlardan oluşur. Bu elektrotlar elektrolitin tüm yüzeyi ile temas halinde olup saydam, gözenekli ve geçirgen yapıya sahiptirler. Yakıt pilinin anot elektrot kısmına yakıt türü (hidrojen, hidrojen elde edilebilen hidrokarbonlar vs.), katot elektrot kısmına ise oksitleyici (oksijen veya hava) gönderilir. Oksitleyici madde ve yakıt arasında elektrokimyasal reaksiyon meydana gelir. Reaksiyon sonrasında anottaki hidrojenin oksidasyonu ve katottaki oksijenin indirgenmesi sonucu elektrotlar arasında bir potansiyel fark oluşur. Bu potansiyel fark elektron oluşumunu ve akışını sağlar. Elektron akışında elektriksel gerilimi meydana getirir. Reaksiyonda da ürün olarak ısı ve su oluşur (Şekil 2.2) [6,7].

Elektroliz işleminin tam tersi olarak tanımlanacak olan yakıt pili reaksiyonu sonucunda doğru akım (DC) formunda elektrik elde edilir. Yakıt pilleri prensip olarak piller ve aküler ile benzerlik gösterir. Piller ve akülerde kimyasal enerjiyi direkt elektrik enerjisine dönüştürürler. Fakat pil ve akülerin sağladıkları enerji içerisine depo edildiği enerji kadardır. Yakıt pili sistemine ise hava ve yakıt ilavesi sağlandığı sürece enerji üretmeye devam eder [8].

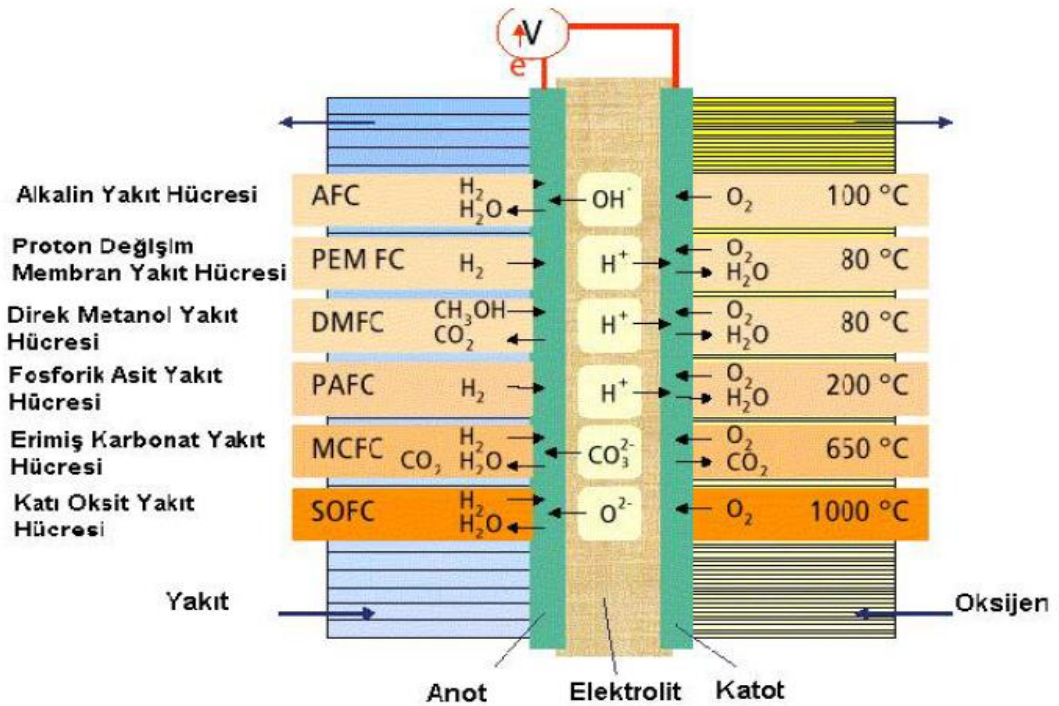


Şekil 2.2. Yakıt pilinin şematik görünümü [9]

## 2.1.2. Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pilini, çalışma sıcaklığına, yakıtın doğrudan veya dolaylı yol ile gönderilmesine, kullanılan elektrolit ve elektrota göre sınıflandırılabilir (Şekil 2.3). Farklı yakıt türlerinin kullanılması yakıt hücresinin çalışma prensibini değiştirmez. Ama kullanım alanlarını, performansını ve çalışma sıcaklığını değiştirir [10].

150°C 'den düşükse çalışma sıcaklığı "*düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücresi*", 150°-500°C arasında ise "*orta sıcaklıkta çalışan yakıt hücresi*", 500-1000°C arasında çalışan yakıt pillerinde "*yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücresi*" denir. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinde yakıt olarak hidrokarbon ve maliyeti düşük katalizörler, düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinde ise yakıt olarak hidrojen ve katalizör olarak iyi ve pahalı olan platin kullanılabilir [11].



Şekil 2.3. Yakıt pili çeşitleri [9]

### 2.1.3. Yakıt Hücresi İçin Yakıt Kaynağı

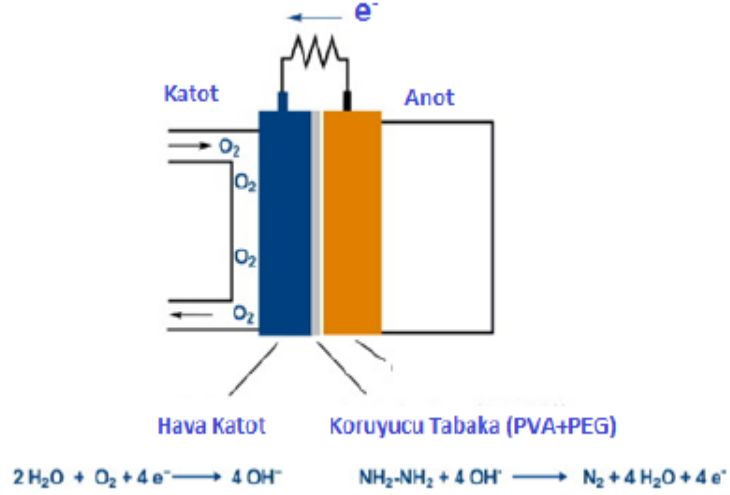
Çevre kirliliğini minimum seviyelere indiren, enerji veriminin yüksek olduğu, temiz ve sürdürülebilir enerji sağlayan yakıt pili teknolojisine son yıllarda ilgi artmıştır. Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi bir basamakta elektrokimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisine çevirir. Diğer enerji üretim sistemlerine göre yakıt pilinde enerji dönüşümü için fazla basamağa gerek yoktur. Yakıt pili teknolojisinde enerji dönüşüm verimliliği % 80 civarındadır ve yakıt olarak hidrojen kullanıldığı zaman emisyon değeri sıfırdır bundan dolayı çevreci bir sistemdir. Reaksiyon sonrasında oluşan ürünlerde çevreci bir sistem olduğunun göstergesidir.

Hidrojen önemli enerji kaynaklarımızdan biridir ama günümüzde hala hidrojenin depolanması ve taşınması gibi önemli sorunlara çözüm arayışı devam etmektedir. Bu teknolojiye yakıt olarak hidrojen haricinde hidrojen kaynaklı hidrokarbonlarda kullanılabilir [12]. Son yıllarda bor hidrür, glikoz, formaldehit, metanol, formik asit, etanol ve hidrazin başlıca tercih edilen yakıtlardır.

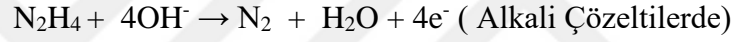
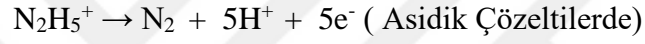
### 2.1.4. Doğrudan Kullanılan Hidrazin Yakıt Pilleri (DHFC)

Hidrojen için; depolanması, taşınması ve yeterince temiz bir şekilde üretmek pahalıdır. Oksijenli organik moleküller (alkoller, organik asitler, aldehytler vb.) için; kolay üretilir, depolanır ve taşınır. Fakat oksidasyonu katalizörler üzerinde bile çok yavaş ilerlemektedir. Bu da yakıt pilinin performansını ve katalizör maliyet oranını olumsuz yönde etkilemektedir. Karbondioksit içermeyen yakıtlar ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) ve azot türevleri ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) yüksek güç yoğunluğu, depolama, taşıma kolaylığı ve hızlı oksidasyon sağlar (Şekil 2.4).

Direk hidrazin yakıt pilinde (DHFC) yakıtın çok güçlü yükseltgenmesinden dolayı elektromotor kuvveti (1.56 V), hidrojen ile beslenen proton değişim membranlı yakıt hücresine (PEMFC) (1.23 V) göre daha yüksektir [13].



**Şekil 2.4.** Hidrazin yakıt pili



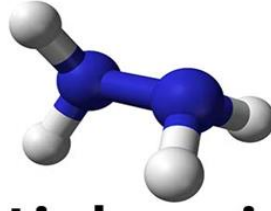
Hidrazinin toksik etkisi olmasında bir dezavantajdır. Ama bu dezavantaj olan toksik etkiyi giderebilmek için yakıt hücresi kapalı bir sistem olarak tasarlanabilir. Örnek olarak, Daihatsu Motor Co Ltd. 500 Mw/cm<sup>2</sup> gücünde katalizör olarak maliyeti yüksek Pt içermeyen yakıt olarak elde edilmesi daha kolay hidrazin ile çalışan yakıt hücresi geliştirmiştir [14].

## 2.2. Hidrazin

### 2.2.1. Hidrazinin Özellikleri ve İnsan Sağlığına Etkisi

Hidrazin tek bir kovalent bağ ile birleştirilen iki azot atomu içeren kimyasal bir bileşiktir (Şekil 2.5). Hidrazin amonyak, dimetilamin, hidrojen peroksit veya sodyum hipoklorit gibi kimyasal maddelerden üretilir. Bazı bitkilerde doğal olarak az miktarda hidrazin bulunur. Saf formda hidrazin berrak, renksiz sıvıdır. Bu sıvı havada buharlaşabilir. Amonyak gibi kokar. Hidrazin son derece reaktif ve yanıcıdır.





# Hidrazin

Şekil 2.5. Hidrazinin moleküler yapısı

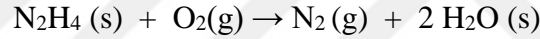
Kaynama noktası: 114 °C

Yoğunluğu: 1,101 g/cm<sup>3</sup>

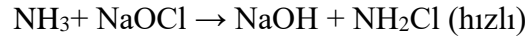
Erime noktası: 2 °C

Molekül ağırlığı: 32,0452 g/mol'dür.

Hidrazin kuvvetli indirgen olan inorganik bir bileşiktir. Yükseltgenmesi sonucunda azot meydana gelir.



Amonyak (NH<sub>3</sub>) çözeltisinin sodyum hipoklorit (NaOCl) ile tepkimeye girmesi sonucunda hidrazin elde edilir.



Hidrazinin kanserojen ve hepatotoksik etkileri vardır ve cilt tarafından emilir. Kan hücresi üretimini etkileyebilir. Karaciğer ve böbrek hasarlarına yol açar. Tütün ürünlerinde az miktarda hidrazin vardır. Sigara içenler veya sigara dumanına dolaylı olarak maruz kalanlar hidrazinden etkilenebilirler.

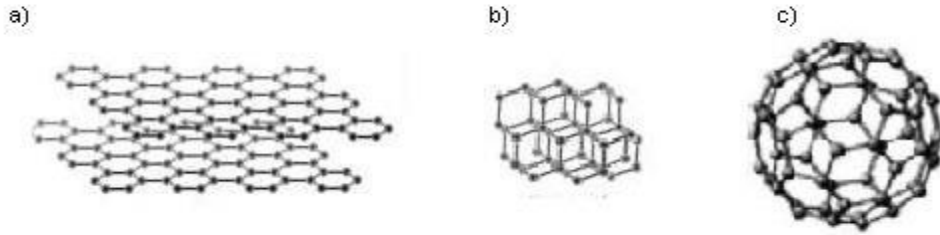
Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü (NIOSH), iş yerinde havadaki hidrazin düzeyinin 2 saatlik bir süre boyunca 0.03 – 0.06 ppm'i geçmemesini tavsiye etmektedir. İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi (OSHA) 8-saat iş günü içinde iş yerinde havadaki hidrazin miktarını sırasıyla 0.1 -0.5 ppm ile sınırlar. Çevre Koruma Ajansı (EPA), çevreye salınan hidrazin miktarına sınırlar getirmiştir.

### 2.2.2. Hidrazinin Kullanım Alanları

Günümüzde hidrazin ve türevleri yakıt olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında böcek ilaçları, F-16'larda acil durum ünitesinde, patlayıcılar, roket yakıtları, güçlü indirgeyici olduğu için korozyon önleyici, gümüş aynası yapımında, sıcak su ısıtma sistemlerinde, sanayi ve tarım gibi birçok alanda kullanılmaktadır [1].

### 2.3. Karbon Nanotüp

Karbon, sıfır boyuttan üç boyuta kadar allotropu bulunan ve allotroplarının yapısal çeşitliliği bakımından doğadaki tüm elementler içinde sıra dışı bir özelliğe sahiptir [15]. Karbon atomu farklı bağ yapıları oluşturma özelliğinden ötürü grafit, elmas, fullerenler gibi farklı formlarda bulunabilirler (Şekil 2.6).



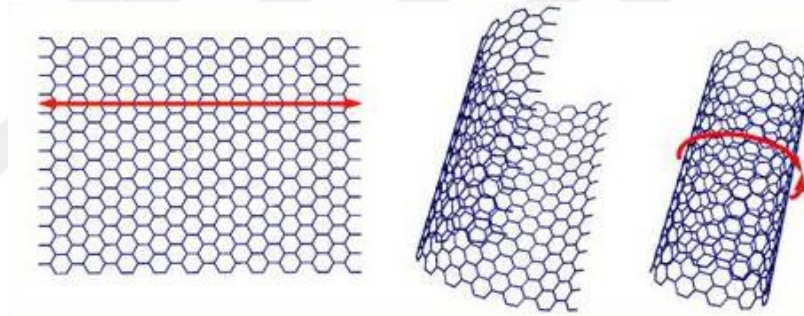
**Şekil 2.6.** Karbon allotropoları, a) grafit, b) elmas, c) fulleren

Fullerenin keşfine kadar karbonun en çok bilinen  $sp^2$  hibrit yapısı grafit ve  $sp^3$  hibrit yapısıyla elmas olmak üzere iki allotropu olduğu düşünülüyordu. 1985 yılında Kroto ve arkadaşları karbon yapılarının yeni üyesi olan fullereni keşfettiler [16].  $C_{60}$  fulleren molekülü, grafiti buharlaştırma deneyi sonucunda bulunmuştur. Keşfedilen bu molekül karbon biliminin ilerlemesinin başlangıcı oldu (Tablo 2.1).

**Tablo 2.1.** Karbon allotroplarının fiziksel özellikleri

Boyut	0B	1B	2B	3B
İzomer	Fulleren (C <sub>60</sub> )	Nanotüp	Grafit	Elmas
Bağ şekli	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1.72	1.2-2.0	2.26	3.515
Bağ uzunluğu	1.40 (C=C)	1.44 (C=C)	1.42 (C=C)	1.54 (C-C)
Elektronik özellikler	Yarı iletken	Metal veya yarı iletken	Yarı metal	Yalıtkan

Grafen düzleminin rulo şeklinde kıvrılması ile oluşan ucu açık veya kapalı silindirik yapıya **karbon nanotüp** denir (Şekil 2.7). Grafen yapısındaki C=C bağları çok kuvvetli olduğu için karbon nanotüp yapısındaki bağlarda kuvvetlidir [17] .



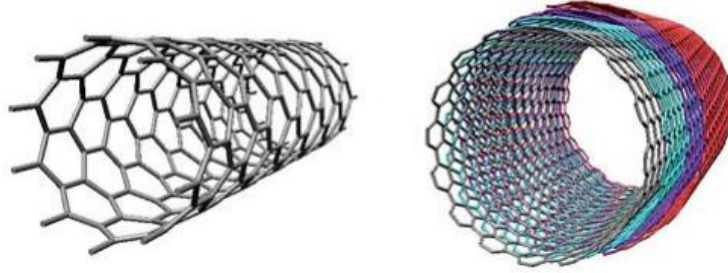
**Şekil 2.7.** Grafen düzleminin kıvrılması ile karbon nanotüp oluşumu

Karbon nanotüpler ilk defa 1991 yılında ark buharlaştırma yöntemiyle Iijima tarafından keşfedilmiştir [18]. Karbon nanotüpler mekanik olarak birbirine çok sağlam kovalet bağlarla bağlıdırlar. Çok iyi dayanıklılık ve elektriksel özellik gösterirler [19]. Bu özelliklerinden dolayı nanoteknoloji, optik, elektronik ve malzeme bilimi gibi pek çok alanda kullanılabilir [20].

### 2.3.1. Karbon Nanotüp Çeşitleri

Karbon nanotüpler yapılarına göre tek duvarlı karbon nanotüp ve çok duvarlı karbon nanotüp olarak ikiye ayrılır. Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) bir tane grafen katmanının silindirik hale getirilmesiyle elde edilen yapıdır. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) birden fazla grafen katmanının silindir şeklinde sarılarak iç içe geçmesi ile elde edilen yapıdır [21].

SWCNT'lerin boyları 50-100  $\mu\text{m}$  arasında, çapları 1-1.4 nm arasındadır. Tek duvarlı nanotüpler, çok duvarlı nanotüplere göre daha iyi mekanik, elektronik, termal özellik göstermenin yanı sıra daha esnektir. Tek duvarlı karbon nanotüpün yüzey alanı 1315  $\text{m}^2/\text{g}$  civarına ulaşabilir. MWCNT'lerin de yüzey alanları oldukça geniştir, çapları 4-50 nm arasında değişmektedir. SWCNT göre üretim koşulları kolay ve maliyeti daha düşük olduğu için birçok alanda MWCNT tercih edilmektedir (Şekil 2.8).



**Şekil 2.8.** Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp

Karbon nanotüplerin üretim yöntemleri; kesikli lazer buharlaştırma, ark buharlaştırma ve kimyasal buhar biriktirme olarak sıralanabilir. Karbon nanotüplerin üretim şartlarına ve yöntemine bağlı olarak boyları yüzlerce  $\mu\text{m}$  mertebesinden cm mertebesine çıkabilir. Karbon nanotüpleri oluşturan grafen düzleminin katlanışına göre koltuk, zikzak ve kiral olarak üç farklı türde olabilir.

### 2.3.2. Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Karbon nanotüpler, nm mertebesinde, kusursuz yapıda ve kimyasal kararlılığından ötürü evrende bulunan bütün materyallerden daha iyi mekanik, elektriksel, termal ve yüzey alanı özelliklerine sahiptir.

Grafen düzlemindeki C=C bağı çok kuvvetli bir bağ olduğundan karbon nanotüplerin mekanik özelliğide çok iyidir [22]. Karbon nanotüpler bugüne kadar keşfedilen en sert ve güçlü malzemelerdir. Tablo 2.2’de görüldüğü gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

**Tablo 2.2.** Karbon nanotüpün özelliklerinin diğer malzemeler ile karşılaştırılması

Malzeme	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Dayanım (GPa)	Kırılma Gerilimi (%)	Erime Noktası (°C)
CNT	1.3-2	10-60	10	3652-3697
Çelik	7.8	4.1	<10	1510
Karbon Fiber	1.7-2	0.2-0.6	0.3-2.4	3500
Cam	2.5	2.4-4.5	4.8	1450-1600

Grafen düzleminin kendine özgü elektriksel yapısı karbon nanotüpün elektriksel yapısında büyük oranda etkiler. Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri yapısındaki değişikliğe göre metalik veya yarı iletken özellik gösterir [23]. Metalik karbon nanotüplerin iletkenliği daha iyidir. Bir bakır tel 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup> yoğunluğunda akım taşıyorken metalik karbon nanotüp demetinde bu değer 10<sup>9</sup> A/cm<sup>2</sup> seviyesine çıkar [22,24].

### 2.3.3. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Günümüzde karbon nanotüplerin yüksek yüzey alanları ve düşük dirençlerinden dolayı elektrokimyada kullanımı yaygınlaşmıştır. Karbon nanotüpler yüzey alanlarının ve iletkenliklerinin yüksek olmasından dolayı süper katalizörler için çok iyi bir elektrot malzemesi olmuştur.

Karbon nanotüpler yakıt hücrelerinde, hidrojen depolamada, nanoelektronik malzemelerde elektronik bant yapısının yerel modifikasyonunda, biyosensörlerde analit moleküllerin tespitinde, atomik kuvvet mikroskopunda prob ucu olarak, katalizör malzemelerde moleküllerin veya metallerin tutturulmasında, kontrollü ilaç salınımında hedef moleküllerin tespiti olarak, kompozit malzemelerde matrise bağlanma ve daha birçok alanda yaygın bir kullanıma sahiptir [25].

#### 2.4. Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri

- Geçiş metalleri d orbitalindeki elektronları verebilmelerinden ötürü birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.
- Metalin kendisi ya da bileşikleri ile yapmış olduğu kompleks çoğulukla katalitik etki gösterir.
- Değerlik orbitallerindeki elektronlarının dağılımı ve sayısına göre genellikle paramanyetik özellik gösterir.
- Gruptaki tüm elementler metalik özellik gösterir.
- Cıva hariç tüm elementler parlak, sert ve yüksek erime noktasına sahiptir.
- Genellikle bileşikleri renklidir.
- Çok farklı sayıda oksidasyon basamaklarına sahiptirler [26].

##### 2.4.1. Vanadyum Oksit ve Rutenyum Oksitin Genel Özellikleri

Vanadyum doğada en çok bulunan geçiş metalleri arasında yer alır. Yüksek kaynama (3407 °C) ve erime (1910 °C) sıcaklığının yanı sıra, yüksek çekme mukavemetine sahiptir. Vanadyum en dış kabuğundaki d orbitalinin yarı boş olmasından ötürü birden fazla oksiti bulunur. Yüzeyindeki oksit tabakası sayesinde korozyona karşı direnç gösterir [27,28]. Vanadyum oksitler sıcaklık veya basınç gibi dış etkenler ile yarı iletken fazdan iletken faza geçiş göstermektedir. Bu faz geçişlerinden ötürü  $V_xO_y$ 'lerin endüstride kullanım alanları artmıştır [29,30].

Rutenyum oksitler inorganik bileşiklerdir. Doğada nadir bulunurlar. Kendi başlarında renksiz uçucu sıvıdır ancak farklı ortamda safsızlıklardan ötürü siyah rengi alırlar. Rutenyum oksitler iyi bir katalizör malzemesi olarak kullanılır. Rutenyum oksit

bileşikleri reaktivitesi, toksisitesi ve maliyetinin yüksek olması nedeniyle katalitik miktarlarda kullanılır. Titanyuma yüzde 0,1 oranında rutenyum eklendiğinde korozyon direncini 100 kat artırır. Rutentum oksit ölçüm cihazlarında, elektro kaplamalarda, elektrik kontaklarında, yük transferi yüksek olduğu için süper kapasitörlerde aktif madde olarak, film tabakalarında vs. kullanılır [31,32].

Metal oksitler kimyasal ve fiziksel özelliklerinde ötürü ilgi çekmektedirler. İletkenlik ve elektriksel özelliklerinden dolayı kullanım alanları oldukça geniştir. Geniş yüzey alanlarından dolayı metal oksitler kataliz konusunda ilgi odağı olmuştur [33]. Metal oksit bileşikleri farklı değerliklerde buldukları için elektrokatalitik uygulamalarda yaygın bir biçimde kullanılır. Nano boyutta kaplanarak ince film oluşturulur ve böylece topaklanma önlenir [34].

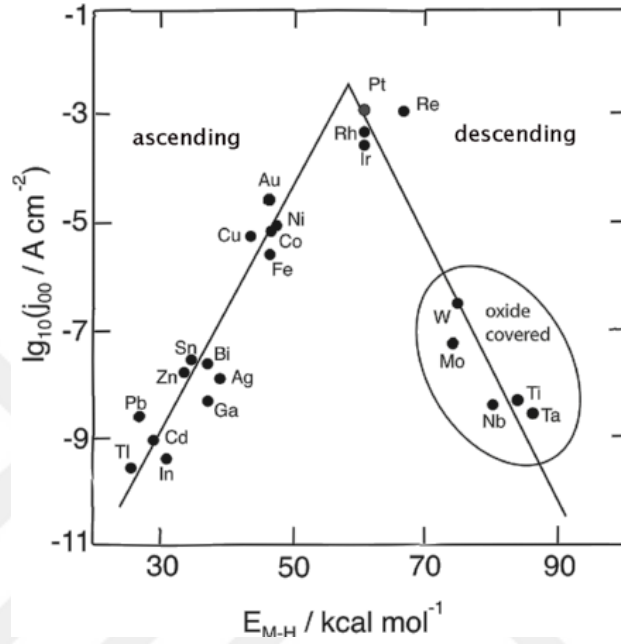
Metal oksitleri ince film şeklinde kaplamak için kimyasal buhar biriktirme, püskürtme, sol-jel gibi pek çok yöntem uygulanırken, son zamanlarda elektrokimyasal birikim yöntemi ile de oksit filmler hazırlanmaktadır. Bu yöntemlerden elektrokimyasal birikim yöntemi çok ekonomik ve uygulanması kolaydır [35].

Elektrokimyasal pulslu birikim tekniği diğer yöntemlere göre eş dağılımlı ince oksit filmler oluşturmasından ötürü üstünlük gösterir. Metal oksitler pulslu birikim tekniği ile ince film tabakaları oluştururken aynı zamanda tarama hızı ve potansiyel aralığı ayarlamasıda yapılabilir. Bununla beraber elektrokimyasal pulslu birikim tekniği ile uygulanan potansiyel değiştirilerek karışım halinde metal oksitler elde edilir. Hangi oksidasyon basamaklarında oldukları XPS ile bulunabilir [34].

#### **2.4.2. Elektrokatalitik Aktivite**

Katalizörün yapısal özellikleri ve yüzey alanına bağlı olarak elektrokatalitik aktivite değişir. Katalizör işlevi gören yüzey alanları gözenekli yapıya sokularak yüzey alanı büyütülebilir. Bu işlem yakıt hücresinde uygulanmaktadır. Aynı zamanda katalizörün tanecik boyutu küçültülerek elektrokatalitik aktivite artırılabilir. Sabatier ilkesine göre atom ve moleküllere **orta kuvvette** bağlanan katalizör iyi bir katalizördür. Elektrokimyasal tepkimelerde adsorpsiyon enerjisinin çok düşük veya çok yüksek olması istenilmeyen bir olaydır. Eğer adsorpsiyon enerjisi çok düşükse

desorpsiyon basamağı yavaş ilerler ya da adsorpsiyon enerjisi çok yüksek ise adsorpsiyon işlemi yavaşlar ve hız tayin basamağına dönüşür. Yani katalizör; ürünleri desorplamayacak kadar kuvvetli, atom ve molekülleri aktive etmeyecek kadar zayıf bağlanmalıdır. Burada bağlanma enerjisi ve aktivite arasındaki ilişkiyi volkan eğrisi ile gösterebiliriz.



Şekil 2.9. Volkan eğrisi

Şekil 2.9’da görüldüğü gibi, Volkan eğrisine göre aktivite soy metaller ile artarken yüzeydeki hidrojen çıkışı sırasında kaplanan metal oksitler ile azalır. Yani metal oksitler tepkime hızını büyük oranda azaltmaktadır.

Günümüzde tek bileşenli metalik katalizörler hem yetersiz hem de maliyeti oldukça yüksektir. Bu yüzden maliyeti düşürmek ve katalizör performansını artırmak için ikili veya çok bileşenli metalik katalizörlere eğilim artmıştır. İlk zamanlarda soy metal alaşımları üzerinde çalışmalar yapılmıştır fakat istenilen sinerji elde edilememiştir. İntermetalik bileşiklerin değerlik bağ kuramından yola çıkarak dış kabuğu elektronca zengin olan ve yalnız başına katalitik aktivite gösteren geçiş metallerinin **hiper d** orbitalleri ile dış kabuğu elektronca fakir olan ve yalnız başına zayıf katalitik aktivite gösteren geçiş metallerinin **hipo d** orbitallerinden muhteşem bir sinerji elde edilmektedir.



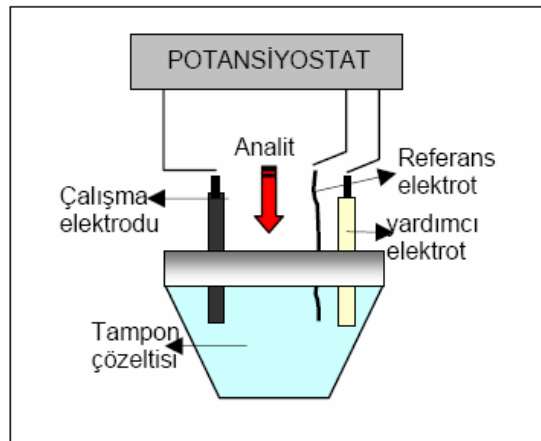
Buna göre bu tez çalışmasında hiper olarak Au ve Pt gibi yüksek katalitik aktivite gösteren metallerin nanoparçacıkları, hipo olarak düşük katalitik aktivite gösteren (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>) metallerin oksitleri bir araya getirilerek hidrazinin elektrokatalitik etkisi araştırılmıştır [36,37].

## 2.5. Voltammetri

Voltammetri; çalışma elektrodunun polarize olduğu durumda, değişen potansiyel fonksiyonuna karşı ölçülen akımdan faydalanarak analit hakkında bilgi veren elektroanalitik yöntemdir. Elde edilen  $I=f(E)$  grafiğinin de voltammogram denir.

Voltammetri analitik uygulamaların yanı sıra fiziko, biyokimya ve anorganik kimyada, yüzeydeki adsorpsiyon olaylarının araştırılmasında, modifiye elektrotların yüzeylerinde elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılmasında ve yükseltgenme indirgenme reaksiyonların incelenmesinde kullanılır.

Voltammetri deneyleri genellikle üç elektrotlu sistem ile yapılır. Sistemde mikro çalışma elektrot, referans elektrot ve yardımcı elektrot vardır. Akım çalışma ve yardımcı elektrotlar arasında akar, çalışma ve referans elektrotlar arasındaki voltaj kaydedilir (Şekil 2.10).

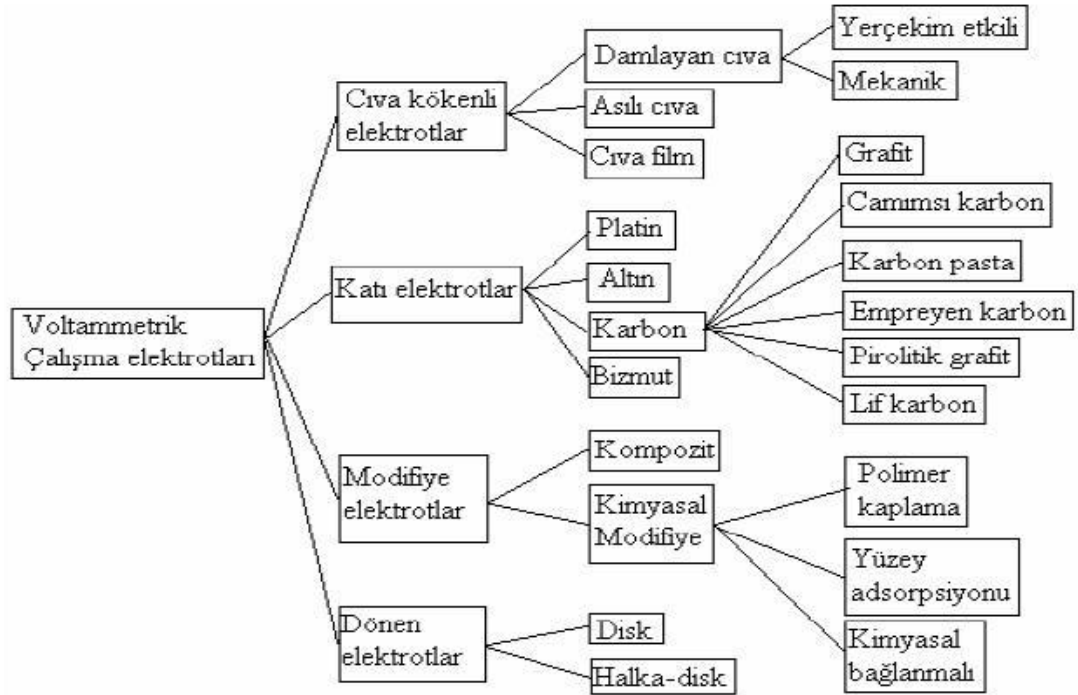


Şekil 2.10. Üçlü elektrot sistemi

### 2.5.1. Çalışma Elektrodu

Voltammetride kullanılan çalışma elektrotlarının yüzey alanları küçüktür. Polarizasyonu artırıcı yönde etki yapar. Bu tip elektrotlar mikro elektrot olarak adlandırılır. Polarize elektrot seçilmesinin en önemli nedeni uygulanan potansiyele karşı akımın sabit kalmasıdır.

Bu elektrotların kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri önemlidir. Bu sebeple sınırlı sayıda polarlanabilen elektrot kullanılır. Şekil 2.11’de voltammetrik çalışma elektrotlarının sınıflandırılması verilmiştir. Çalışma elektrotlarının potansiyel çalışma aralıkları farklıdır. Çalışma aralığı; elektrolit türüne, kullanılan elektrot türüne, çözücüye ve pH’a bağlıdır. Anodik sınırı çözücünün veya elektrot materyalinin yükseltgenmesi belirler. Katodik sınırı destek elektrolitin indirgenmesi veya hidrojenin oluşumu belirler.



Şekil 2.11. Voltammetride kullanılan çalışma elektrotlarının sınıflandırılması

**Karbon Elektrot:** Karbon düşük elektriksel direnç, düşük artık akım, geniş potansiyel aralığı ve tekrarlanabilir yüzey yapısı gibi özelliklerinden ötürü ideal bir

elektrot malzemesidir. Karbon; grafit pasta, karbon film, karbon lif ve camımsı karbon gibi değişik formlarda elektrokimyasal uygulamalarda kullanılır.

**Modifiye Elektrotlar:** Voltammetride ki çalışma elektrotlarının sınırlı olmasından dolayı elektrotların kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin değiştirilerek çalışma koşullarının iyileştirilmesidir. Çeşitli iletken madde yüzeylerini kimyasal değişime uğratarak yeni yüzeyler oluşturulur.

### **2.5.2. Referans Elektrot**

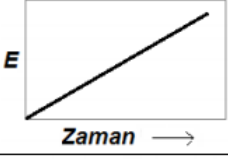
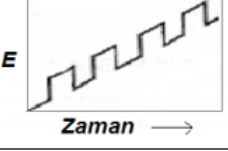
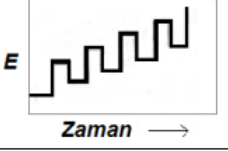
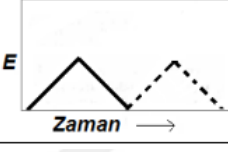
Deney süresinde çözeltinin bileşiminden etkilenmeyen, potansiyeli sabit kalan elektrotlardır. Polarize olmayan metal-metal iyonu elektrotları kullanılır. Genellikle Ag/AgCl ve kalomel elektrotlar tercih edilir [38,39].

### **2.5.3. Yardımcı (Karşıt) Elektrot**

İki elektrotlu sistemlerde referans (polarlanmayan) elektrot üzerinden akım geçtiği için yüksek akımlarda polarlanır bunun yanı sıra çözelti direnci yüksek ise direnci yenmek için potansiyel (IR) önemli bir düzeye çıkar. Bundan dolayı çalışma elektrodunun potansiyeli yanlış algılanır ve  $I=f(E)$  eğrileri bozulur ve belirli bir noktadan sonra kaybolur. Bu sorunun çözümü üçüncü bir elektrot kullanılarak giderilir. Yardımcı elektrot elektriğın sinyal kaynağından gelip çözelti içinden geçerek mikro elektroda aktarılmasını sağlayarak devreyi tamamlar. Yardımcı elektrot olarak en çok platin tel, tungsten ve grafit kullanılır [40,41].

## 2.5.4. Voltammetri Uyarma Sinyalleri

Voltammetride en çok kullanılan uyarma sinyalleri Şekil 2.12.'de görülmektedir.

İsim	Dalga Şekli	Voltammetrinin Tipi
(a) Doğrusal taramalı		Polarografi Hidrokinamik voltametri
(b) Diferansiyel puls		Diferansiyel puls polarografisi
(c) Kare dalga		Kare dalga voltametrisi
(d) Üçgen		Dönüşümlü voltametri

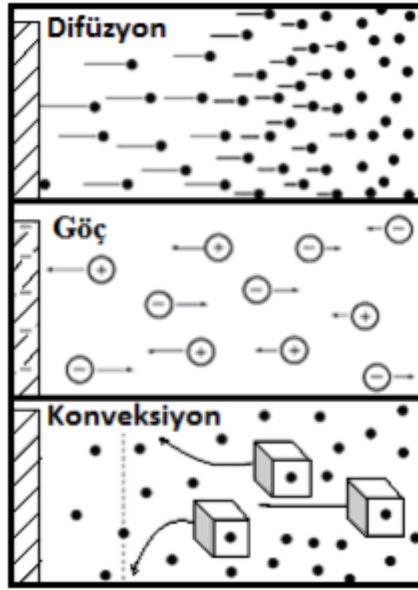
Şekil 2.12. Voltammetride kullanılan uyarma sinyalleri [42]

Voltammetri hücresindeki çözelti içerisindeki iyonlar ve moleküller ana çözülden elektrot yüzeyine migrasyon (göç), konveksiyon (karıştırma) ve difüzyon ile taşınmaktadır (Şekil 2.13).

**Migrasyon (Göç):** İyonlar ile yüklü elektrotlar arasındaki elektrostatik çekimden kaynaklanan iyon göçüdür.

**Konveksiyon (Karıştırma):** Karıştırma veya elektrodun yüzeyinden geçen çözeltinin akışı sonucunda ortaya çıkan mekanik hareket.

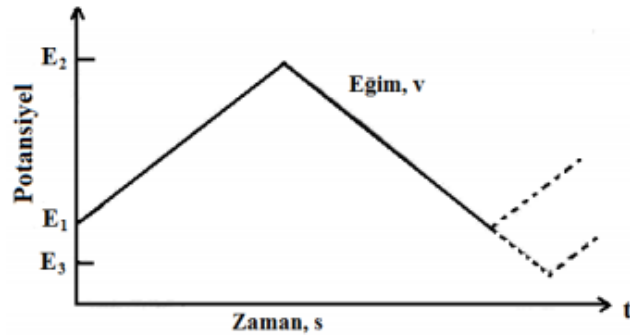
**Difüzyon:** Türlerin derişim farkından dolayı çok yoğun ortamdan az yoğun ortama yaptıkları kütle aktarım hareketidir.



Şekil 2.13. Elektrokimyasal olaylarda kütle aktarım yolları [43,44]

### 2.5.5. Döngüsel Voltammetri

Döngüsel voltammetri (CV), voltammetri teknikleri içinde en yaygın kullanılanıdır. Zamanla potansiyel doğrusal olarak değişir. Potansiyelin zamanla değişmesine tarama hızı denir. Potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekilde 2.14'de görülmektedir. Potansiyel  $E_1$  den  $E_2$  değerine belirli bir hız ile tarandıktan sonra taramanın yönü ters çevrilerek aynı hız ile  $E_1$  değerine gelir. Potansiyel  $E_1$  değerine ulaştığı gibi farklı bir  $E_3$  potansiyel değerine de ulaşabilir. Tarama tek bir döngü veya ardışık döngüler ile tekrarlanabilir [39].



Şekil 2.14. Döngüsel voltammetride potansiyelin zamanla değişim grafiği [44]

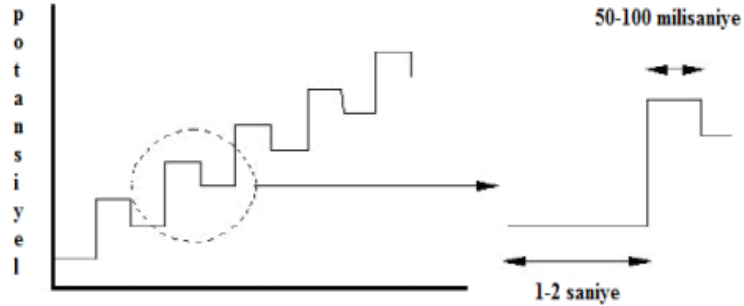
Döngüsel voltammetri (CV) tekniği reaksiyon mekanizmasını aydınlatmada, indirgenme-yükseltgenme reaksiyonların incelenmesinde, aktif türün elektrot yüzeyine adsorbe olup olmadığını, akımın difüzyon kontrollü olup olmadığını, reaksiyon ara ürünün gözlenmesinde yaygın olarak kullanılır [41].

### 2.5.6. Doğrusal Taramalı Voltammetri (LSV)

Doğrusal taramalı voltammetri klasik uyarma sinylidir. Uygulanan doğru akım potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak lineer bir şekilde artar. Böylece hücre içerisindeki akım zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen potansiyel-akım eğrileri elektrodun türüne göre değişir.

### 2.5.7. Diferansiyel Puls Voltammetrisi (DPV)

Diferansiyel pulsta artan doğru akım potansiyeline, damlaya doğru, sabit genlikli pulslar bindirilir. Puls uygulamasından önce ve puls uygulamasından sonra akım ölçülür. İkisi arasındaki fark alınır. Potansiyel-akım grafiğine geçilir. Puls genliklerinin ve potansiyelin ayarlanması ile duyarlık artırılabilir (Şekil 2.15).

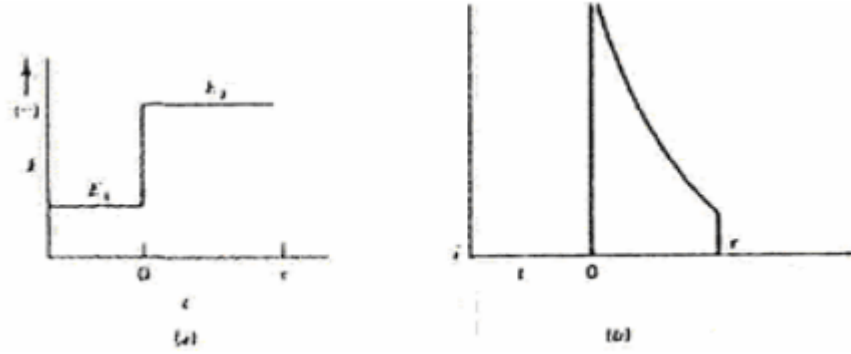


Şekil 2.15. Diferansiyel puls voltammetrisi [45]

### 2.5.8. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri kontrollü potansiyel tekniklerinden biridir. Bu teknik hücre içerisindeki çözeltiliye daldırılmış çalışma elektrodunun potansiyelinin birden değiştirilmesi ile akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan tekniktir.

Kronoamperometride zamanın bir fonksiyonu olarak akımın ölçüldüğü akım-zaman grafikleri elde edilir (Şekil 2.16).



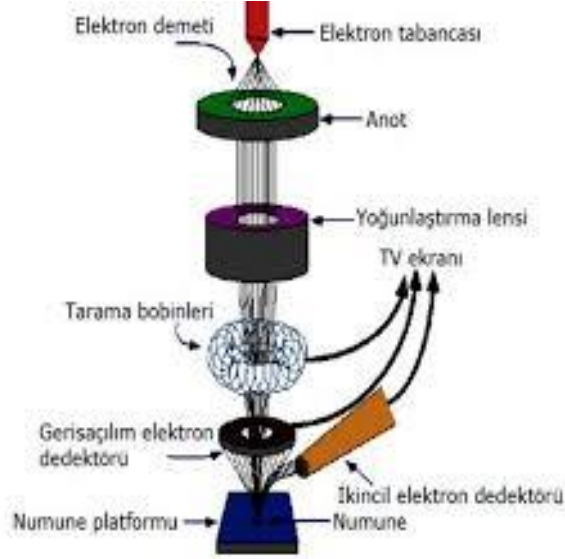
**Şekil 2.16.** Kronoamperometrik (a) potansiyel-zaman ve (b) akım-zaman grafiği

Bu teknik; çalışma elektrodunun yüzey alanının hesaplanmasında, elektroaktif maddenin difüzyon katsayısının hesaplanmasında, elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının aydınlatılmasında kullanılır [46].

## 2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu elektron demetlerinin bir örnek malzeme üzerine düşürüldükten sonra yüzeyinden saçılan elektronların algılanıp görüntü haline getirilmesi şeklinde uygulanan topografik bir analiz yöntemidir. Numune hücresi, optik kolon ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımlardan oluşur (Şekil 2.17).

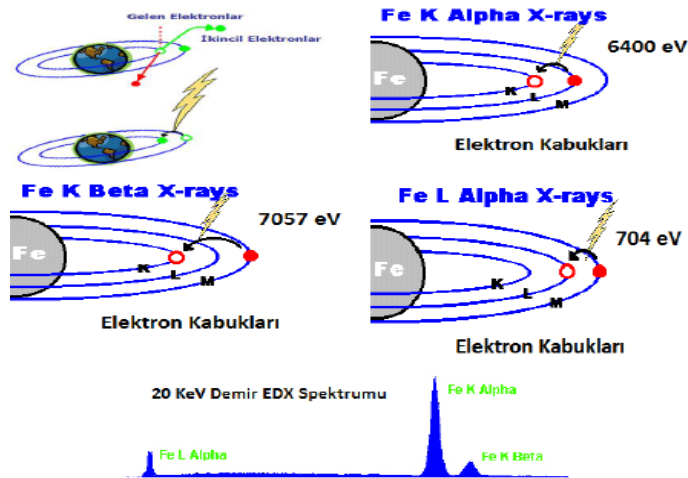
Elektron demetlerini nanometre boyutunda odaklamak mümkün olduğundan dolayı elde edilen çözünürlük ve detay çok yüksek olur. 1965 yıllarında çözünürlük 50 nm olmasına karşın günümüzdeki teknoloji sayesinde 0.5 nm 1kV değerine sahip düşük enerjili elektron demetleri üretmek mümkün hale gelmiştir. En büyük avantajları 2 000 000 kat büyütme yapıyor olabilmesidir. Bunun yanı sıra EDX gibi modüller kullanarak malzemenin atomik içeriği aydınlatılabilir. Çeşitli dedektörlerle özel araştırmalar yapılabilmektedir. Elektron yayan yüzeylerin koroze olmaması ve elektronların ortamda bulunan moleküllerle az etkileşmesi için düşük ve yüksek vakumlar kullanılır.



Şekil 2.17. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) [47,48]

## 2.7. Enerji Dispersif Spektroskopisi (EDX) Analizi

Numune yüzeyindeki kimyasal kompozisyonu belirlemek için EDX analizi yapılır. Numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarptığında bu çarpışmalardan dolayı bazı elektronlar kopar. Bu elektronlar çekirdeğe yakın orbitallerden kopmuş ise atomlar kararlılıklarını kaybeder. Tekrar kararlı hale gelebilmek için dış orbitaldeki elektronlar iç orbitaldeki boşlukları doldurur (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. 20 KeV demir EDX spektrumu [49]



## 2.8. X-Işını kırınım (XRD)

X-Işını kırınım (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırılmasına dayanır. XRD cihazıyla kristal yapıdaki malzemelerin nitel incelemeleri yapılır. Burada x-ışınları bir katot malzemenin yüksek voltaj altında ısıtılarak yüzeyindeki elektronlara bir kinetik enerji kazandırılır. Uygulanan potansiyel sayesinde (ortalama 40 kv-15 mA) bir anot maddenin üzerine düşürülür. Elektronlar yüksek kinetik enerjisinden dolayı anot atomuyla iki farklı şekilde etkileşerek sürekli ve karakteristik x-ışınları elde edilmiş olur. Elde edilen karakteristik x-ışınları anot maddesini oluşturan atom için belli bir dalga boyuna sahiptir. Bu dalga boyu ile kristal yapıyı oluşturan maddenin içindeki atom veya moleküller arasındaki mesafe eşit veya büyükse kırınım gerçekleşir. X-ışınlarının saçılma kanunu ilk defa Bragg ailesi tarafından formülize edildi. Bu kanun;

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

olarak bilinir. Burada kırınım yüzeyleri arasındaki mesafe  $d$ ,  $\theta$  ise geliş açısıdır. Gelen ışığın dalga boyu ise  $\lambda$  olarak verilir. XRD ile toplanmış kırınım piklerini ICSD gibi bir veri tabanı yardımıyla malzemenin referans modelleri karşılaştırılarak incelenecek olan malzemenin faz tanımlanması yapılır ve nicel olarak birden çok faz içeren malzemelerin Rietveld analiz ile ortalama yüzde faz dağılımı çıkarılabilir [50].

## 2.9. Hidrazin İçin Literatür Özeti

Son yıllarda hidrazinin yükseltgenmesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça fazladır. Hidrazin tayini için kullanılan birçok yöntem arasında voltammetrik yöntem; geniş çalışma aralığı, hızlı cevap, yüksek hassasiyet ve kolay uygulama gibi birçok avantaja sahiptir [51,52].

Geliştirilen elektrot yüzeylerinde metal, metal nanoparçacıklar, karbon allotropları ve kompozit malzemeler kullanılır. Metal nanoparçacıklar, elektrokatalitik aktiviteleri, iyi iletkenlikleri ve büyük yüzey alanı gibi özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedirler. Çok bileşenli materyaller daha kararlı, ucuz ve aktif katalizörlerin oluşmasını sağladı [53].

Hamid Heydari ve arkadaşları MWCNTs/ PG elektrotta pH 5 CuSO<sub>4</sub> ortamında hidrazini 50-800 µM aralığında döngüsel voltammetri metodu ile tayin etmişlerdir. Bu yöntem için LOD 3.3 µM olarak belirlenmiştir [54].

Y.Y. Tang ve arkadaşları Au/Cr/ITO elektrotta pH 8 PBS ortamında hidrazini 0.005–553 µM aralığında döngüsel voltammetri metodu ile tayin etmişlerdir. Bu yöntem için LOD 0.00496 µM olarak belirlenmiştir [55].

J. Panchompoo ve arkadaşları PdNP/carbon black NP-GCE pH 9.0 fosfat tampon ortamında hidrazini döngüsel voltammetri metodu ve amperometrik olarak tayin etmişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemlerde LOD değerini döngüsel voltammetri ile 8.80 µM, amperometri ile 13.40 µM bulmuşlardır [56].

Farid A. Harraz ve arkadaşları α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/çapraz bağlanmış polianilin-nanokompozit modifiye camı karbon elektrotta pH 7.4 fosfat tamponu ortamında hidrazini 0.2–40 µM aralığında amperometrik olarak tayin etmişlerdir [57]. Çeşitli elektrot malzemesi üzerinde hidrazine yönelik tayinler Tablo 2.3 de özetlenmiştir.

**Tablo 2.3.** Çeşitli elektrot yüzeylerinde hidrazin tayinlerinin karşılaştırılması

Elektrot	Yöntem	Ortam pH	Derişim aralığı	LOD	Kaynak
MBCPE/RGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs	DPV	pH 7.0	0.12–0.6 (µM)	0.018 (µmol)	[58]
SnO <sub>2</sub> -GG/ITO	CV	7.0, PBS	2–22 (mmol dm <sup>-3</sup> )	2.76(mmol dm <sup>-3</sup> )	[59]
Aunano/GPE	a)Amperometri b) SWV	pH 5.0 PBS	a)25- 1000.0 µM b)0.05- 1000.0 µM	a) 10.0 µM b) 0.1 µM	[60]
Aunano/ZnO-MWCNTs/GCE	Amperometri	pH 7.4 PBS	0.5 -1 800 µM,	0.15 µM	[61]
ZnO/MWCNTs/GCE	Amperometri	pH 7.4 PBS	0,6 -250 µM	0,18 µM	[62]

## 2.10. Tezin Amacı

Yakıt pillerinde kullanılabilecek yüksek katalitik etkinliğe sahip anot materyali hazırlamak, yüzey karakterizasyonunu yapmak ve elektrokimyasal uygulamasını gerçekleştirmektir. Bu amaçla vanadyum ve rutenyum metal oksit karışımları pulslu birikim kullanılarak CNT ve GCE elektrot yüzeylerinde elektrokimyasal olarak sentezlenmek ve bu yüzeye metal nanoparçacık modifiye etmektir. Bu yüzeylerin SEM-EDX, XRD ve EIS karakterizasyonlarını yaparak hidrazin yükseltgenme pik potansiyeli ve pik akımı üzerine etkilerini araştırmaktır.

Ayrıca toksik özellik gösteren hidrazinin duyarlı tayinleri için voltammetrik olarak seçimli ve duyarlı bir modifiye elektrot geliştirmek ve doğal örneklerle uygulamaktır.

### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar

Autolab PGSTAT101 voltammetri cihazı elektrokimyasal ölçümlerde kullanıldı. Kullanılan çalışma elektrodunun yüzeyini temizlemek ve parlaktmak için sulu  $Al_2O_3$  ve ultrasonik banyo kullanıldı. Üçlü elektrot; çalışma elektrodu olarak camımsı karbon elektrot (GCE), referans elektrot olarak Ag/AgCl(doy. KCl) elektrot ve yardımcı elektrot olarak Pt tel kullanıldı. pH metre (Orion), IR lamba (İnfrared General 150 Watt), ultrasonik banyo (Bandalin), ultra saf su cihazı (Millipore). Yüzey karakterizasyonu için SEM-EDX ve XRD cihazları kullanıldı.

Kimyasallar;

- MWCNT (%75 > saflık, 7-15nm, Sigma Aldrich)
- DMF
- $RuCl_3 \cdot x.H_2O$  (%40, MA:101.07 Sigma Aldrich)
- $NaVO_3$  (%96, MA:121.93)
- $H_3PO_4$  (%85-88, Sigma Aldrich)
- $HAuCl_4$
- $H_2PtCl_6$
- NaOH (Merck)
- $CH_3COOH$  (Merck)
- $H_2SO_4$
- HCl
- Girişim için kullanılan maddeler; KCl, Co, Ni, Cd, Fe, Pb, Zn, NaAc, Askorbik asit, Mn ve Cu

#### 3.2. Karbon Nanotüplerin Hazırlanması

MWCNT den belirli bir miktar tartıldı. 50 mL'lik behere konuldu üzeri saat camı ile kapatıldı. Isıtıcı üzerinde her seferinde 2 mL olmak üzere 6 defa der.  $HNO_3$  ile muamele edildi. Bu muameleler beherin içindeki MWCNT kurutulmadan yapıldı.

Son katım yapıldıktan sonra buharlaşan asitle beraber yaklaşık 0.5 mL kalan çözelti soğumaya bırakıldı. 0.5 mL lik çözeltiye 8 kez her defasında 5 mL ultra saf su eklenerek yıkama işlemi yapılarak ortamdaki  $\text{HNO}_3$  uzaklaştırıldı.  $60^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki etüvde yaklaşık 1 gün boyunca kurumaya bırakıldı. Kuruduktan sonra kalıntıdan 0.05 gram karbon nanotüp tartıldı üzerine 5 mL dimetil formamit (DMF) ilave edildi ve 2 saat boyunca ultrasonik banyoda tutulur. Her kullanımdan önce hazırlanan karbon nanotüp DMF çözeltisi 10 dakika ultrasonik banyoda tutuldu [63].

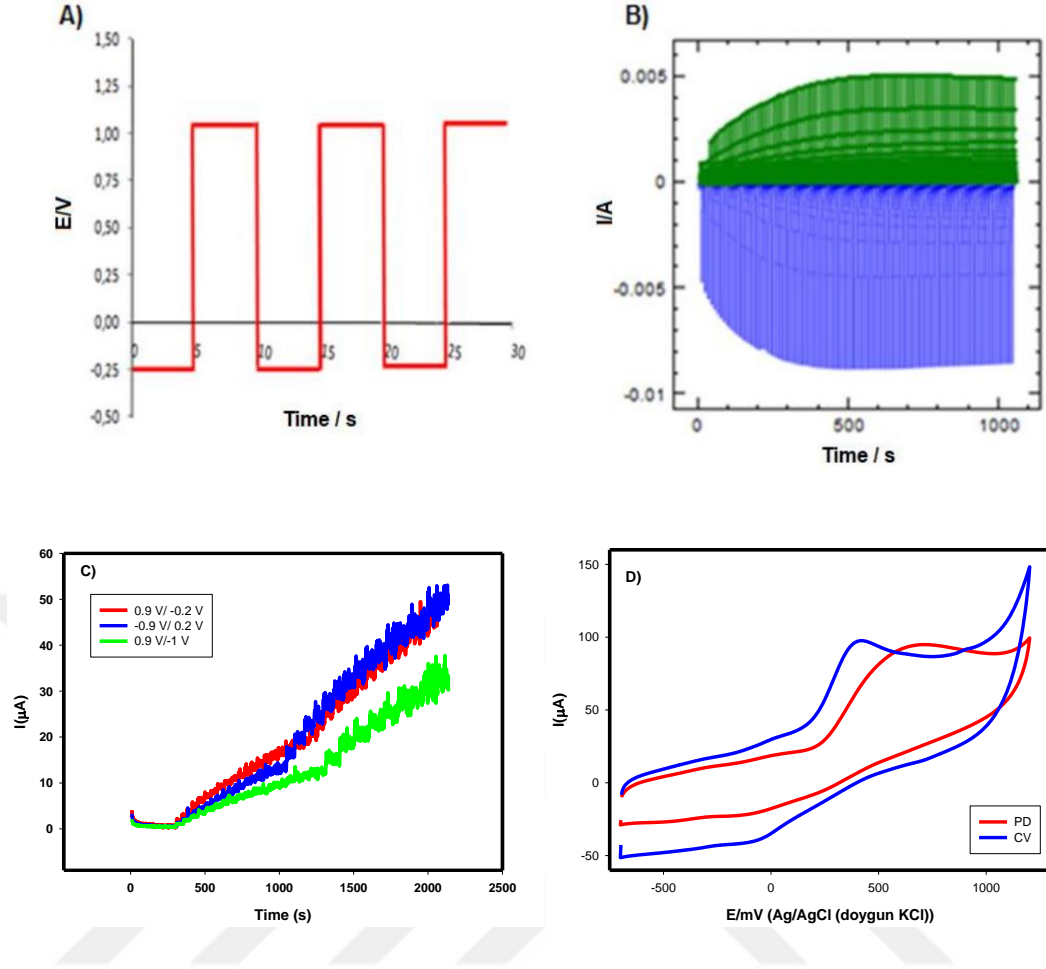
### **3.3. Yöntem**

#### **3.3.1. CNT/GC Elektrot Yüzeyinin Hazırlanması**

Çalışma elektrodu camımsı karbon elektrot (GCE) yüzeyi sulu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile temizlenip parlatıldı. Ultrasonik banyoda 5 dakika tutularak elektrot yüzeyindeki safsızlıklar uzaklaştırıldı. 0,1 M sülfürik asit çözeltisinde 10 dakika sabit 1,0 V potansiyelde GC elektrodu tutuldu. Böylece elektrokimyasal olarak elektrotun yüzeyi temizlenmiş oldu. Bu işlem her ölçümden önce tekrarlandı. GC elektrodu yüzeyine hazırlanan CNT çözeltisinden 10  $\mu\text{L}$  damlatılır ve IR lamba altında 15 dakika boyunca çözelti kurutulurak CNT/GC elektrotu hazırlandı.

#### **3.3.2. Metal oksitleri ( $\text{VO}_x\text{-RuO}_x$ ) biriktirme teknikleri**

Voltammetrik hücreye 10 mL 50 mM  $\text{NaVO}_3$  ve 4 mM  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (10 mM HCl içinde) eklenerek (-0.9V/0.2V), (0.9V/-0.2V) ve (0.9V/-1V) potansiyel aralıklarında 100 döngü pulslu birikim tekniğiyle Şekil 3.1.A-B'deki gibi elektrokimyasal yöntemle metal oksitler yüzeye kaplanarak ( $\text{VO}_x\text{-RuO}_x$ )/CNT/GC elektrodu hazırlandı. Şekil 3.1.C'deki gibi en iyi potansiyel aralığı (-0.9V/0.2V) seçildi. Şekil 3.1.D'de görüldüğü gibi pulslu birikim ile döngüsel voltammetri tekniği kıyaslandığında en iyi sonuç pulslu birikim tekniği seçildi.

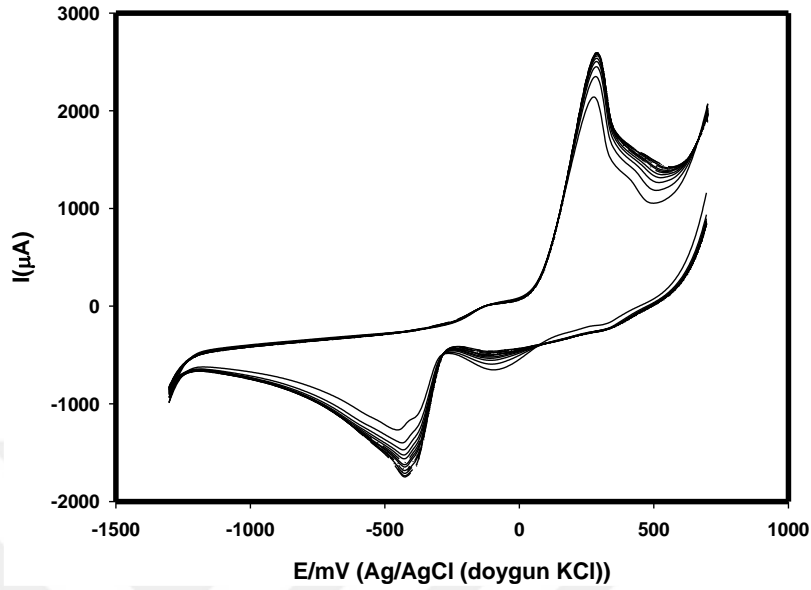


**Şekil 3.1.** CNT/GC elektrot yüzeyine (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>) çözeltisinin 100 döngü pulslu biriktirme tekniği ile VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE yüzeyinin hazırlanması **A)** zamanla puls potansiyel değişimi **B)** zamanla akım değişimi **C)** farklı potansiyel aralıklarında hazırlanan elektrotta hidrazinin kronoamperomogramları **D)** puls tekniği ile döngüsel voltammetri tekniğinin karşılaştırılması

### 3.3.3. Au Nanoparçacık Modifikasyonu

(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot yüzeyine 5mM HAuCl<sub>4</sub> çözeltisi -1.3V ile +0.7V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında döngüsel voltammetri ile kaplandı. AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrodu hazırlandı. Ultra saf su ile elektrot yüzeyi yavaşça yıkandı. Daha sonra başka bir voltammetrik hücreye 10 mL pH 10 fosfat tamponu eklendi. Çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için tampon çözeltisinden 5 dakika N<sub>2</sub> gazı geçirilir ve hazırlanan çalışma elektrodu (AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE) çözeltiye daldırıldı.

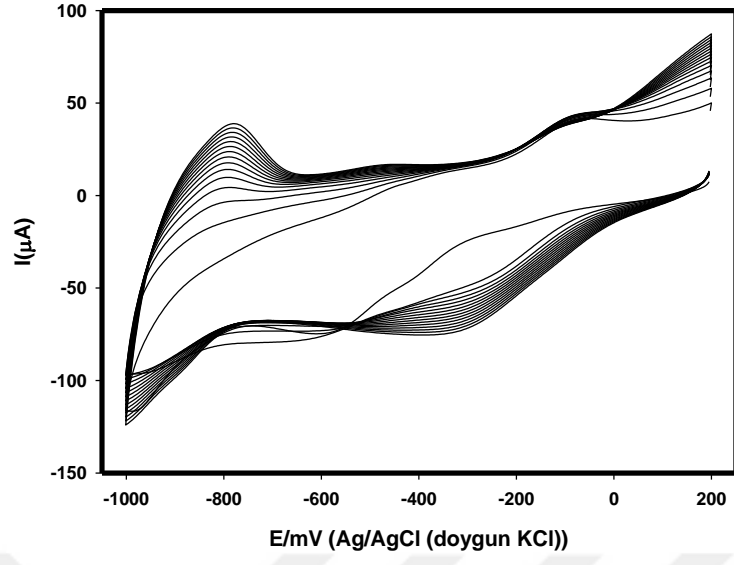
50 mV/s tarama hızında -700 mV ile +1200 mV potansiyel aralıklarında CV tekniği ile hidrazinin elektrokimyasal davranışı incelendi.



**Şekil 3.2.** 5mM HAuCl<sub>4</sub> çözeltisinin (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot yüzeyine 15 döngü CV tekniği ile kaplanması

### 3.3.4. Pt Nanoparçacık Modifikasyonu

(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot yüzeyine 1mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> çözeltisi +0.2V ile -1V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında döngüsel voltametri ile kaplandı. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrodu hazırlandı. Ultra saf su ile elektrot yüzeyi yavaşça yıkandı. Daha sonra başka bir voltammetrik hücreye 10 mL pH 10 fosfat tamponu eklendi. Çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için tampon çözeltisinden 5 dakika N<sub>2</sub> gazı geçirilir ve hazırlanan çalışma elektrodu (PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE) çözeltiye daldırılır. 50 mV/s tarama hızında -0.85V ile +0.2V potansiyel aralıklarında CV tekniği ile hidrazinin elektrokimyasal davranışı incelendi.



Şekil 3.3. 1mM  $H_2PtCl_6$  çözeltisinin  $(VO_x-RuO_x)/CNT/GC$  elektrot yüzeyine 15 döngü CV tekniği ile kaplanması



#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Elektrokimyasal olarak hidrazinin yükseltgenmesi üç aşamalı olarak çalışılmıştır. Bunlar;

- 1) GCE yüzeyine CNT kaplanarak hidrazinin yükseltgenme davranışı incelenmiştir.
- 2) CNT/GCE yüzeyine VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub> (mix karışımı) metal oksitleri modifiye edilerek bunların derişimleri çalışılarak optimum derişimde hidrazinin yükseltgenme davranışı incelenmiştir.
- 3) VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE yüzeyine metal nanoparçacıklar modifiye edilerek hidrazinin yükseltgenme davranışı incelenmiştir.

Hidrazinin ;

- yalın GCE,
- CNT/GCE
- VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE
- AuNPs /VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE
- PtNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE'da

pik akımı ve yükseltgenme pik potansiyeli incelenerek potansiyelde ki kayma ve pik akımında ki artışlar karşılaştırıldı.

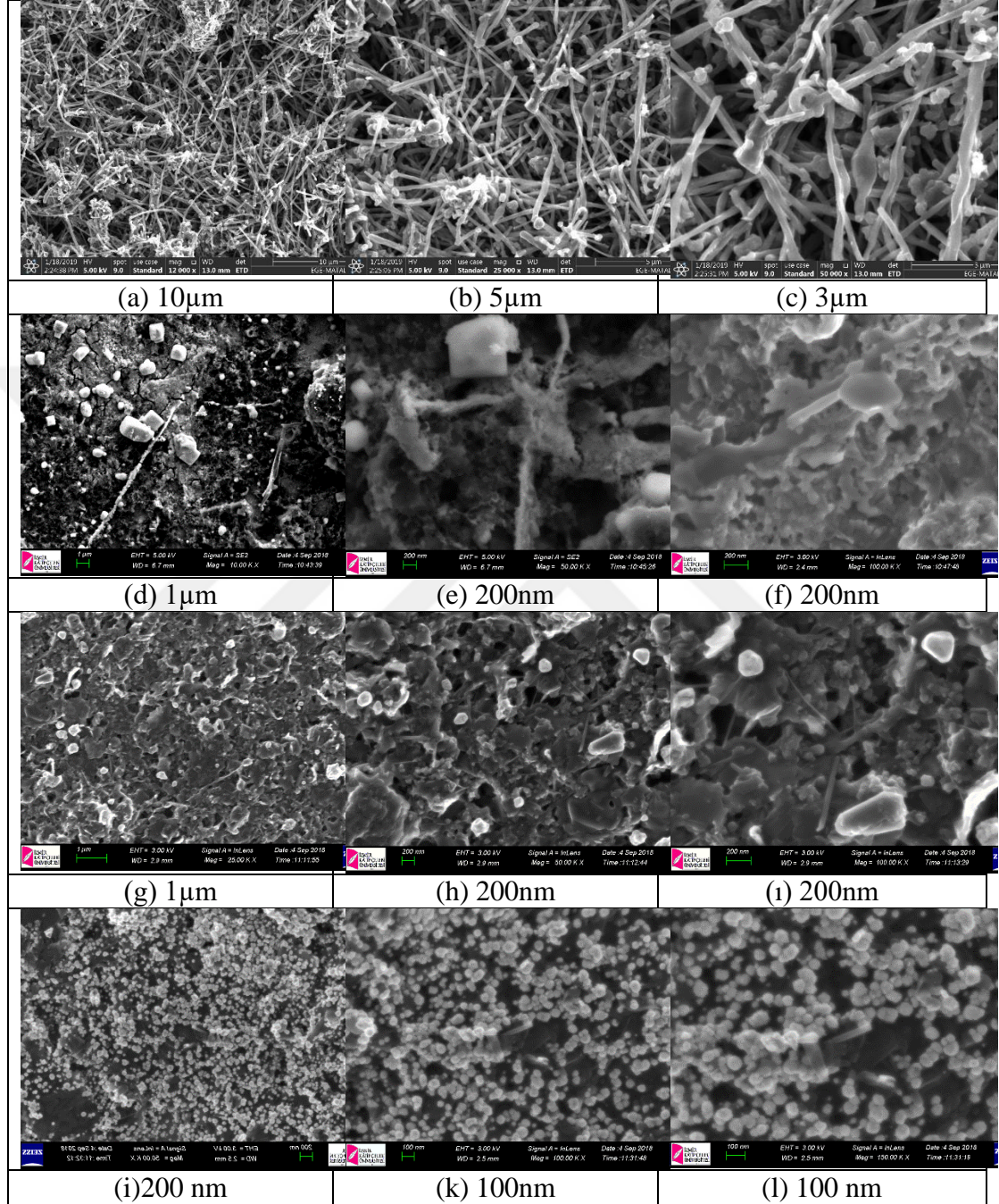
Bu tezde çeşitli parametrelerin hidrazinin elektrokimyasal yükseltgenmesine olan etkileri incelendi. Bu parametreler;

- Fosfat tampon çözeltisi pH'ı,
- VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub> metal oksitlerin derişim oranları
- Au ve Pt çözelti derişimleri
- AuNPs ve PtNPs döngü sayısı
- Tarama hızı
- Hidrazin derişimi
- Amperometrik Ölçümler
- Kararlılık
- Girişim çalışması

gibi parametrelerde optimum koşullar belirlenerek çalışılmıştır.

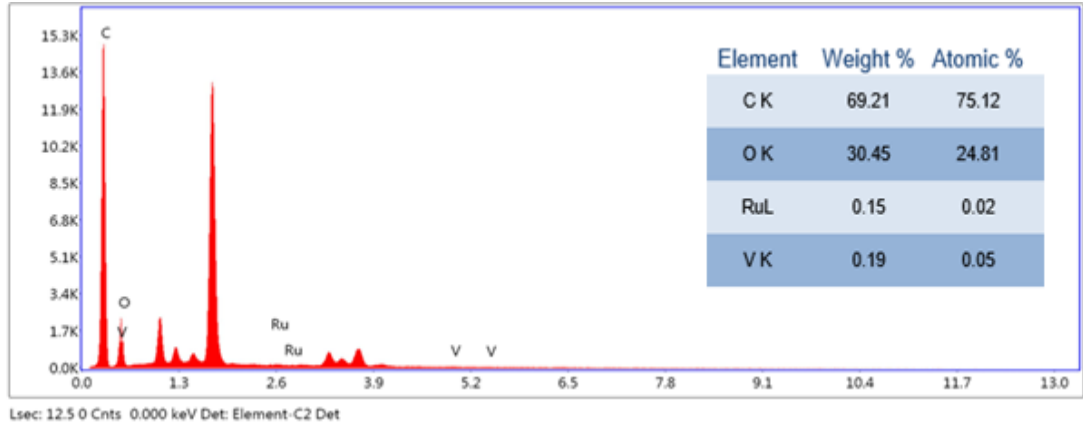
## 4.1. Modifiye Elektrotların Yüzey Karakterizasyonları

### 4.1.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Görüntüleri

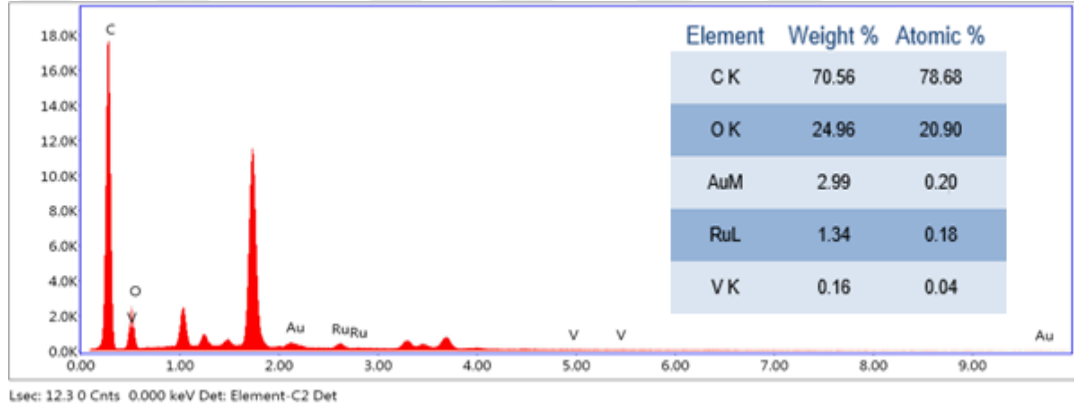


**Şekil 4.1.** Elektrot yüzeyinde farklı büyüme oranlarındaki SEM görüntüleri; CNT/ITO (a-c) VOx-RuOx/CNT/ITO(d-f), AuNPs/VOx-RuOx/CNT/ITO(g-i), PtNPs/VOx-RuOx/CNT/ITO(i-l)

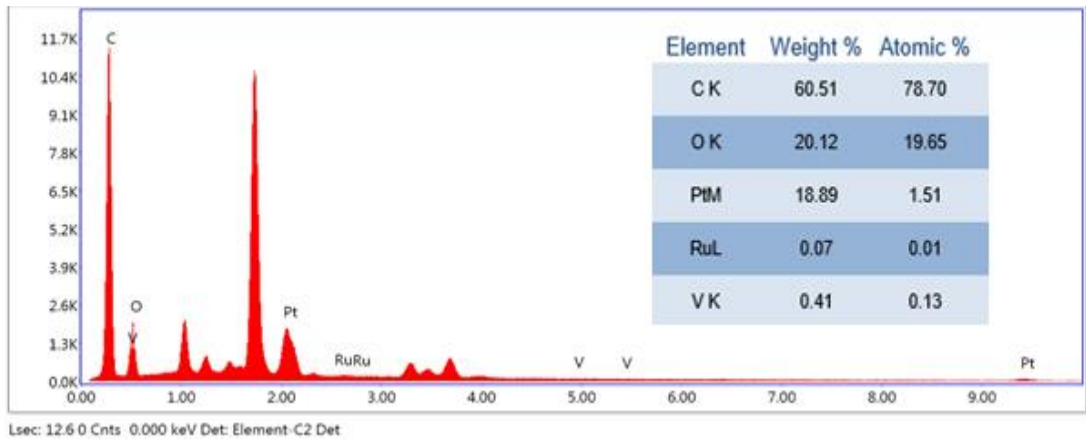
#### 4.1.2. EDX (Enerji yayımlı X-Işını Analizi)



Şekil 4.2. VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/ITO elektrodun EDX spektrumu

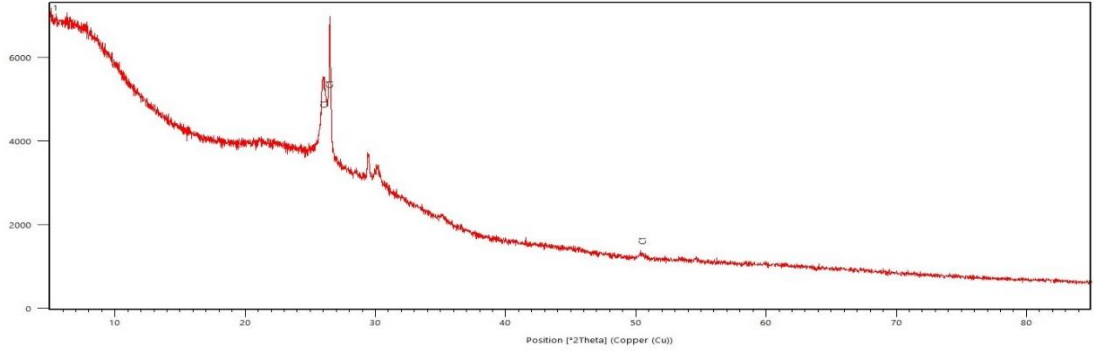


Şekil 4.3. AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub> /CNT/ITO elektrodun EDX spektrumu

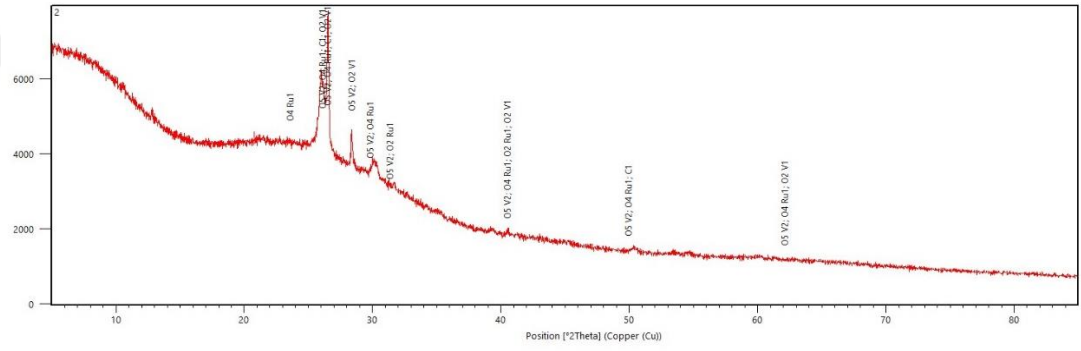


Şekil 4.4. PtNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/ITO elektrodun EDX spektrumu

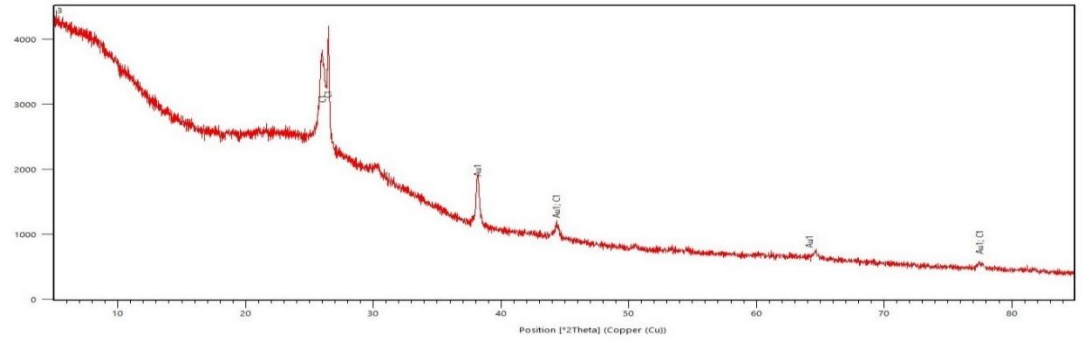
### 4.1.3. XRD (X-Işını Kırınımı Difraktometresi)



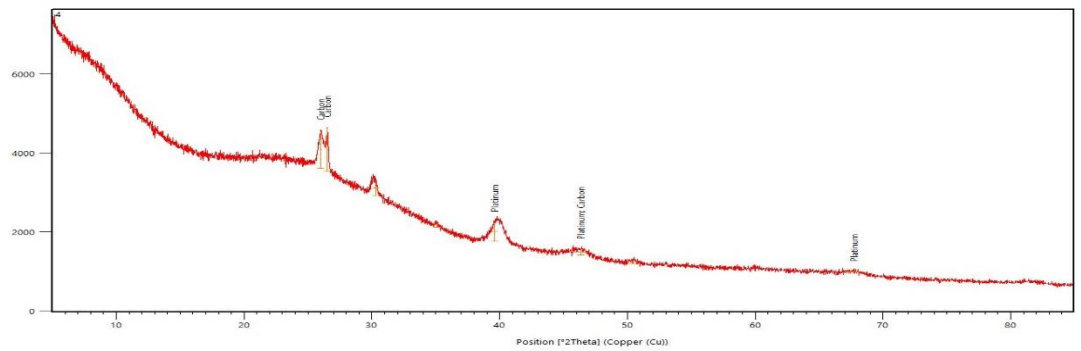
Şekil 4.5. CNT/ITO elektrodun XRD patterni



Şekil 4.6. VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/ITO elektrodun XRD patterni

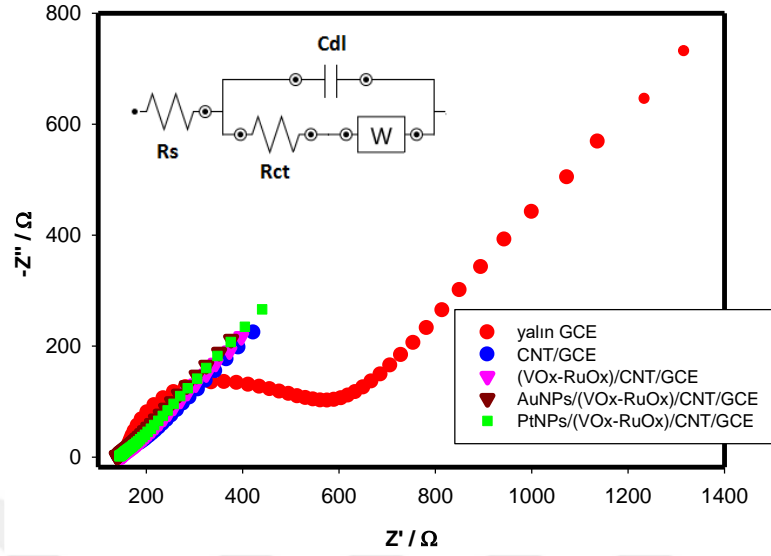


Şekil 4.7. AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub> /CNT/ITO elektrodun XRD patterni



Şekil 4.8. PtNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/ITO elektrodun XRD patterni

#### 4.1.4 EIS (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi)



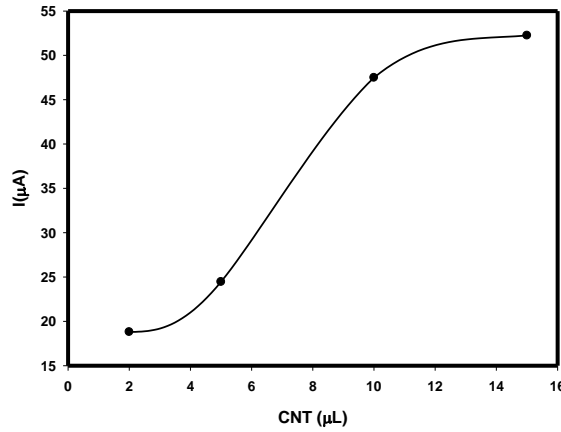
Şekil 4.9. Farklı modifiye elektrot yüzeyleri için Nyquistik eğriler

Tablo 4.1. Farklı modifiye elektrot yüzeylerinden elde edilen direnç değerleri

Elektrot	Rct (ohm)
Yalın GCE	328
CNT/GCE	30.4
(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GCE	17.6
AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GCE	14.5
PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GCE	15.4

#### 4.2. CNT miktarının optimizasyonu

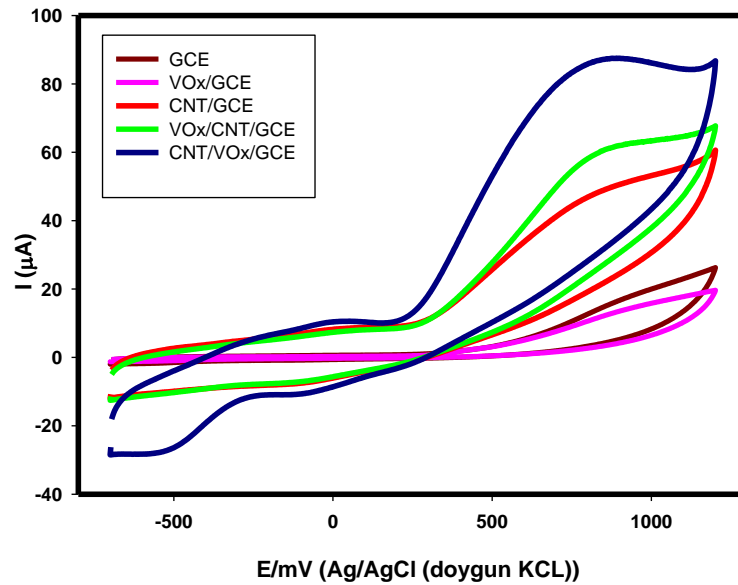
Yalın GCE sulu alümina ile parlatıldıktan sonra 0,1 M NaVO<sub>3</sub> çözeltisine daldırılarak pulslu biriktirme yöntemiyle kaplandı. Bu elektrot yüzeyine farklı hacimlerde (2, 5, 10, 15 µL) CNT damlatılarak IR ışık altında kurutuldu. Voltammetrik hücreye 10 mL pH 7 Fosfat tamponu ilave edildi. Üçlü elektrot sistemi oluşturularak zemin voltammogramı kaydedildi. Daha sonra bu ortama 1 mM hidrazin ilave edip voltammogramı kaydedildi. Şekil.4.10'da görüldüğü gibi 10 µL CNT de akım maksimum oldu. Bu nedenle optimum CNT damlatma hacmi 10 µL olarak seçildi.



Şekil 4.10. CNT/VOx/GC elektrot için farklı CNT miktarlarının pik akımına etkisi

### 4.3. Modifiye Elektrotların Karşılaştırılması

Yalnız GCE, CNT/GCE, VOx/GCE, VOx/CNT/GCE, CNT/VOx/GCE yüzeyleri hazırlandı. Voltammetrik hücreye 10 mL pH 7 Fosfat tamponu ilave edildi. Daha sonra bu ortama 1 mM hidrazin ilave edilip farklı modifiye yüzeylerdeki voltammogramı kaydedildi. Şekil.4.11'da görüldüğü gibi GCE de hidrazinin yükseltgenme pik potansiyeli 923.5 mV iken CNT/VOx/GCE de ise bu potansiyel negatif yöne kayarak 845 mV da elde edildi. Hidrazinin akımı GCE elektroda göre 4 kat arttığı görülmektedir. En yüksek akım CNT/VOx/GCE de elde edildi (Tablo 4.2).



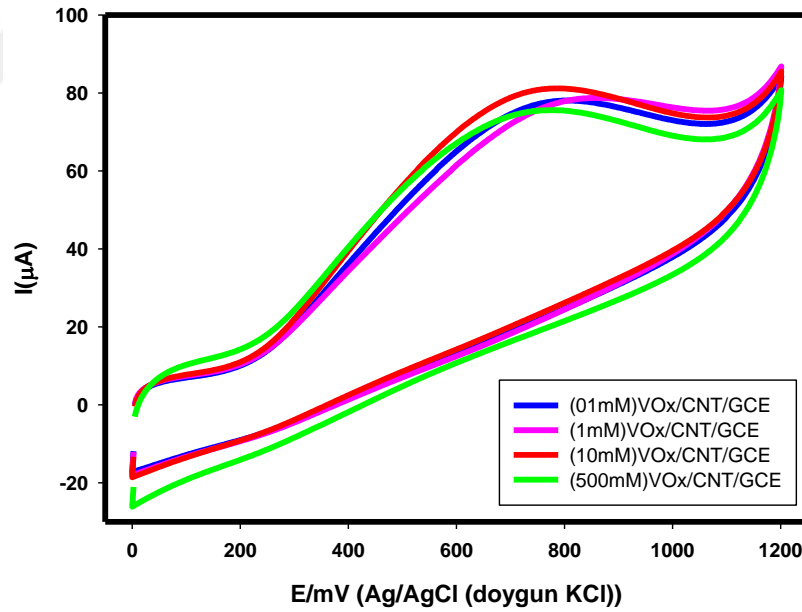
Şekil 4.11. Yalnız GCE ve modifiye elektrotların pH 7 Fosfat tamponunda 1 mM hidrazinin döngüsel voltammogramı.

**Tablo 4.2.** Yalın GCE ve modifiye elektrotların potansiyel ve akım değerleri.

Elektrot	E (mV)	I ( $\mu$ A)
GCE	923.5	19.8
CNT/GCE	906.3	38.6
VO <sub>x</sub> /GCE	1040.6	15.9
VO <sub>x</sub> /CNT/GCE	996.7	51.7
CNT/VO <sub>x</sub> /GCE	845.3	79.2

#### 4.4. Vanadyum Derişimi Optimizasyonu

CNT/GC elektrodun yüzeyi farklı vanadyum derişimleri ile kaplanarak hazırlandı. Voltammetrik hücre içerisine 10 mL pH 7 Fosfat tamponu ilave edildi. Sonrasında bu ortama 1 mM hidrazin ilave edip modifiye yüzeylerdeki voltammogramlar kaydedildi. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi en iyi akım 10 mM NaVO<sub>3</sub> den hazırlanan VO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrotta elde edildi (Tablo 4.3).



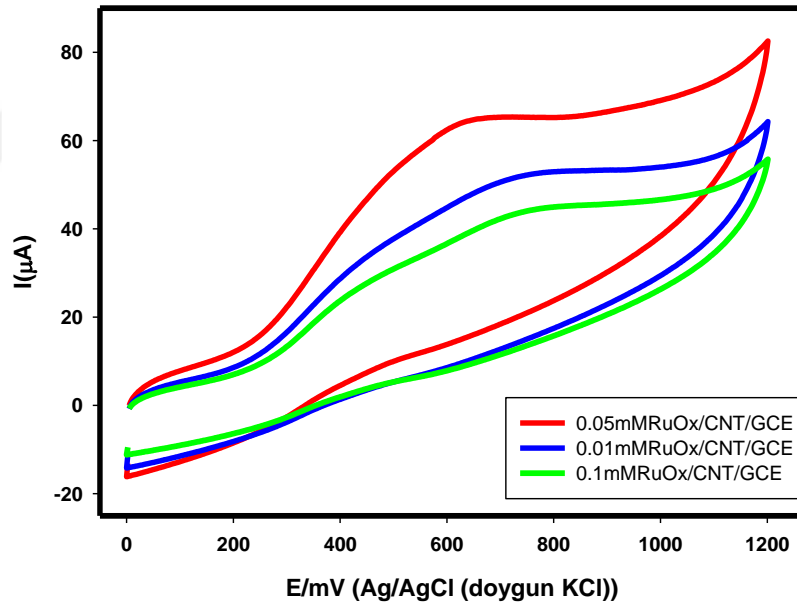
**Şekil 4.12.** Farklı NaVO<sub>3</sub> derişimde hazırlanan VO<sub>x</sub>/CNT/GC eletrotta pH 7 Fosfat tamponunda 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı.

**Tablo 4.3.** Farklı NaVO<sub>3</sub> derişimlerinde hazırlanan VO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrodun pH 7 Fosfat tamponunda 1mM hidrazin için potansiyel ve akım değerleri.

Elektrot	E (mV)	I (µA)
0.1 mM NaVO <sub>3</sub>	747.1	54.6
1.0 mM NaVO <sub>3</sub>	800.8	53.9
10 mM NaVO <sub>3</sub>	742.2	58.6
500 mM NaVO <sub>3</sub>	710.4	41.6

#### 4.5. Rutenyum Derişimi Optimizasyonu

CNT/GC elektrodun yüzeyi farklı RuO<sub>x</sub> derişimleri ile kaplanarak hazırlandı. Voltammetrik hücre içerisine 10 mL pH 7 Fosfat tamponu ilave edildi. Sonrasında bu ortama 1 mM hidrazin ilave edip modifiye yüzeylerdeki voltammogramlar kaydedildi. Şekil 4.13’de görüldüğü gibi en iyi akım 0.05 mM RuCl<sub>3</sub> den elde edilen RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrotta elde edildi (Tablo 4.4).



**Şekil 4.13.** Farklı RuCl<sub>3</sub> derişiminden hazırlanan RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrotta pH 7 Fosfat tamponunda 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı.

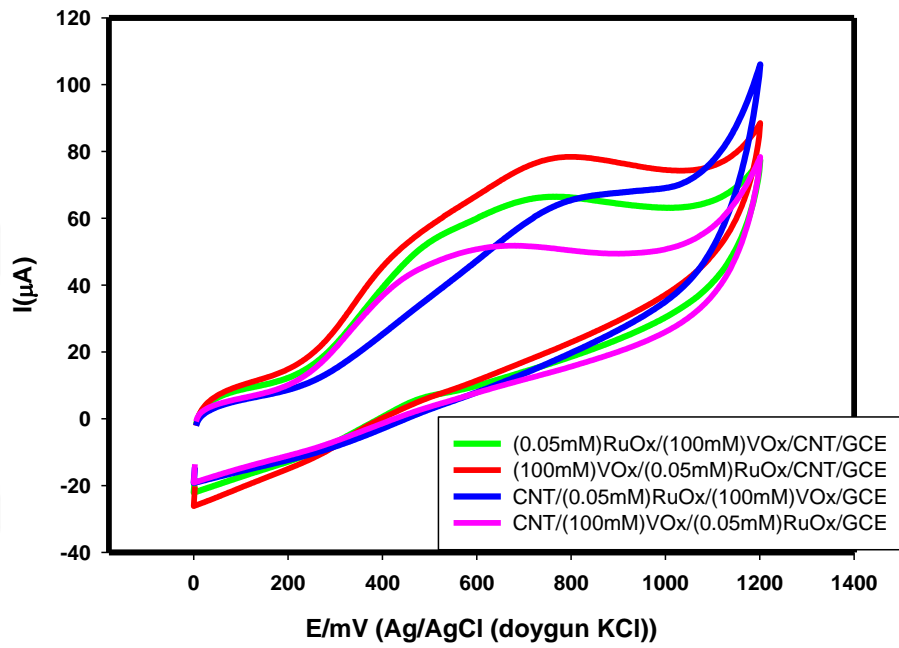
**Tablo 4.4.** Farklı RuCl<sub>3</sub> derişiminden hazırlanan RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrodun pH 7 Fosfat tamponunda 1mM hidrazin için potansiyel ve akım değerleri

Elektrot	E (mV)	I (µA)
0.05 mM RuCl <sub>3</sub>	627.4	35.5
0.01 mM RuCl <sub>3</sub>	742.2	30.0
0.1 mM RuCl <sub>3</sub>	739.7	20.3



#### 4.6. Metal Oksit ve CNT Kaplama Sırası

Yalın GC elektrot yüzeyine CNT ve metal oksitler farklı sıralama ile ayrı ayrı kaplanarak modifiye elektrotlar hazırlandı. Voltammetrik hücre içerisine 10 mL pH 7 Fosfat tamponu ilave edildi. Daha sonra bu ortama 1 mM hidrazin ilave edip modifiye yüzeylerdeki voltammogramlar kaydedildi. Şekil 4.14'de görüldüğü gibi (100mM)VOx/(0.05mM) RuOx/CNT/GCE de en iyi pik akımı elde edildi (Tablo 4.5).



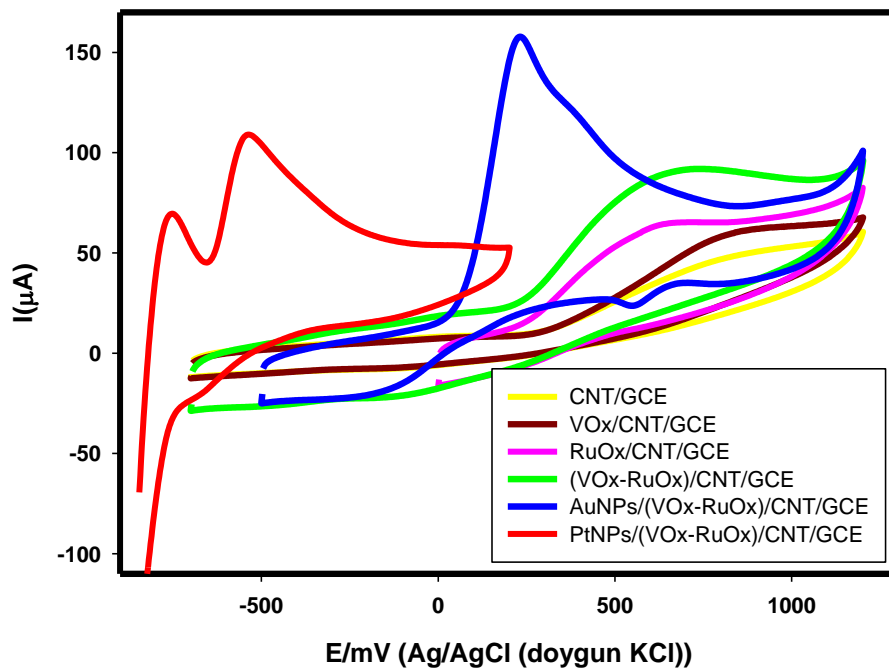
Şekil 4.14. Farklı sırada kaplanan RuOx ve VOx elektrotların pH 7 Fosfat tamponunda 1mM hidrazin için döngüsel voltammogramları

Tablo 4.5. Farklı sırada kaplanan RuOx ve VOx elektrotların pH 7 Fosfat tamponunda 1mM hidrazin için potansiyel ve akım değerleri

Elektrot	E (mV)	I (µA)
(0.05mM) RuOx/(100mM)VOx/CNT/GCE	690.9	37.1
(100mM)VOx/(0.05mM)RuOx/CNT/GCE	739.7	43.3
CNT/(0.05mM)RuOx/(100mM)VOx/GCE	788.6	36.5
CNT/(100mM)VOx/(0.05mM)RuOx/GCE	595.7	29.6

#### 4.7. Modifiye Elektrotlarda Hidrazinin Elektrokimyasal Davranışı

CNT/GCE, VO<sub>x</sub>/CNT/GCE, RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE, (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE, AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE ve PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE için 1 mM hidrazin için elde edilen döngüsel voltammogramlar verilmiştir. Au ve Pt nanoparçacıklar ile modifiye edilen elektrotlarda hidrazinin yükseltgenmesine ilişkin en iyi pik akımı AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta, en negatif pik potansiyelide PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta olduğu görülmektedir (Tablo 4.6).



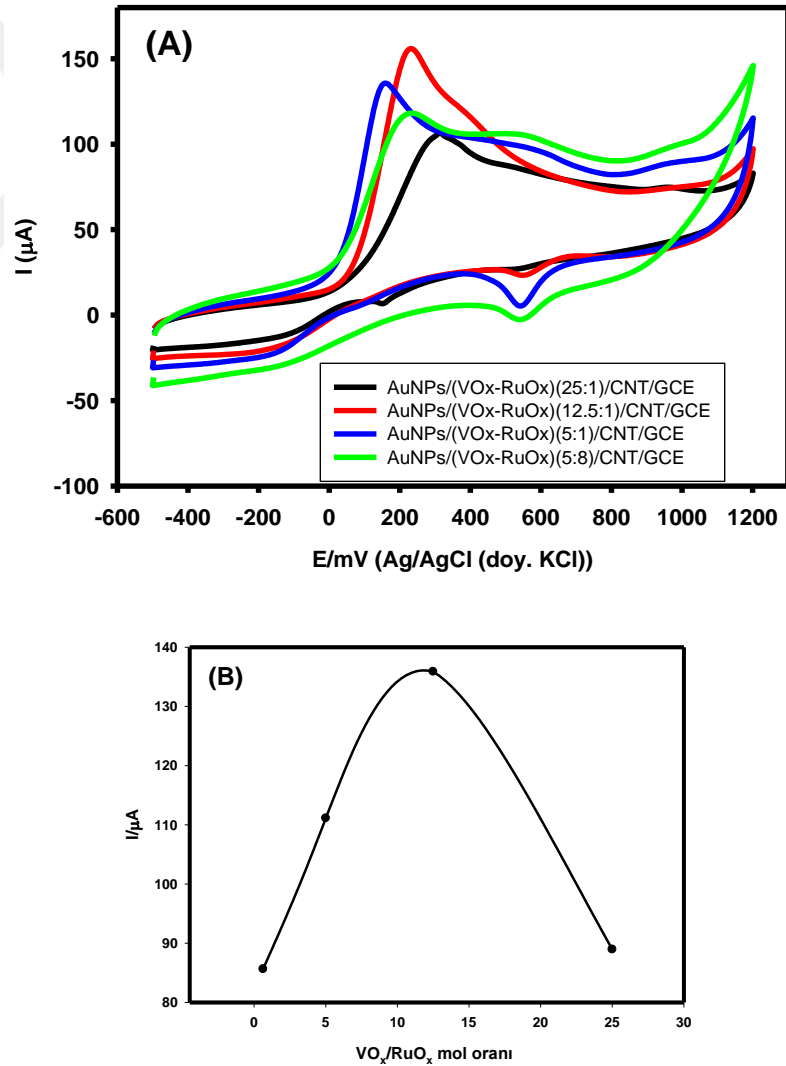
Şekil 4.15. Modifiye elektrotlarda 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı

Tablo 4.6. Modifiye elektrotlarda 1mM hidrazinin potansiyel ve akım değerleri

Elektrot	E (mV)	I (μA)
CNT/GCE	906.3	38.6
VO <sub>x</sub> /CNT/GCE	996.7	51.7
RuO <sub>x</sub> /CNT/GCE	627.4	35.5
(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GCE	432.7	53.9
AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GCE	232.4	135.9
PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/CNT/GCE	-537.6	60.3

#### 4.8. Metal Oksitlerin (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>) Derişim Oranlarının Optimizasyonu

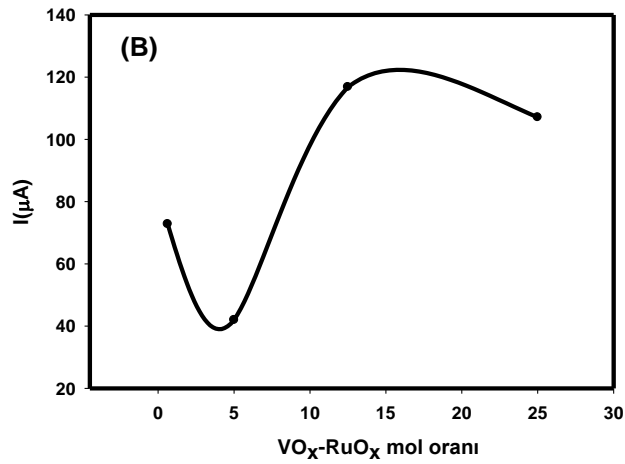
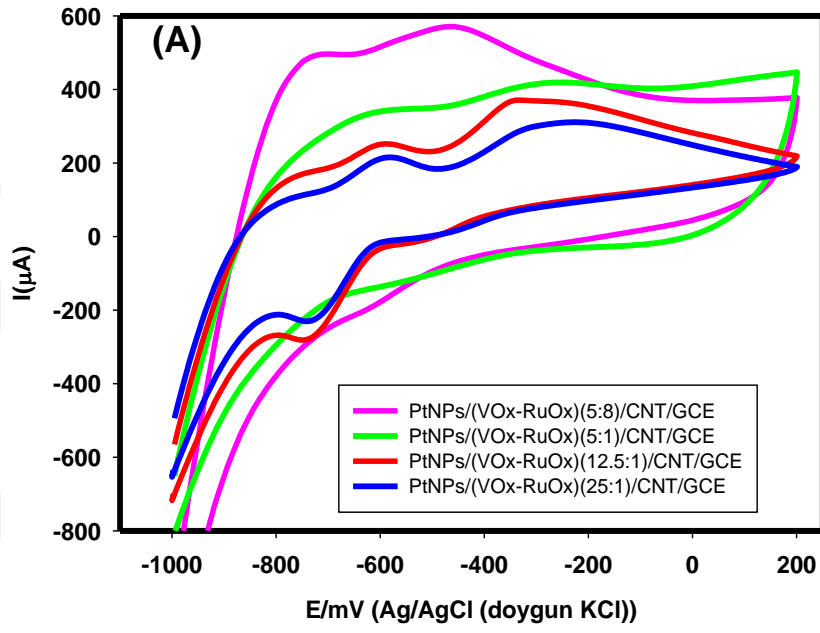
Farklı mol oranlarında metal oksitlerden (NaVO<sub>3</sub>- RuCl<sub>3</sub>) karışım çözeltileri (10mM HCl içinde) hazırlandı. CNT/GC elektrot yüzeyine pulslu birikim tekniğiyle elektrokimyasal yöntemle metal oksitler yüzeyde biriktirildi. Daha sonra metal nanoparçacıklar döngüsel voltammetri ile yüzeye kaplandı. Voltammetrik hücre içerisine 10 mL pH 7 fosfat tamponu ilave edildi. Sonrasında bu ortamda hidrazinin modifiye yüzeylerdeki voltammogramları kaydedildi. Hidrazinin yükseltgenmesine ilişkin en iyi pik akımını veren AuNPs/(50mMVO<sub>x</sub>-4mMRuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE ve PtNPs/(50mMVO<sub>x</sub>-4mMRuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrottur. Optimum (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>) derişim oranı (12.5:1) mM seçilmiştir (Tablo 4.7 ve Tablo 4.8).



Şekil 4.16. AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot için farklı (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>) mol oranlarının A) 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı, B) pik akımına etkisi

**Tablo 4.7.** AuNPs/(VO<sub>x</sub>- RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot için farklı (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>) mol oranlarında potansiyel ve akım değerleri

Elektrot	E(mV)	I(μA)
AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )(5:8)/CNT/GCE	227.5	85.6
AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )(5:1)/CNT/GCE	159.1	111.1
AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )(12.5:1)/CNT/GCE	232.4	135.9
AuNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )(25:1)/CNT/GCE	315.4	89.0



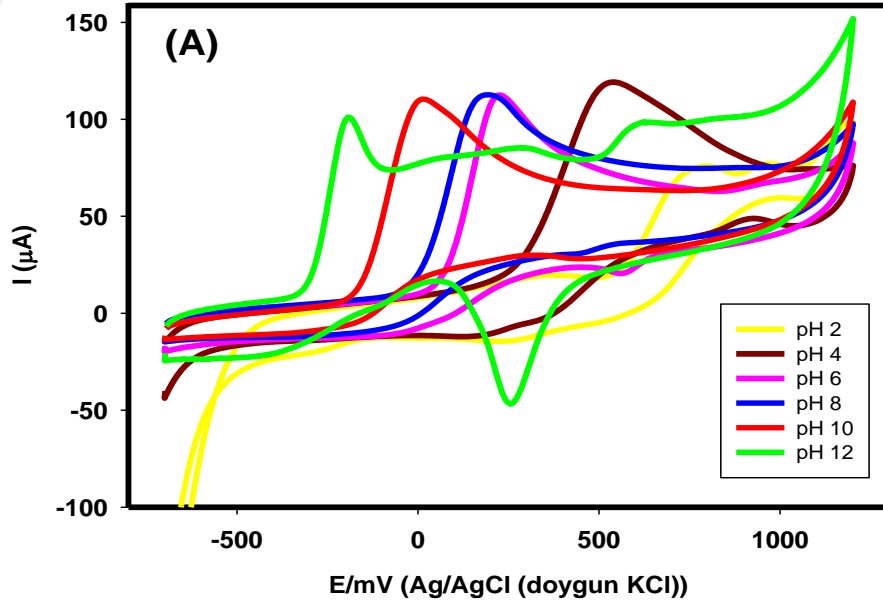
**Şekil 4.17.** PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot için farklı (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>) mol oranlarının A) 3mM hidrazinin döngüsel voltammogramı, B) pik akımına etkisi

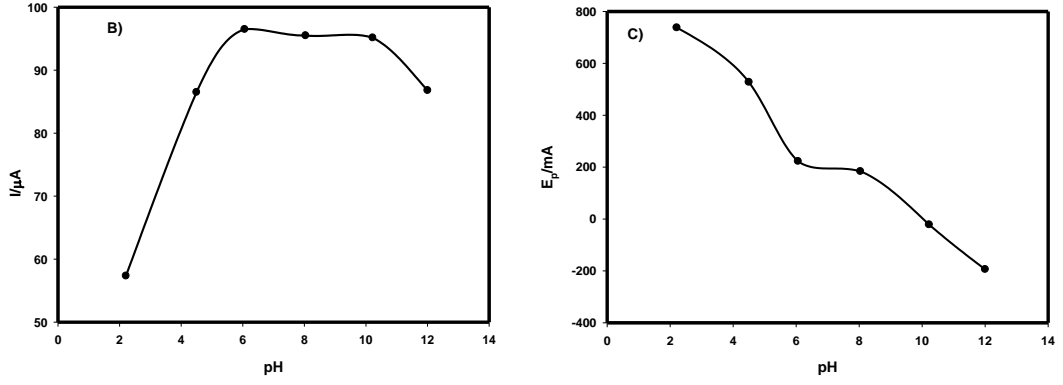
**Tablo 4.8.** PtNPs/(VO<sub>x</sub>- RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot için farklı (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>) mol oranlarında potansiyel ve akım değerleri

Elektrot	E(mV)	I(μA)
PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )(5:8)/CNT/GCE	-475	72.8
PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )(5:1)/CNT/GCE	-292	42.0
PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )(12.5:1)/CNT/GCE	-340	116.8
PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )(25:1)/CNT/GCE	-262	107.1

#### 4.9. pH Optimizasyonu

0.1 M pH (2-12) fosfat tamponları voltammetrik hücreye alındı. Bu ortama 1 mM hidrazin ilave edildi ve ayrı bir hücrede oluşturulan modifiye elektrotlar AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE (Şekil 4.18) ve PtNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE (Şekil 4.19) çözelti ortamına daldırılarak döngüsel voltammogramlar alındı. Çalışma sonucunda hidrazinin yükseltgenme pik akımını en yüksek veren ve potansiyel değerini negatif yöne doğru daha fazla kaydıran pH ortamı seçildi. Optimum pH 10 seçildi (Tablo 4.9) ve (Tablo 4.10).

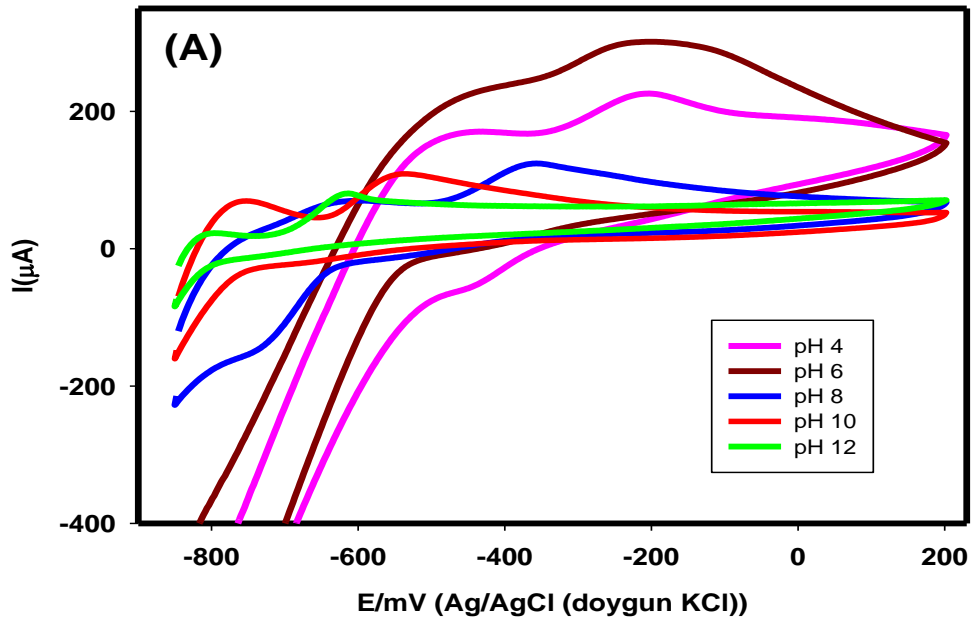


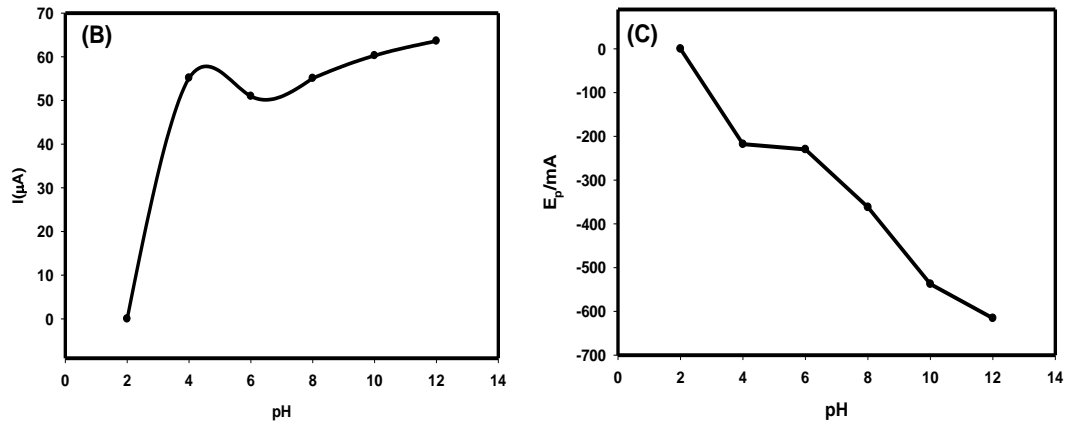


**Şekil 4.18.** AuNPs/(VO<sub>x</sub>- RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrodun 1 mM hidrazinin farklı pH değerlerinde A) 1 mM hidrazinin döngüsel voltammogramı, B) pik akımına etkisi, C) pik potansiyeline etkisi

**Tablo 4.9.** AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot için 1 mM hidrazinin farklı pH değerlerinde potansiyel ve akım değerleri

pH	E(mV)	I(µA)
2	737.9	57.3
4	527.9	86.5
6	222.7	96.5
8	188.6	99.1
10	-21.4	95.1
12	-194	86.8





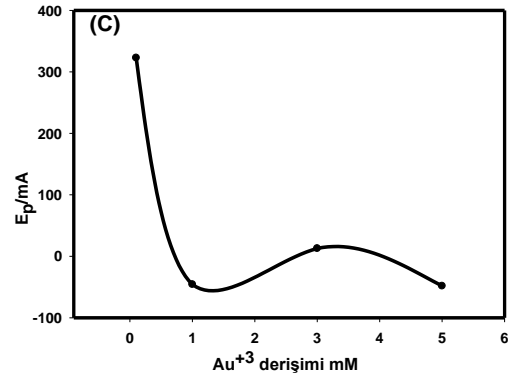
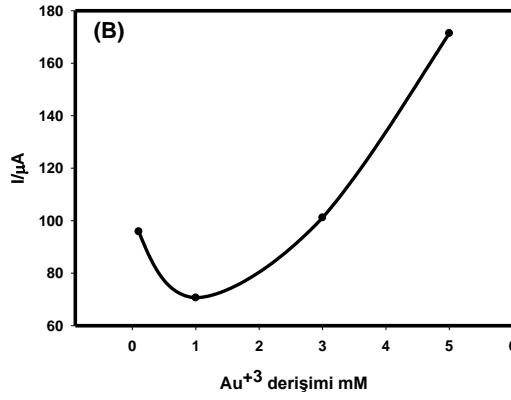
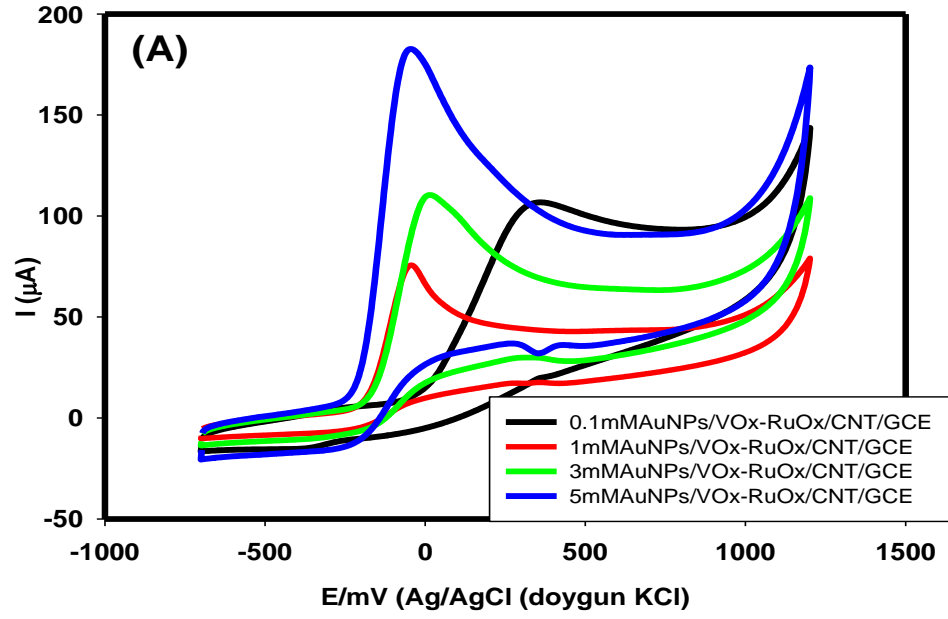
**Şekil 4.19.** PtNPs/(VO<sub>x</sub>- RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrodun 1 mM hidrazinin farklı pH değerlerinde A) 1 mM hidrazinin döngüsel voltammogramı, B) pik akımına etkisi, C) pik potansiyeline etkisi

**Tablo 4.10.** PtNPs/(VO<sub>x</sub>- RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot için 1 mM hidrazinin farklı pH değerlerinde potansiyel ve akım değerleri

pH	E(mV)	I( $\mu A$ )
2	-	0
4	-208.0	45.8
6	-210.4	46.7
8	-361.8	55.0
10	-537.6	63.0
12	-615.7	48.3

#### 4.10. Au<sup>3+</sup> Çözelti Derişiminin Optimizasyonu

HAuCl<sub>4</sub> çözeltisinden farklı derişimlerde (0.1, 1, 3, 5 mM) hazırlandı. (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot yüzeyine döngüsel voltametri ile kaplandı. AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot yüzeyi oluştu. pH 10 fosfat tamponunda 1mM hidrazinin yükseltgenmesine ilişkin voltammogramlar kaydedildi (Şekil.4.20). Sonuç olarak hidrazinin yükseltgenme pik akımını en yüksek veren ve potansiyeli negatif yöne daha fazla kaydıran optimum Au<sup>3+</sup> çözelti derişimi 5mM tespit edildi (Tablo 4.11).



**Şekil 4.20.** AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot için farklı Au<sup>3+</sup> derişimlerinin A) 1mM hidrazinin döngüsel voltamogramı B) pik akımına C) pik potansiyeline etkisi

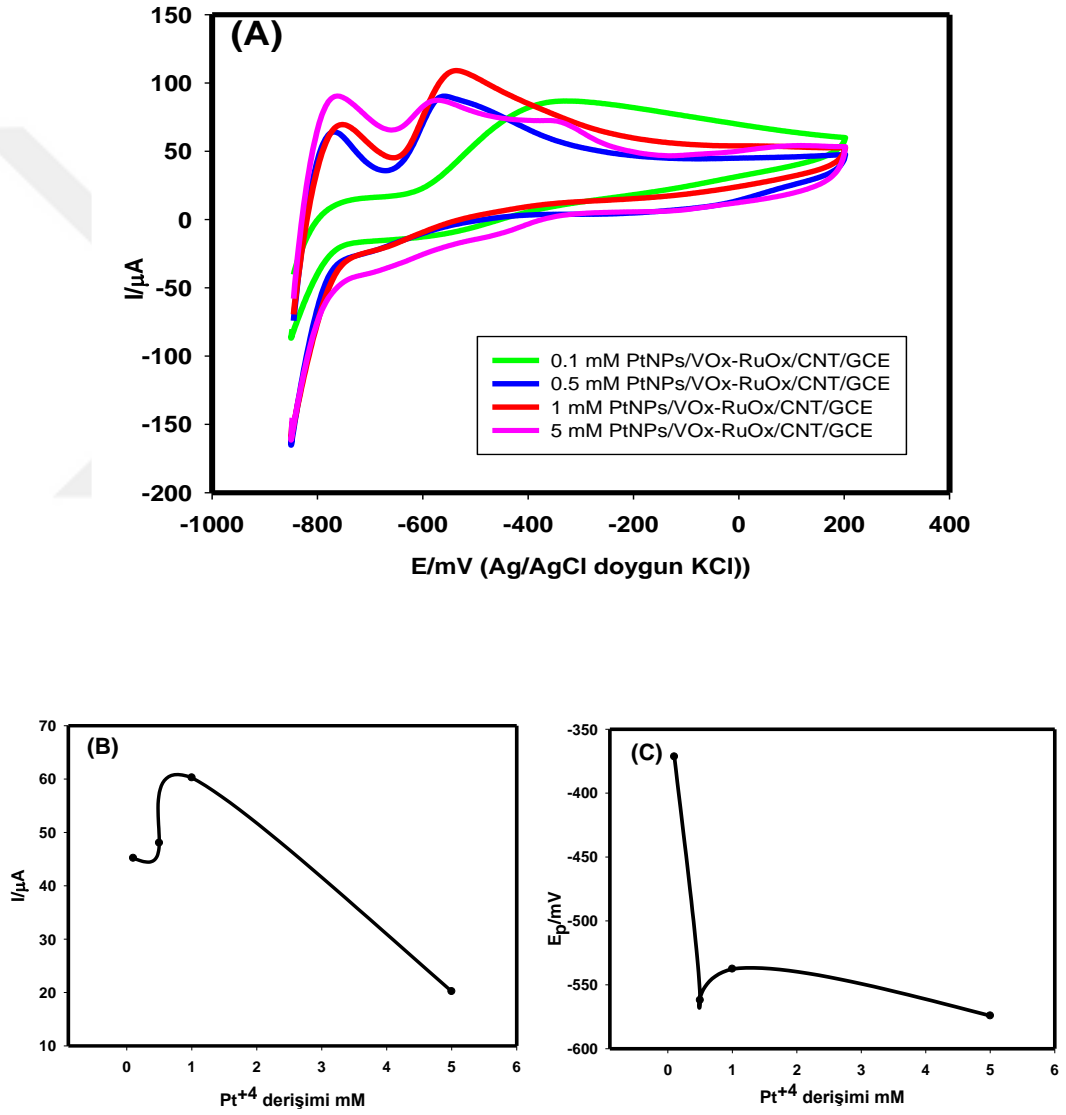
**Tablo 4.11.** AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC eletrot için farklı Au<sup>3+</sup> derişimlerin 1 mM hidrazinin potansiyel ve akım değerleri

Au Derişimi (mM)	E (mV)	I (μA)
0.1	322.9	95.9
1	-45.8	70.6
3	12.8	101.1
5	-48.2	171.4



#### 4.11. Pt<sup>4+</sup> Çözelti Derişiminin Optimizasyonu

H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> çözeltisinden farklı derişimlerde (0.1, 0.5, 1, 5 mM) hazırlandı. (VOx-RuOx)/CNT/GC elektrot yüzeyine döngüsel voltammetri ile kaplandı. PtNPs/(VOx-RuOx)/CNT/GC elektrot yüzeyi oluştu. pH 10 Fosfat tamponunda 1mM hidrazinin yükseltgenmesine ilişkin voltammogramlar kaydedildi (Şekil.4.21). Sonuç olarak hidrazinin yükseltgenme pik akımını en yüksek veren ve potansiyeli negatif yöne daha fazla kaydıran optimum Pt<sup>4+</sup> çözelti derişimi 1mM tespit edildi (Tablo 4.12).



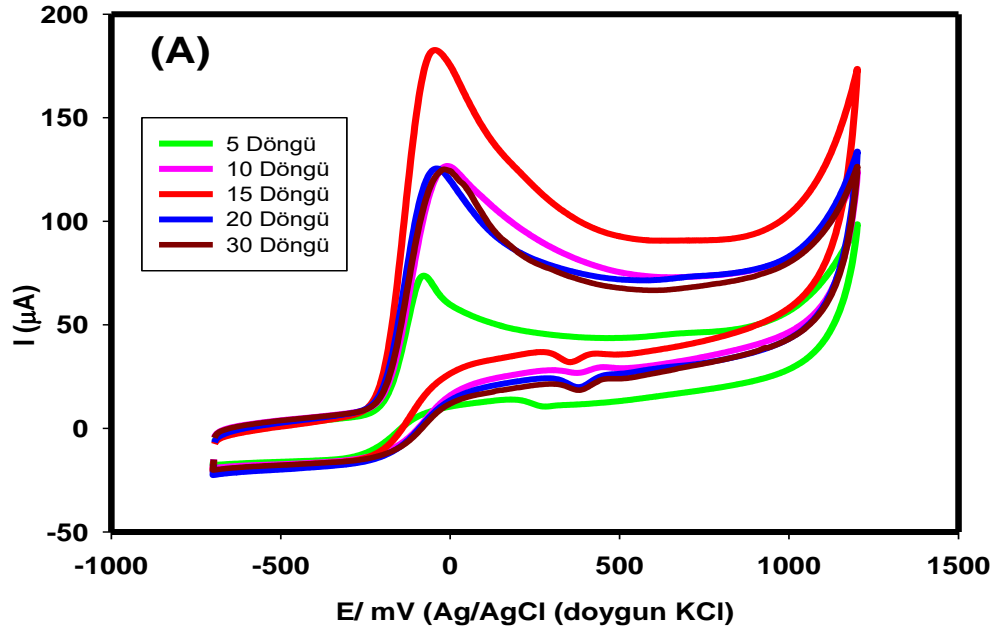
Şekil 4.21. PtNPs/(VOx-RuOx)/CNT/GC elektrot için farklı Pt<sup>4+</sup> derişimlerinin A) 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı B) pik akımına C) pik potansiyeline etkisi

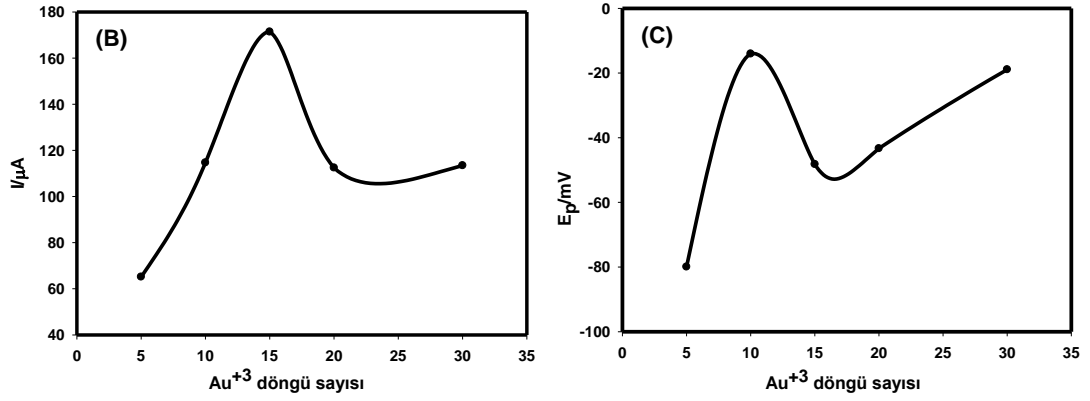
**Tablo 4.12.** PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot için farklı Pt<sup>4+</sup> derişimlerinin 1 mM hidrazinin potansiyel ve akım değerleri

Pt Derişimi (mM)	E (mV)	I (µA)
0.1	-371.5	45.1
0.5	-562.0	48.0
1	-537.6	63.0
5	-574.2	20.2

#### 4.12. (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC Elektrot Yüzeyinde Au Döngü Sayısının Optimizasyonu

Optimize edilen 5mM Au<sup>3+</sup> çözeltisinde (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE yüzeyi farklı döngü sayılarında (5, 10, 15, 20, 30) kaplanarak çalışıldı. Şekil 4.22’de görüldüğü üzere hidrazinin pik akımı ve pik potansiyeline göre optimum döngü sayısı 15 seçildi (Tablo 4.13).





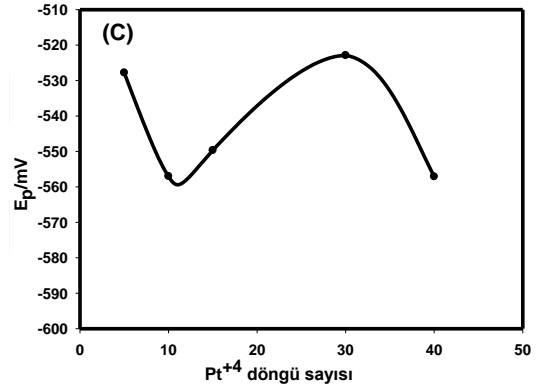
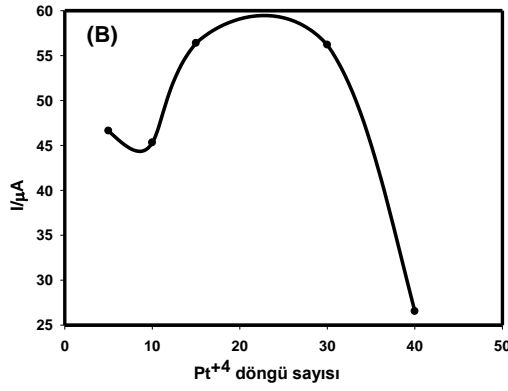
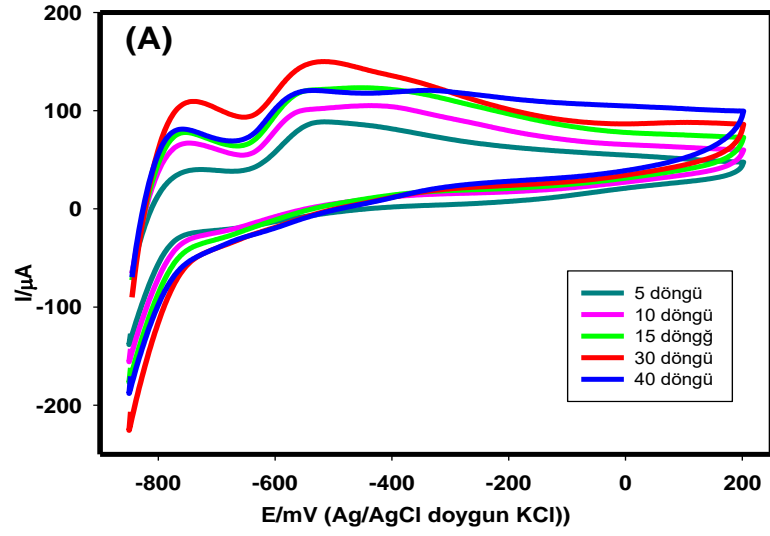
Şekil 4.22. AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot için farklı Au döngü sayısının A) 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı B) pik akımına C) pik potansiyeline etkisi

Tablo 4.13. AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot için farklı Au döngü sayılarının 1mM hidrazinin potansiyel ve akım değerleri

Au Döngü Sayısı	E (mV)	I (μA)
5	-80.0	65.1
10	-14.0	114.6
15	-48.2	171.4
20	-43.3	112.4
30	-18.9	113.4

#### 4.13. (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC Elektrot Yüzeyinde Pt Döngü Sayısının Optimizasyonu

Optimize edilen 1mM Pt<sup>4+</sup> çözeltisinde (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE yüzeyi farklı döngü sayılarında (5, 10, 15, 30, 40) kaplanarak çalışıldı. Şekil 4.23'de görüldüğü üzere hidrazinin pik akımı ve pik potansiyeline göre optimum döngü sayısı 15 seçildi (Tablo 4.14).



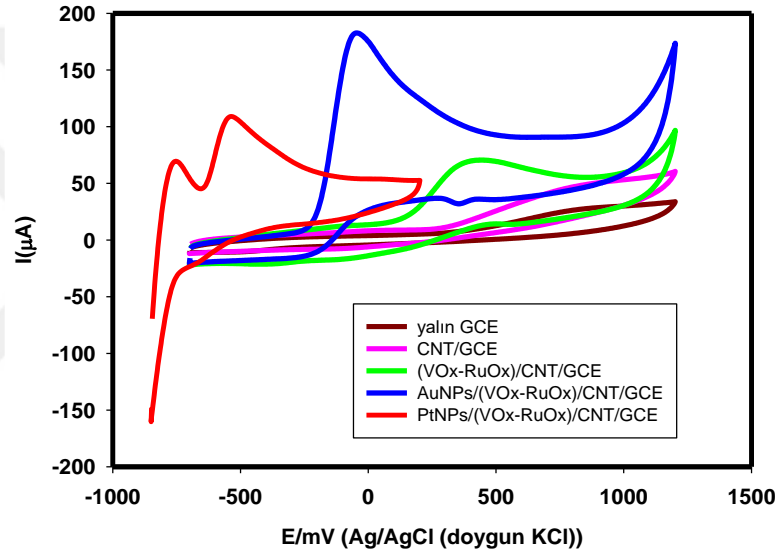
Şekil 4.23. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot için farklı Pt döngü sayılarının A) 1mM hidrazinin döngüsel voltammogramı B) pik akımına C) pik potansiyeline etkisi

Tablo 4.14. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot için farklı Pt döngü sayılarının 1mM hidrazinin potansiyel ve akım değerleri

Pt Döngü Sayısı	E (mV)	I (μA)
5	-527.8	46.6
10	-557	45.3
15	-549.7	56.4
30	-522.9	56.2
40	-557.1	26.5

#### 4.14. Optimum Koşullarda Farklı Elektrot Yüzeylerinde Hidrazinin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Şekil. 4.24’de görüldüğü gibi, tüm deneysel koşullar optimize edildikten sonra modifiye elektrotlar bu koşullarda yeniden hazırlandı ve 1 mM hidrazine olan yanıtları incelendi Au nanoparçacık modifiye metal oksit yüzeylerin hidrazinin pik akımını yalın GCE elektroda göre yaklaşık 9 kat arttırdığı, Pt nanoparçacık modifiye metal oksit elektrotların ise hidrazinin pik akımını -0.537 V potansiyele yani yalın GCE ye göre 1.46 V negatif yöne kaydıracağı gözlemlendi (Tablo 4.15).



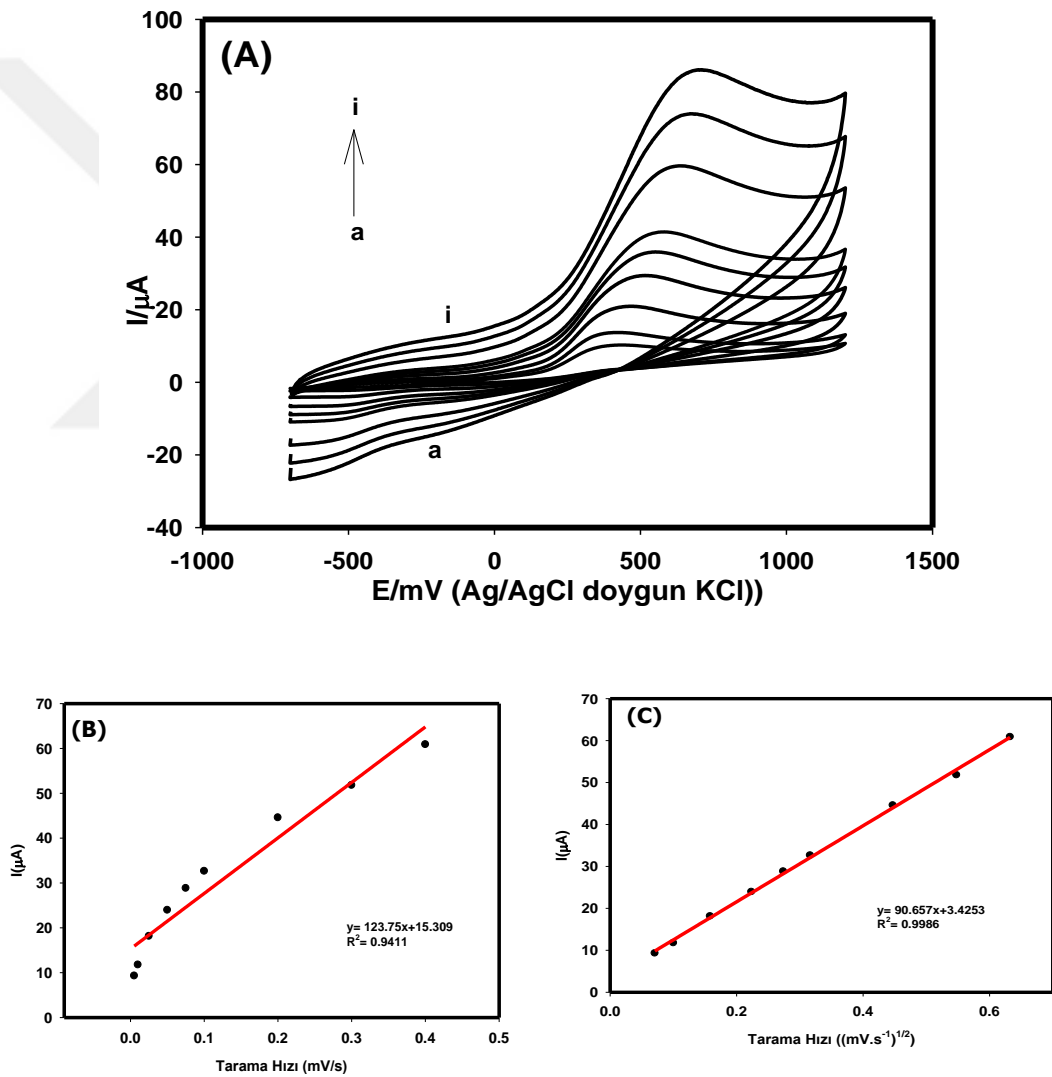
Şekil 4.24. Yalın GCE ve modifiye elektrotlarda pH 10 fosfat tamponunda 1 mM hidrazinin döngüsel voltammogramları

Tablo 4.15. Yalın GCE ve modifiye elektrotlarda pH 10 fosfat tamponunda 1 mM hidrazininin pik potansiyel ve akım değerleri

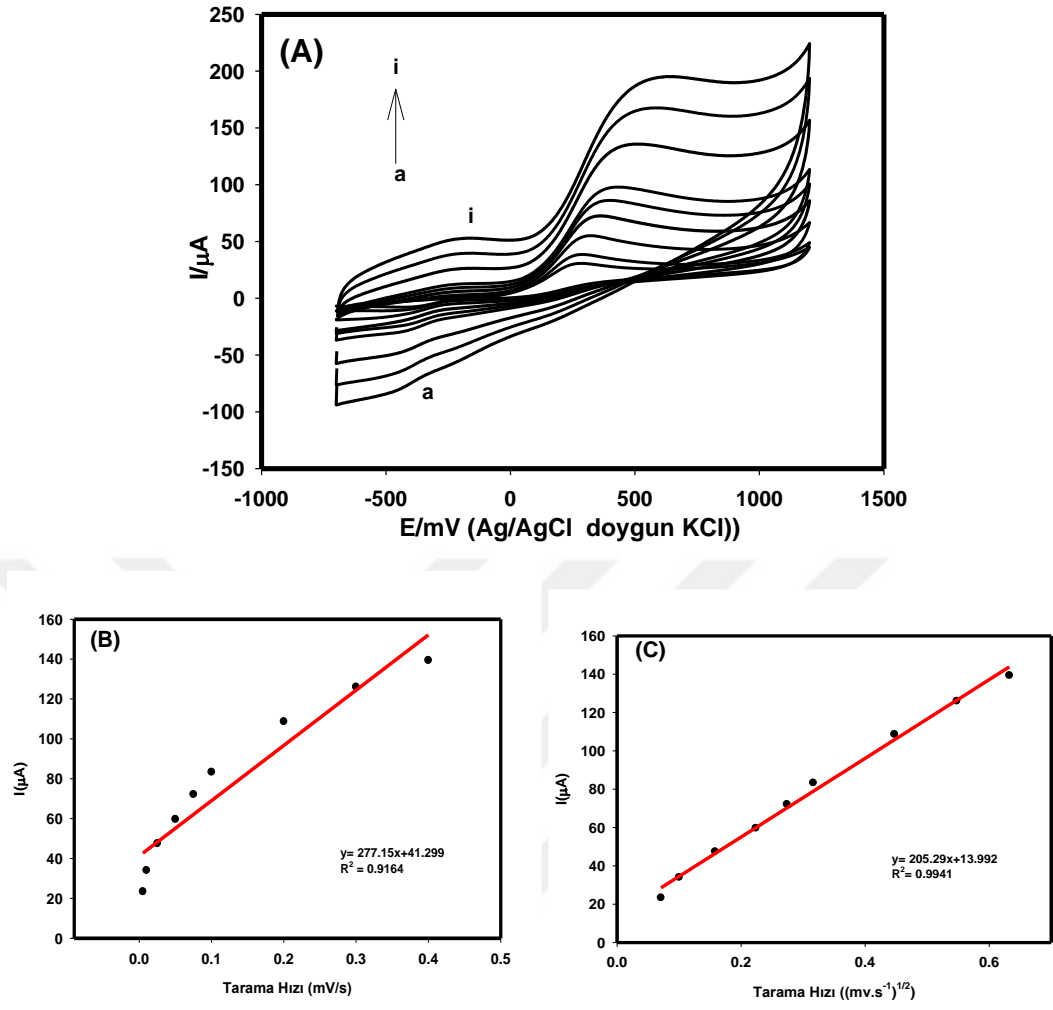
Elektrot	Ep (mV)	I(µA)
Yalın GCE	923.5	19.8
CNT/GCE	906.3	38.6
(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/ CNT /GCE	432.7	53.9
AuNPs/ (VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/ CNT /GCE	-48.2	171.4
PtNPs/(VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> )/ CNT /GCE	-537.6	63.0

#### 4.15. Yalın GCE ve Modifiye Elektrotlarda Tarama Hızı

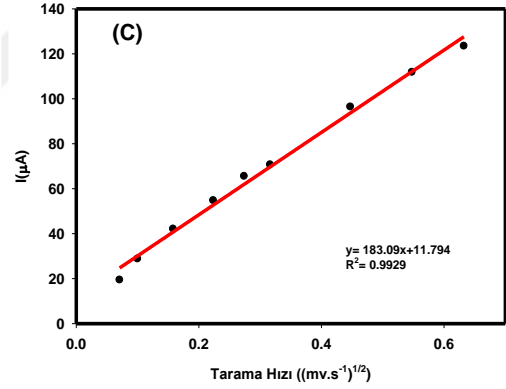
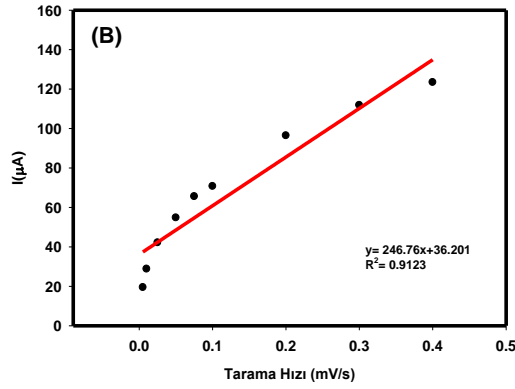
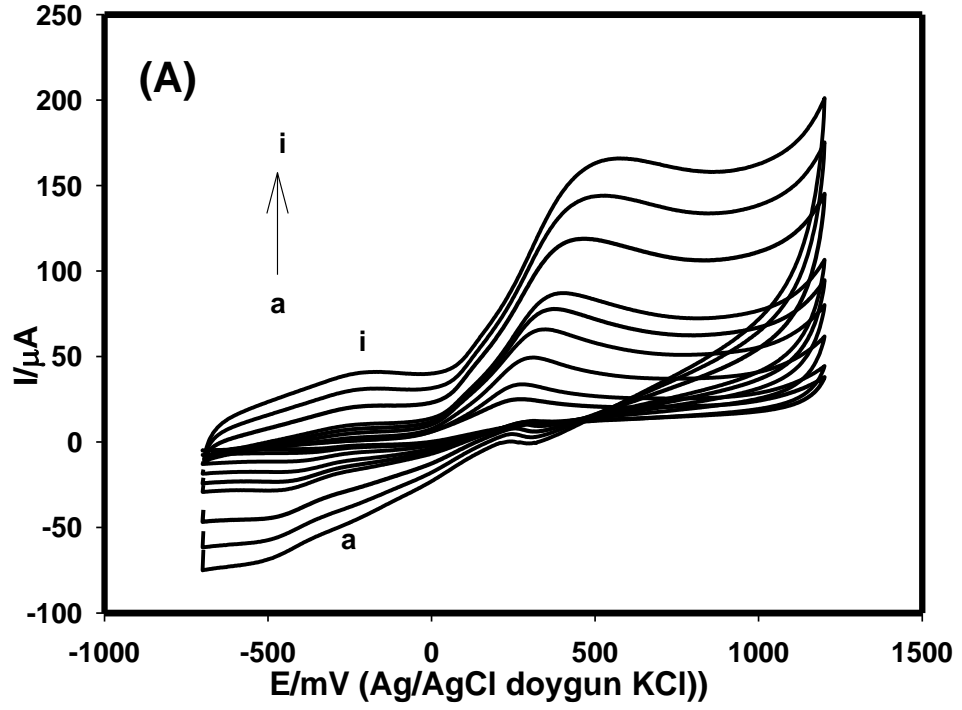
Modifiye edilen elektrotlar farklı tarama hızlarında (5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 mV/s) 1mM hidrazinin pH 10 fosfat tamponu ortamında elektrokimyasal olarak incelendi. Yalın GCE, CNT/GCE, (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE, AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE ve PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotlarda hidrazin pikinin akımı ile tarama hızının karekökü doğrusal artış göstermektedir. Bu yüzden akımın elektrot yüzeyinde difüzyon kontrollü olduğu gözlemlendi (Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29).



**Şekil 4.25.** Yalın GCE de 0.1 M pH 10 fosfat tamponunda hidrazinin A) farklı tarama hızlarındaki voltammogramları a) 5, b) 10, c) 25, d) 50, e) 75, f) 100, g) 200, h) 300, i) 400 mV/s, B) tarama hızına karşı pik akım grafiği, C) tarama hızının kareköküne karşı pik akım grafiği.

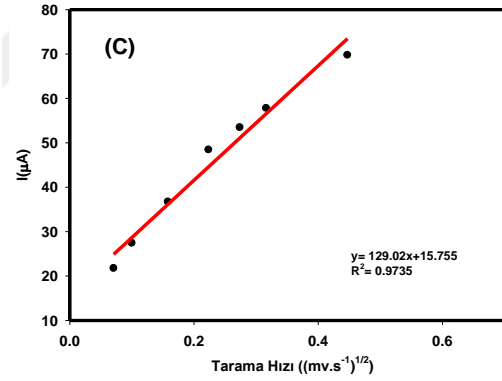
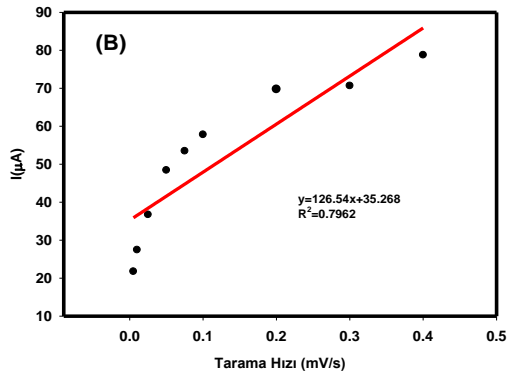
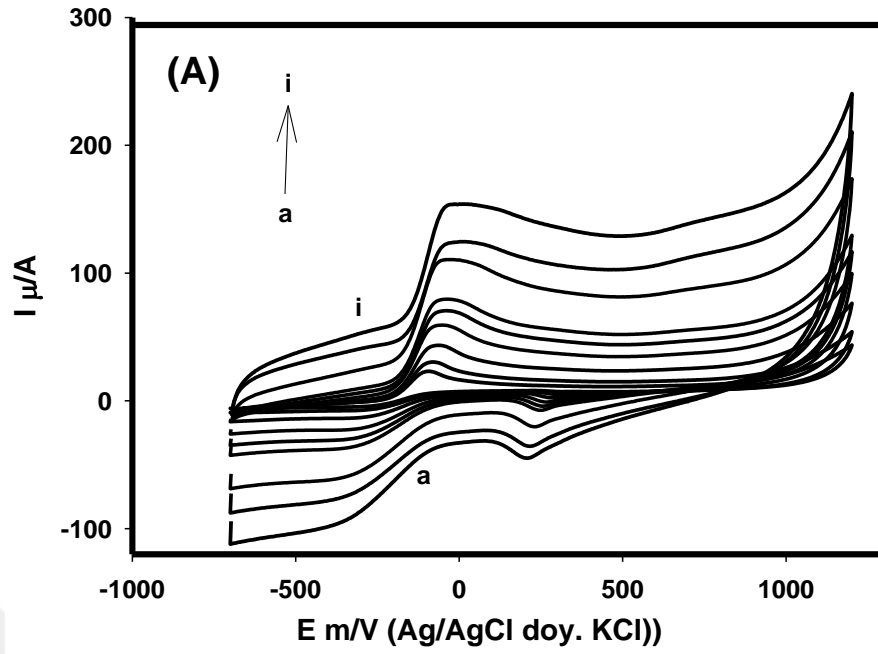


**Şekil 4.26.** CNT/GCE de 0.1 M pH 10 fosfat tamponunda hidrazinin A) farklı tarama hızlarındaki voltammogramları a) 5, b) 10, c) 25, d) 50, e) 75, f) 100, g) 200, h) 300, i) 400 mV/s, B) tarama hızına karşı pik akım grafiği, C) tarama hızının kareköküne karşı pik akım grafiği.

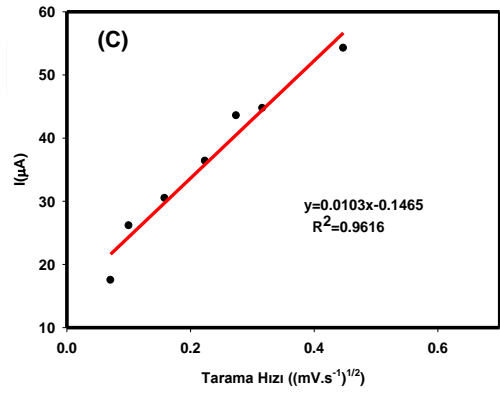
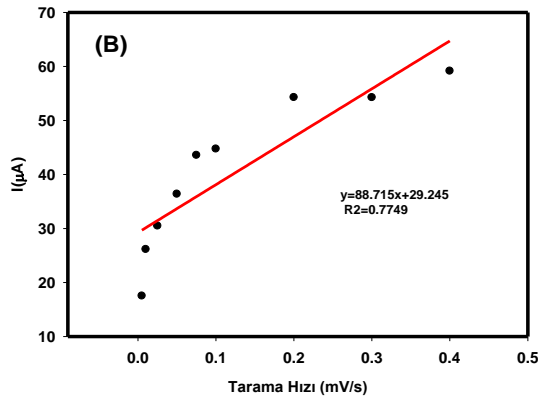
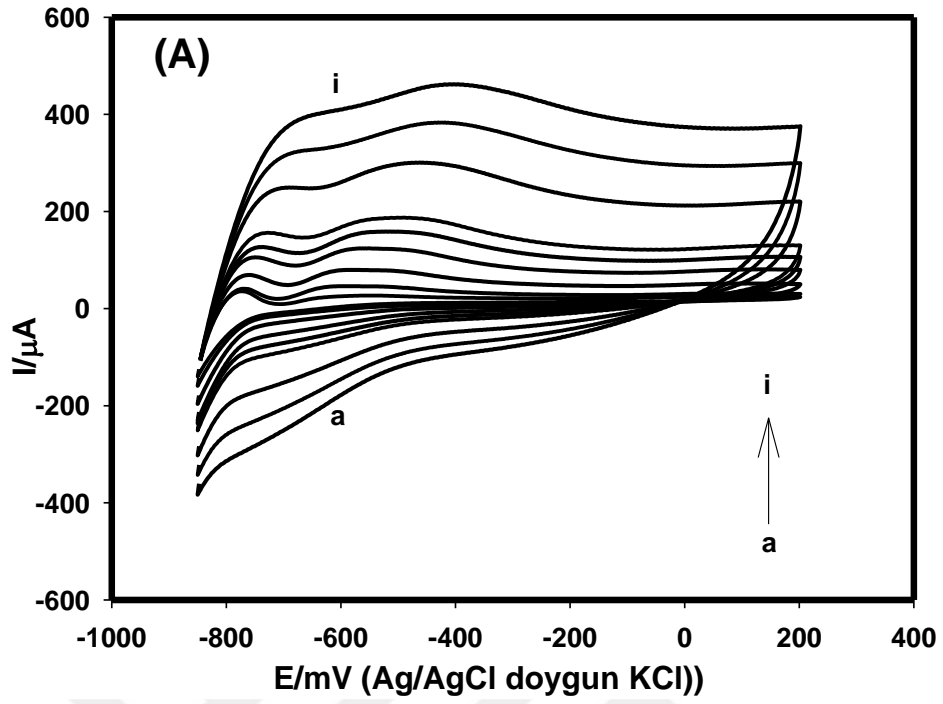


**Şekil 4.27.** (VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE de 0.1 M pH 10 fosfat tamponunda hidrazinin A) farklı tarama hızlarındaki voltammogramları a) 5, b) 10, c) 25, d) 50, e) 75, f) 100, g) 200, h) 300, i) 400 mV/s, B) tarama hızına karşı pik akım grafiği, C) tarama hızının kareköküne karşı pik akım grafiği.





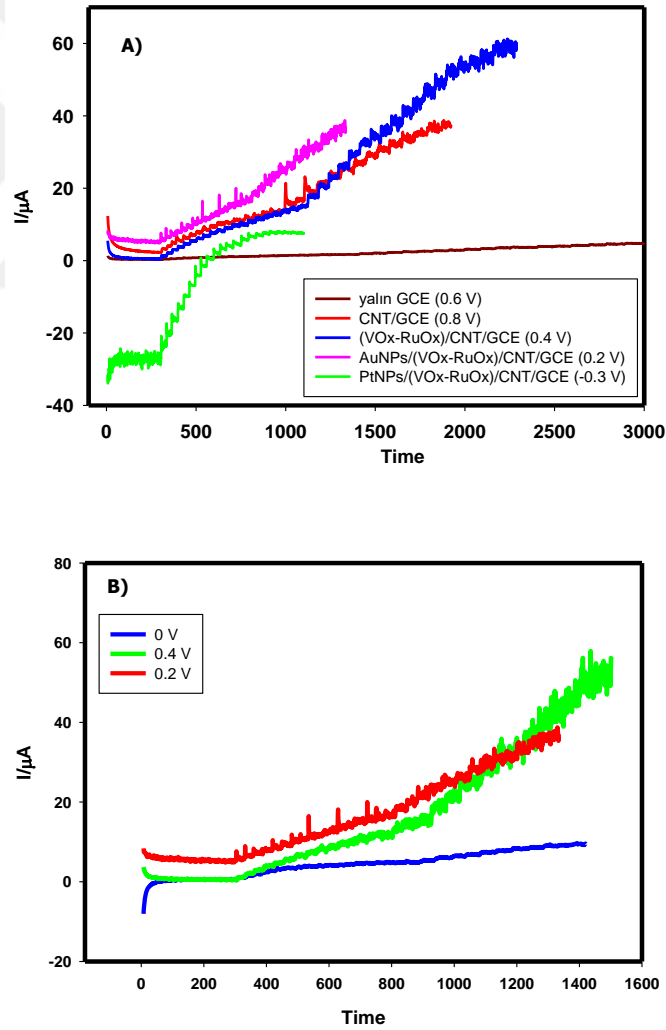
**Şekil 4.28.** AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE de 0.1 M pH 10 fosfat tamponunda hidrazinin A) farklı tarama hızlarındaki voltammogramları a) 5, b) 10, c) 25, d) 50, e) 75, f) 100, g) 200, h) 300, i) 400 mV/s, B) tarama hızına karşı pik akım grafiği, C) tarama hızının kareköküne karşı pik akım grafiği.



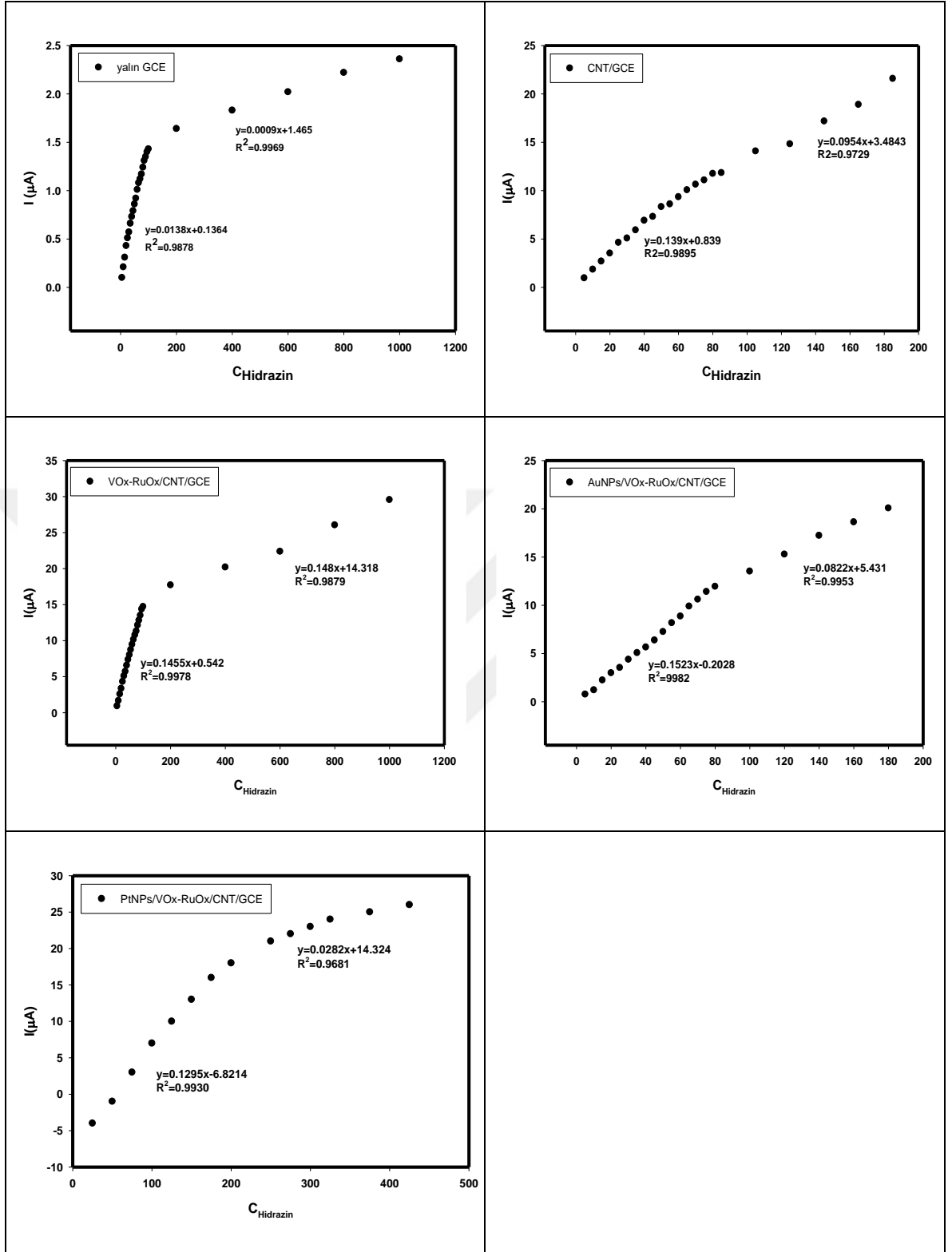
**Şekil 4.29.** PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE de 0.1 M pH 10 fosfat tamponunda hidrazinin A) farklı tarama hızlarındaki voltammogramları a) 5, b) 10, c) 25, d) 50, e) 75, f) 100, g) 200, h) 300, i) 400 mV/s, B) tarama hızına karşı pik akım grafiği, C) tarama hızının kareköküne karşı pik akım grafiği.

#### 4.16. Amperometrik Çalışmalar

Yalın GCE ve modifiye edilen elektrot yüzeyleri hazırlandı. Daha sonra döngüsel voltammogramları alınarak yükseltgenme potansiyelleri belirlendi. Elektrotlar optimize edilen yükseltgenme potansiyellerinde pH 10 fosfat tamponunda farklı derişimlerde hidrazin ilavesi yapılarak kronoamperometrik yöntemle çalışıldı. Hidrazinin yükseltgenmesine ilişkin kronoamperomogramlar kaydedildi. Şekil 4.30, 4.31’de ve Tablo 4.16’da görüldüğü gibi  $R^2$  (0.9982) ve eğimi (0.1523) en yüksek olan AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrot seçildi. Şekil 4.30B’de AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrot için farklı potansiyeller uygulanarak kronoamperogramları alındı. En iyi sonuç 0.2 V seçildi.



**Şekil 4.30.** A) pH 10 fosfat tamponunda yalın GCE ve modifiye elektrotlarda hidrazinin kronoamperomogramları B) AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrotta uygulama potansiyeli



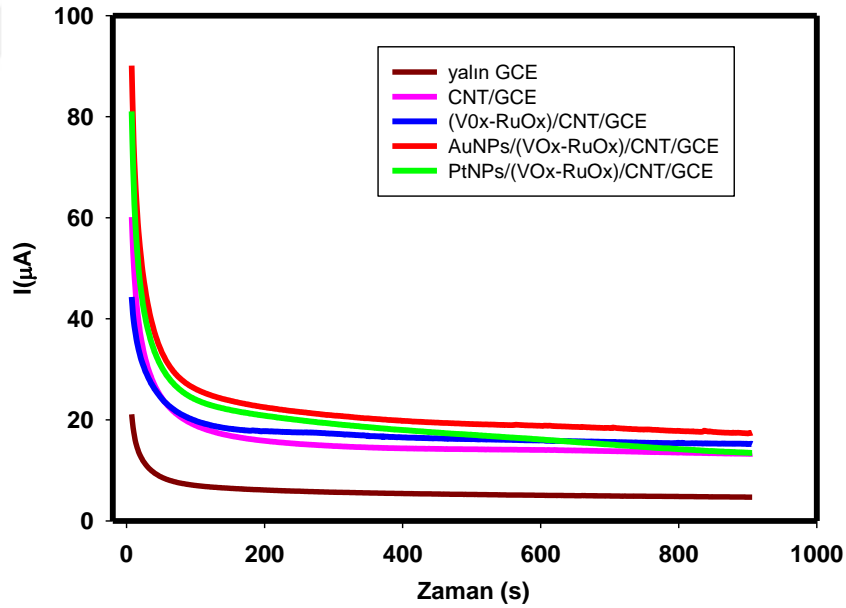
Şekil 4.31. Yalin GCE ve modifiye elektrotların kronoamperogramlarından elde edilen kalibrasyon grafikleri

**Tablo 4.16.** Yalın GCE ve modifiye elektrotların kronoamperomogramlarından elde edilen kalibrasyon grafiklerine ait denklem ve  $R^2$

Elektrot	Denklem	$R^2$
GCE	$y=0.0138x+0.1364$	0.9878
CNT/GCE	$y=0.139x+0.839$	0.9895
VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GCE	$y=0.1455x+0.542$	0.9978
AuNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GCE	$y=0.1523x-0.2028$	0.9982
PtNPs/VO <sub>x</sub> -RuO <sub>x</sub> /CNT/GCE	$y=0.1295x-6.8214$	0.9930

#### 4.17. Karonamperometrik Akım Kararlılık Çalışması

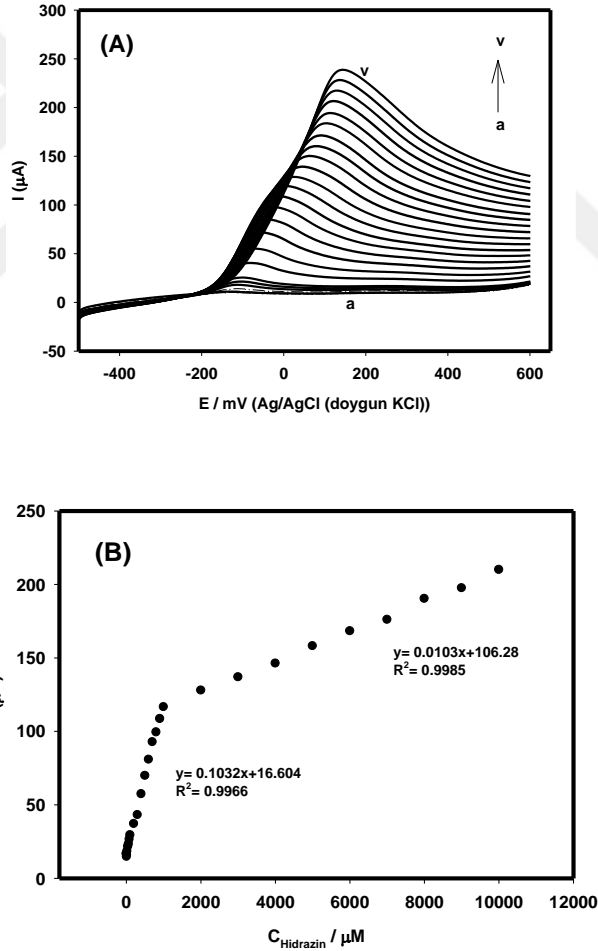
Yalın GCE ve modifiye elektrotların zamanla akım performanslarındaki değişimi incelemek için Şekil 4.32’de görüldüğü gibi kronoamperometri tekniği kullanıldı. 900 s süresince pH 10 fosfat tamponunda 1mM hidrazinin optimize edilen yükseltgenme potansiyelinde elektrotlardaki akım değişimleri ölçüldü. 900 s boyunca modifiye elektrotların akımında herhangi bir azalma gözlenmedi. En yüksek akım AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE ve PtNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrotta görüldü.



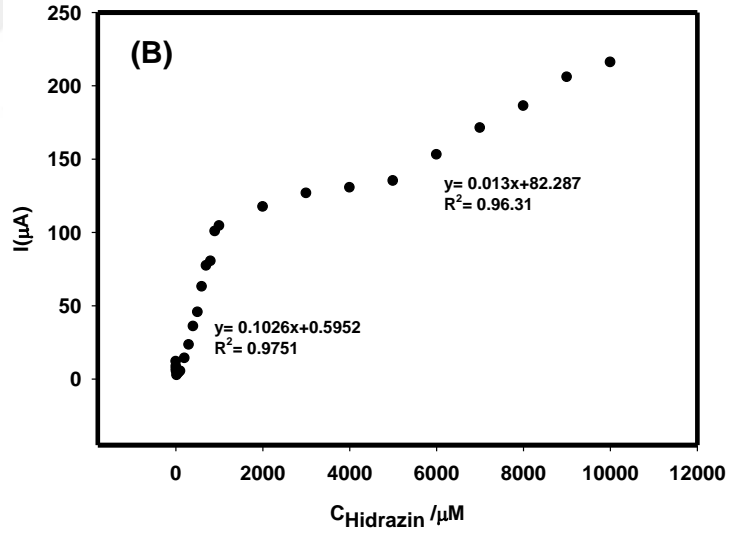
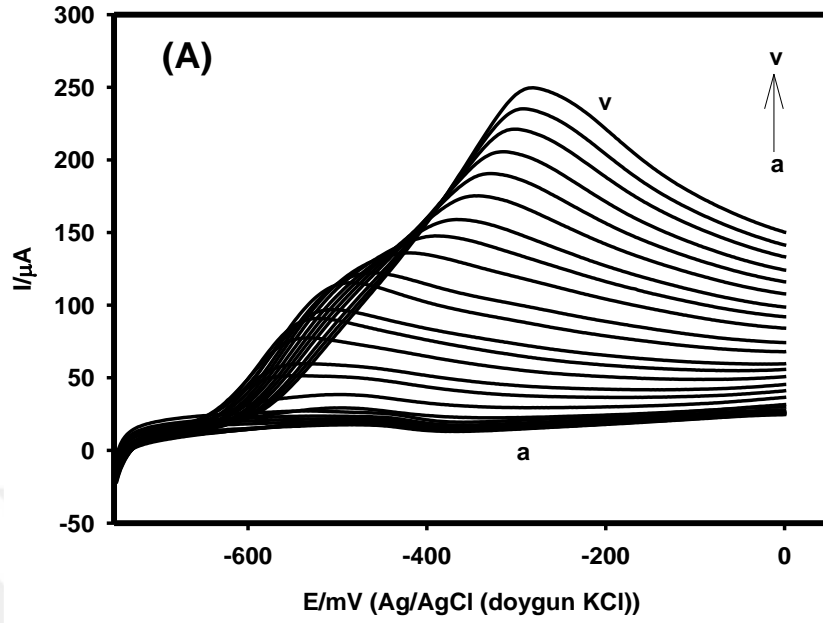
**Şekil 4.32.** pH 10 fosfat tamponunda 1mM hidrazinin yalın GCE ve modifiye elektrotlarda kronoamperomogramları

#### 4.18. Hidrazin Derişimi ve Kalibrasyon (LSV)

AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE ve PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC'de hidrazin tayini için LSV yöntemi kullanıldı. AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC'de -0.5V ile +0.6V potansiyel aralığında, PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC'de -0.75V ile 0V potansiyel aralığında ve 2.5-10000 µM arası hidrazin derişimleri için 50mV/s tarama hızında pik akım değerleri ölçüldü ve kalibrasyon grafikleri çizildi. Kalibrasyon grafiklerinden AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrot için çalışma aralığı 1-1000 µM aralığında bulundu. Belirtme alt sınırı (LOD) 0.4 µM olarak hesaplandı (Şekil 4.33). PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrot için çalışma aralığı 2.5-1000 µM aralığında bulundu. Belirtme alt sınırı (LOD) 0.8 µM olarak hesaplandı (Şekil 4.34).

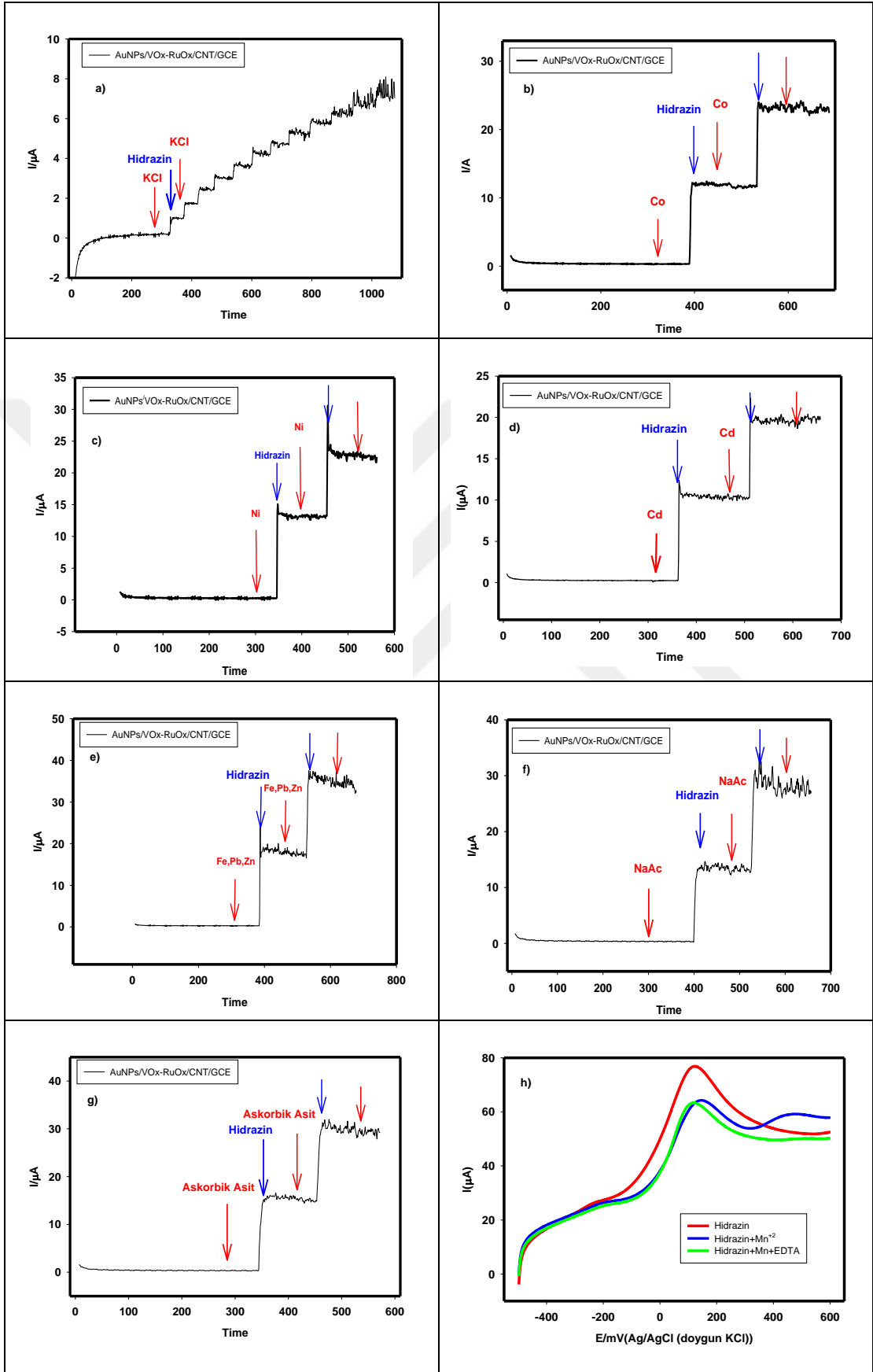


**Şekil 4.33.** A) AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE de farklı hidrazin derişimleri için doğrusal tarama voltammogramları a) 2.5, b) 5, c) 7.5, ç) 10, d) 20, e) 40, f) 60, g) 80, ğ) 100, h) 200 ı)300, i)400, j)500, k)600, l)700 m)800 n)900 o)1000 ö)2000 p)3000 r)4000 s)5000 ş)6000 t)70000 u)8000 ü)9000 v)10000 µM hidrazin, B) AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrot için kalibrasyon grafiği

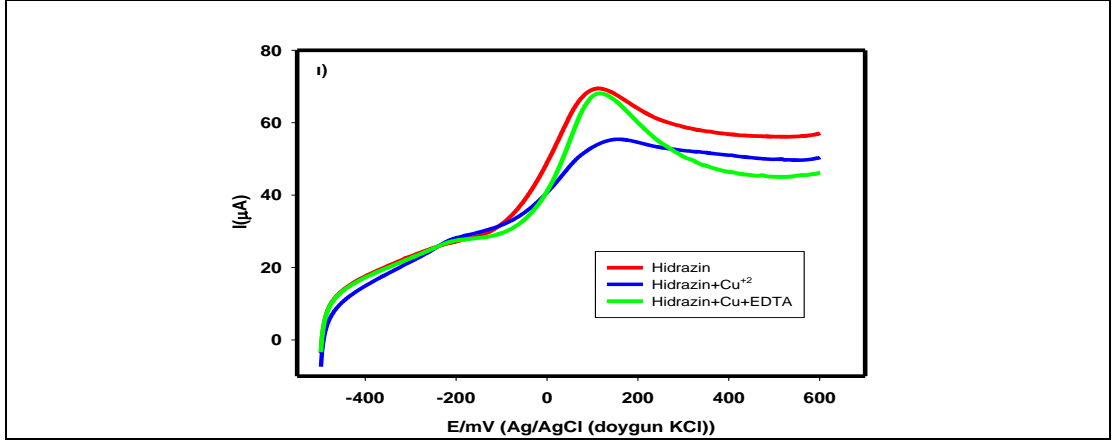


**Şekil 4.34.** A) PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE) de farklı hidrazin derişimleri için doğrusal tarama voltammogramları a) 2.5, b) 5, c) 7.5, ç) 10, d) 20, e) 40, f) 60, g) 80, ğ) 100, h) 200 ı)300, i)400, j)500, k)600, l)700 m800 n)900 o)1000 ö)2000 p)3000 r)4000 s)5000 ş)6000 t)70000 u)8000 ü)9000 v)10000 μM hidrazin, B) PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC) elektrot için kalibrasyon grafiği

#### 4.19. AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC Elektrotta Girişim Çalışması







**Şekil 4.35.** AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat tamponu ortamında a) KCl, b) Co<sup>+2</sup>, c) Ni<sup>+2</sup>, d) Cd<sup>+2</sup>, e) Fe<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, f) NaAc, g) Askorbik asit, h) Mn<sup>+2</sup>, i) Cu<sup>+2</sup> için girişim çalışmaları.

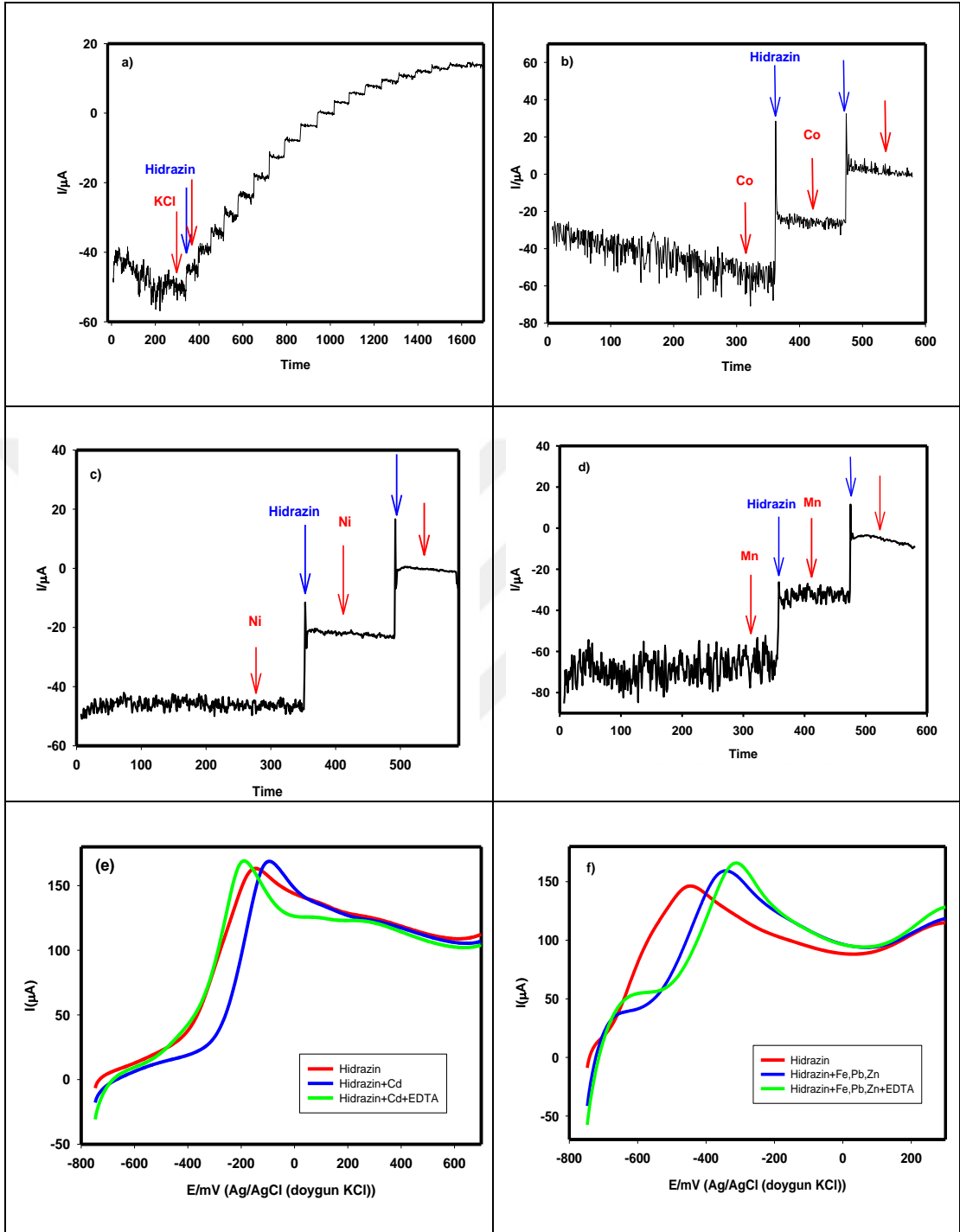
Modifiye edilen AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta hidrazin tayini için girişim etkisi olup olmadığı araştırıldı.

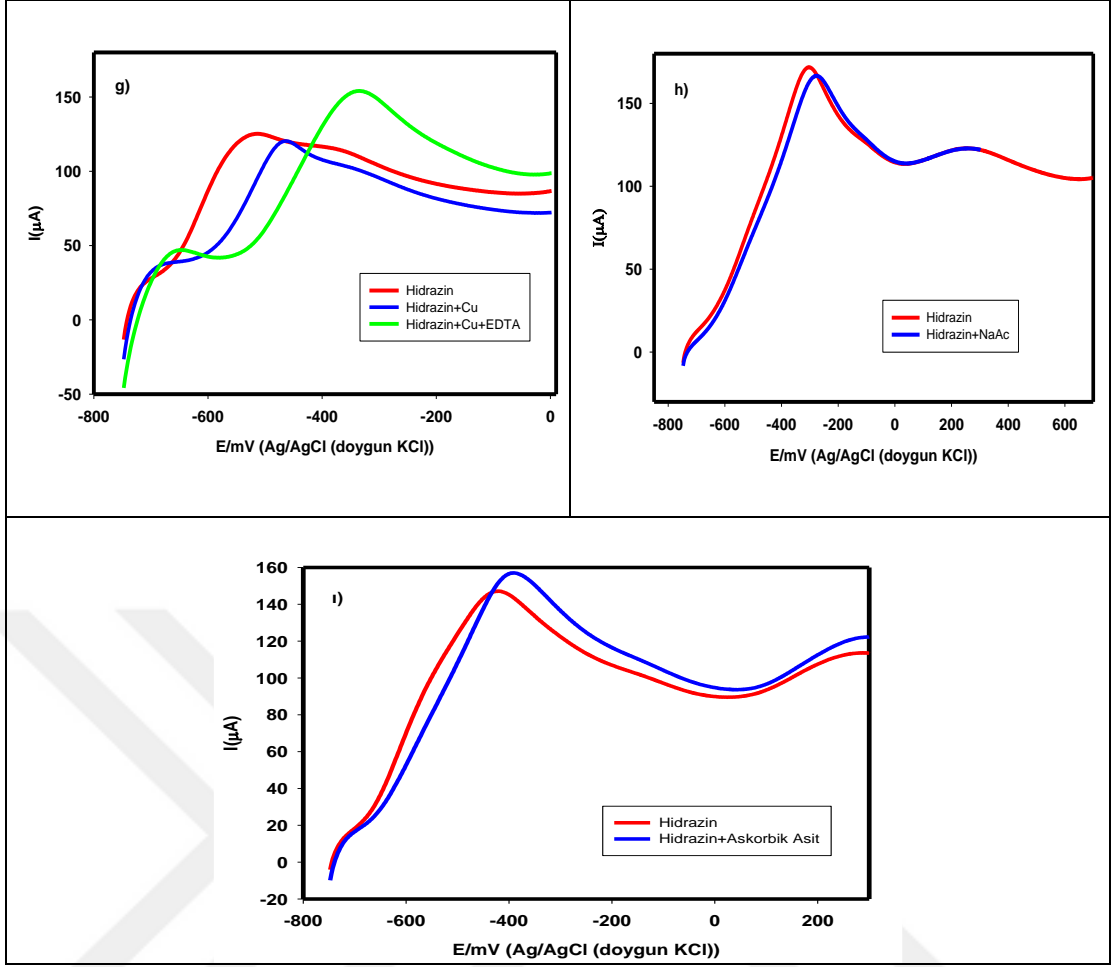
Şekil 4.35.a'da KCl girişim etkisi çalışılmıştır. 0.01 M KCl ve 0.01 M hidrazinden 25 ml'lik eklemeler yapılarak amperogramlar elde edildi. Sonuç olarak iyonik şiddet etkisinin hidrazin ortamına herhangi bir girişim yapmadığı saptandı.

Şekil 4.35.b, c, d, e, f, g'de yapılan girişim çalışmasında ortamda hidrazin yokken ve varken ilave edilen metal tuzlarında herhangi bir girişim etkisi yapıldığı görülmektedir.

Şekil 4.35.h, i'da Mn<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> ortama ilave edildiğinde bu pH 10 da çökme meydana geldiği için hidrazin sinyallerini düşürmüştür. Ortama EDTA ilave edilerek ortamdaki metaller ile kompleks yapması sağlandı. EDTA kompleksi Mn metali için girişimi çok fazla engellemedi ama Cu<sup>+2</sup> metali için girişimi engellenmiş oldu Şekil 4.35i'da Hidrazin-Cu-EDTA pik şeklinden EDTA ilavesinden sonra akım artışından anlaşılmaktadır.

#### 4.20. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC Elektrotta Girişim Çalışması





**Şekil 4.36.** PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat tamponu ortamında a) KCl, b) Co<sup>2+</sup>, c) Ni<sup>2+</sup>, d) Mn<sup>2+</sup>, e) Cd<sup>2+</sup>, f) Fe<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, g) Cu<sup>2+</sup>, h) NaAc, i) Askorbik asit için girişim çalışmaları.

Modifiye edilen PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot yüzeyinde hidrazine girişim etkisi olup olmadığı araştırıldı.

Şekil 4.36.a'da KCl girişim etkisi çalışılmıştır. 0.01 M KCl ve 0.01 M hidrazinden 25 ml'lik eklemeler yapılarak amperogramlar elde edildi. Sonuç olarak iyonik şiddet etkisinin hidrazin ortamına herhangi bir girişim yapmadığı saptandı.

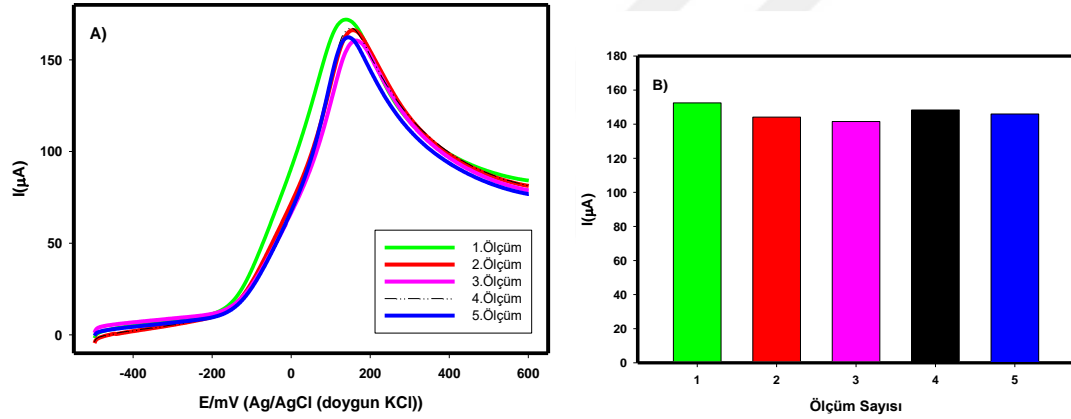
Şekil 4.36.b, c, d'de yapılan girişim çalışmasında ortamda hidrazin yokken ve varken ilave edilen metal tuzlarında herhangi bir girişim etkisi yapımadığı görülmektedir.

Şekil 4.36.e, f, g'de EDTA ile kompleks oluşturularak ortama girişim yapan metal tuzları giderilmeye çalışıldı.

## 4.21. AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC Elektrotta Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Çalışması

### 4.21.1. AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC Elektrot İçin Kesinlik Çalışması

AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrodun gün içi tekrarlanabilirliği pH 10 fosfat tamponu ortamında ölçüldü. Aynı elektrot yüzeyinde farklı pH 10 fosfat tamponlarında 1mM hidrazin ilavesi sonucu ard arda 5 kez ölçüm alındı. Gün içi tekrarlanabilirlik çalışması ile modifiye elektrot yüzeyinde ölçülen akım değerlerinin birbirine yakınlığı belirlendi. Şekil 4.37’deki gün içerisinde yapılan 5 ölçüm sonucuna göre %95 güven aralığında ( $t:2.78$ ,  $s:4.15$ )  $I_{\text{hidrazin}}=146.5\pm 5.15 \mu\text{A}$  olarak bulundu (RSD:0.02) (Tablo 4.17).



Şekil 4.37. Aynı elektrot için pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin ard arda ölçülen kesinlik çalışması A) LS voltammogramı B) pik akımına etkisi

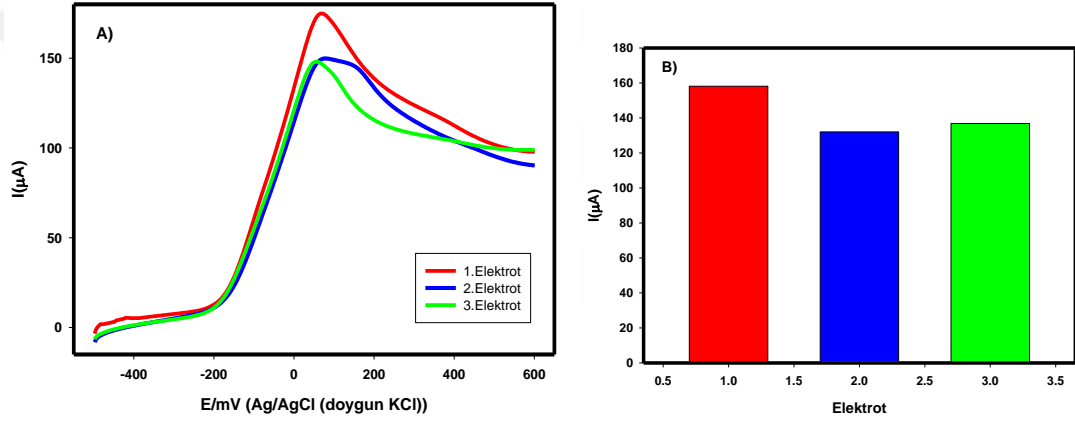
Tablo 4.17. Aynı elektrotta pH 10 fosfat ortamına 1mM hidrazinin ard arda ölçülen kesinlik değerleri

Ölçüm Sayısı	I(μA)
1	152.5
2	144.2
3	141.6
4	148.3
5	146.0
<b>Ortalama</b>	<b>146.5</b>
<b>Std. Sapma</b>	<b>4.15</b>

#### 4.21.2. AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC Elektrot İçin Gün İçi

##### Tekrarlanabilirlik

AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrodu modifiye edildikten sonra pH 10 Fosfat tampon ortamında 1mM hidrazinin yükseltgenmesine ilişkin voltammogram kaydedildi. Daha sonra bu işlem 3 kez tekrarlandı. Gün içi tekrarlanabilirlik çalışması ile modifiye elektrot yüzeyinde ölçülen akım değerlerinin birbirine yakınlığı belirlendi. Şekil 4.38'deki gün içerisinde farklı elektrot yüzeylerinde tekrarlanan 3 denemeye göre %95 güven aralığında (t:4.30, s:13.9)  $I_{\text{hidrazin}}=142.3\pm 34.50 \mu\text{A}$  olarak bulundu (RSD:0.09) (Tablo 4.18).



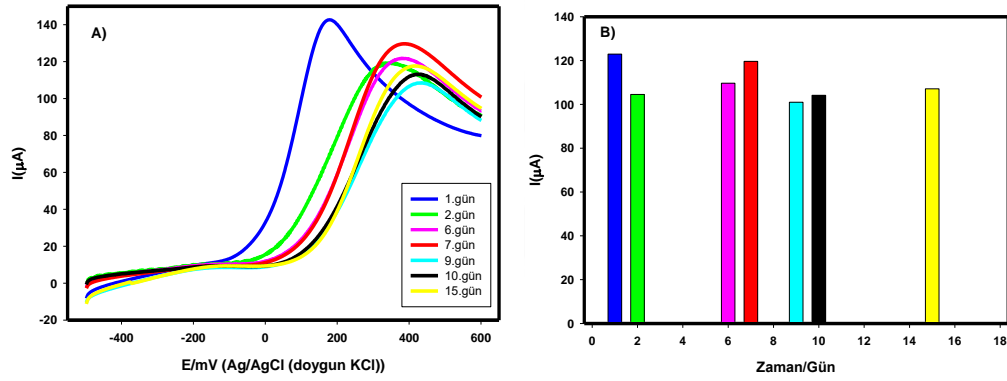
Şekil 4.38. AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin gün içi tekrarlanabilirliği A) LS voltammogramı B) pik akımına etkisi

Tablo 4.18. AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin gün içi tekrarlanabilirlik akım değerleri

Tekrar sayısı	I(μA)
1.Elektrot	158.1
2.Elektrot	132.0
3.Elektrot	136.8
<b>Ortalama</b>	<b>142.3</b>
<b>Std. Sapma</b>	<b>13.9</b>

#### 4.21.2. AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC Elektrot İçin Günler Arası Tekrarlanabilirlik

AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrodu modifiye edildikten sonra pH 10 fosfat tampon ortamında 1mM hidrazinin yükseltgenmesine ilişkin voltammogramı kaydedildi. Daha sonra modifiye edilen elektrot pH 10 fosfat tamponunun buharında bekletildi. 1-15 gün arasında belirli zamanlarda ölçüm alındı. Günler arası tekrarlanabilirlik çalışması ile modifiye elektrot yüzeyinde ölçülen akım değerlerinin birbirine yakınlığı belirlendi. İlk gün ile 15. gün sonunda ölçülen pik akımlarında %13 azalma olduğu gözlemlendi. Şekil 4.39'daki günler arası ölçülen değerlere göre %95 güven aralığında ( $t:2.45$ ,  $s:8.31$ )  $I_{\text{hidrazin}}=109.8\pm 7.69 \mu\text{A}$  olarak bulundu (RSD:0.07) (Tablo 4.19).



**Şekil 4.39.** AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin günler arası tekrarlanabilirliği A) LS voltammogramlar B) pik akımına etkisi

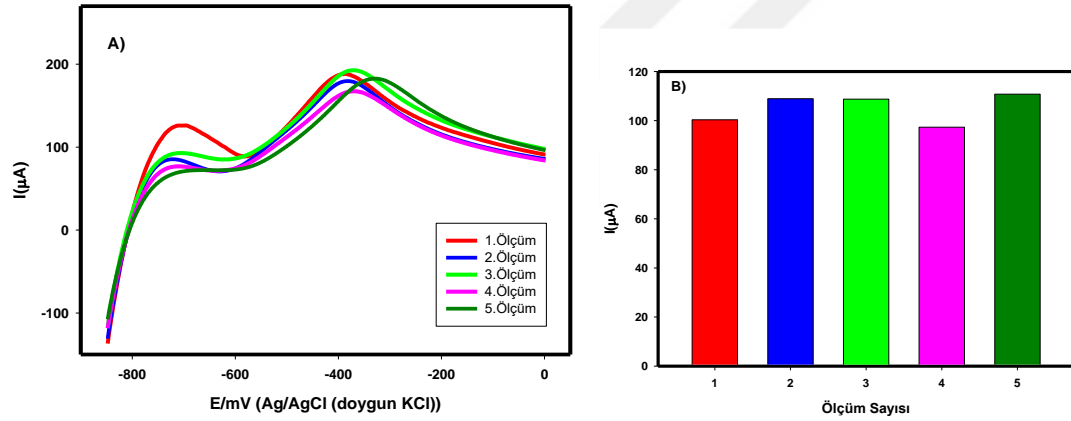
**Tablo 4.19.** AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin günler arası tekrarlanabilirlik akım değerleri

Ölçüm Sayısı	Zaman/Gün	I(μA)
1.Ölçüm	1.Gün	123.0
2.Ölçüm	2.Gün	104.5
3.Ölçüm	6.Gün	109.7
4.Ölçüm	7.Gün	119.6
5.Ölçüm	9.Gün	101.0
6.Ölçüm	10.Gün	104.1
7.Ölçüm	15.Gün	107.1
<b>Ortalama</b>		<b>109.8</b>
<b>Std. Sapma</b>		<b>8.31</b>

## 4.22. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC Elektrotta Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Çalışması

### 4.22.1. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC Elektrot İçin Kesinlik Çalışması

PtNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrodun gün içi tekrarlanabilirliği pH 10 fosfat tamponu ortamında ölçüldü. Aynı elektrot yüzeyinde farklı pH 10 fosfat tamponlarında 1mM hidrazin ilavesi sonucu ard arda 5 kez ölçüm alındı. Gün içi tekrarlanabilirlik çalışması ile modifiye elektrot yüzeyinde ölçülen akım değerlerinin birbirine yakınlığı belirlendi. Şekil 4.40'daki gün içerisinde yapılan 5 ölçüm sonucuna göre %95 güven aralığında (t:2.78, s:5.97)  $I_{\text{hidrazin}}=105.2\pm 7.42 \mu\text{A}$  olarak bulundu (RSD:0.05) (Tablo 4.20).



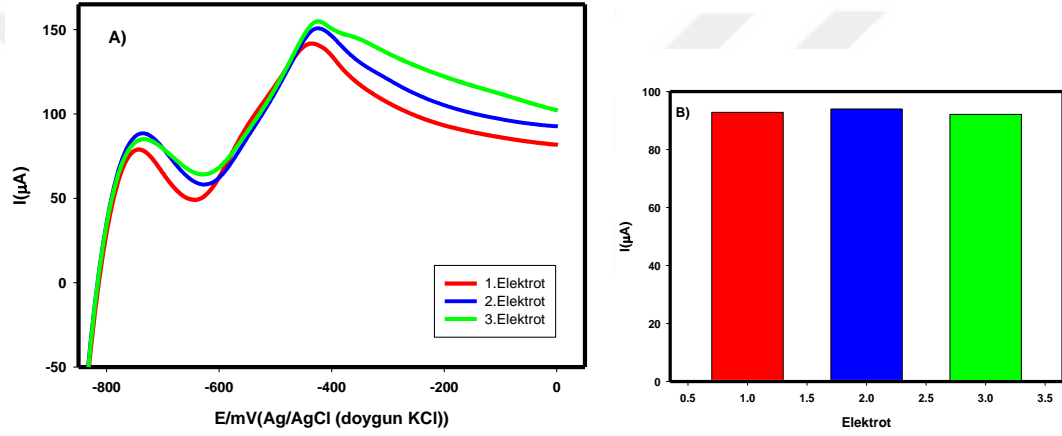
Şekil 4.40. Aynı elektrot için pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin ard arda ölçülen kesinlik çalışması A) LS voltammogramı B) pik akımına etkisi

Tablo 4.20. Aynı elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin ard arda ölçülen kesinlik değerleri

Ölçüm Sayısı	$I(\mu\text{A})$
1	100.3
2	108.9
3	108.8
4	97.3
5	110.8
<b>Ortalama</b>	<b>105.2</b>
<b>Std. Sapma</b>	<b>5.97</b>

#### 4.22.2. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC Elektrot İçin Gün İçi Tekrarlanabilirlik

PtNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrodu modifiye edildikten sonra pH 10 Fosfat tampon ortamında 1mM hidrazinin yükseltgenmesine ilişkin voltammogram kaydedildi. Daha sonra bu işlem 3 kez tekrarlandı. Gün içi tekrarlanabilirlik çalışması ile modifiye elektrot yüzeyinde ölçülen akım değerlerinin birbirine yakınlığı belirlendi. Şekil 4.41'deki gün içerisinde farklı elektrot yüzeylerinde tekrarlanan 3 denemeye göre %95 güven aralığında (t:4.30, s:0.93)  $I_{\text{hidrazin}}=92.96\pm 2.30\mu\text{A}$  olarak bulundu (RSD:0.01) (Tablo 4.21).



Şekil 4.41. PtNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin gün içi tekrarlanabilirliği A) LS voltammogramı B) pik akımına etkisi

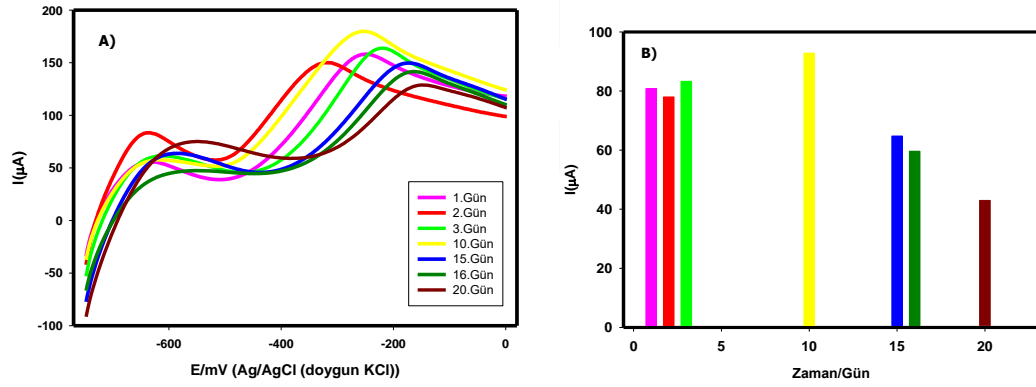
Tablo 4.21. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin gün içi tekrarlanabilirlik akım değerleri

Tekrar sayısı	I( $\mu\text{A}$ )
1.Elektrot	92.8
2.Elektrot	93.9
3.Elektrot	92.1
<b>Ortalama</b>	<b>92.96</b>
<b>Std. Sapma</b>	<b>0.93</b>



### 4.22.3. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC Elektrot İçin Günler Arası Tekrarlanabilirlik

PtNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrodu modifiye edildikten sonra pH 10 fosfat tampon ortamında 1mM hidrazinin yükseltgenmesine ilişkin voltammogramı kaydedildi. Daha sonra modifiye edilen elektrot pH 10 fosfat tamponunun buharında bekletildi. 1-20 gün arasında belirli zamanlarda ölçüm alındı. Günler arası tekrarlanabilirlik çalışması ile modifiye elektrot yüzeyinde ölçülen akım değerlerinin birbirine yakınlığı belirlendi. İlk gün ile 20. gün sonunda ölçülen pik akımlarında %46 azalma olduğu gözlemlendi. Şekil 4.42'deki günler arası ölçülen değerlere göre %95 güven aralığında (t:2.45, s:16.94)  $I_{\text{hidrazin}}=71.75\pm 15.68\mu\text{A}$  olarak bulundu (RSD:0.23) (Tablo 4.22).



Şekil 4.42. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin günler arası tekrarlanabilirliği A) LS voltammogramlar B) pik akımına etkisi

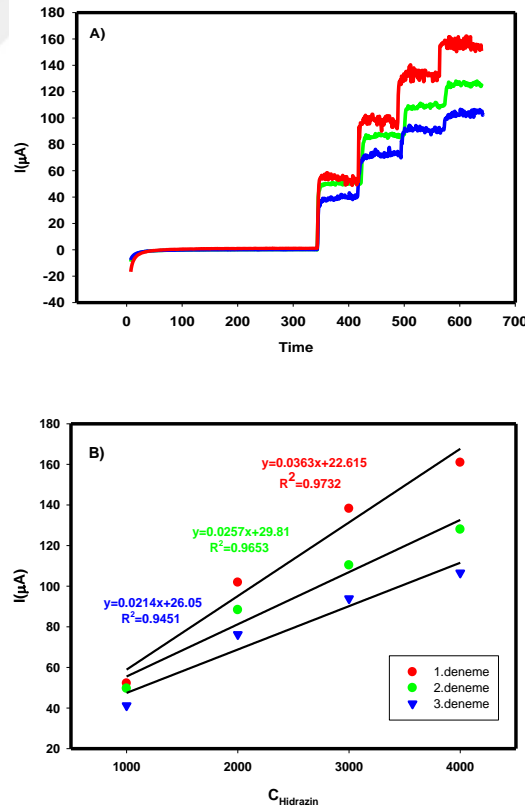
Tablo 4.22. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamında 1mM hidrazinin günler arası tekrarlanabilirlik akım değerleri

Ölçüm Sayısı	Zaman/Gün	I(μA)
1.Ölçüm	1.Gün	80.83
2.Ölçüm	2.Gün	77.99
3.Ölçüm	3.Gün	83.27
4.Ölçüm	10.Gün	92.82
5.Ölçüm	15.Gün	64.76
6.Ölçüm	16.Gün	59.62
7.Ölçüm	20.Gün	42.96
Ortalama		71.75
Std. Sapma		16.94

## 4.23. Örnek Uygulama

### 4.23.1. Kronoamperometri Yöntemi ile Örnek Analizi

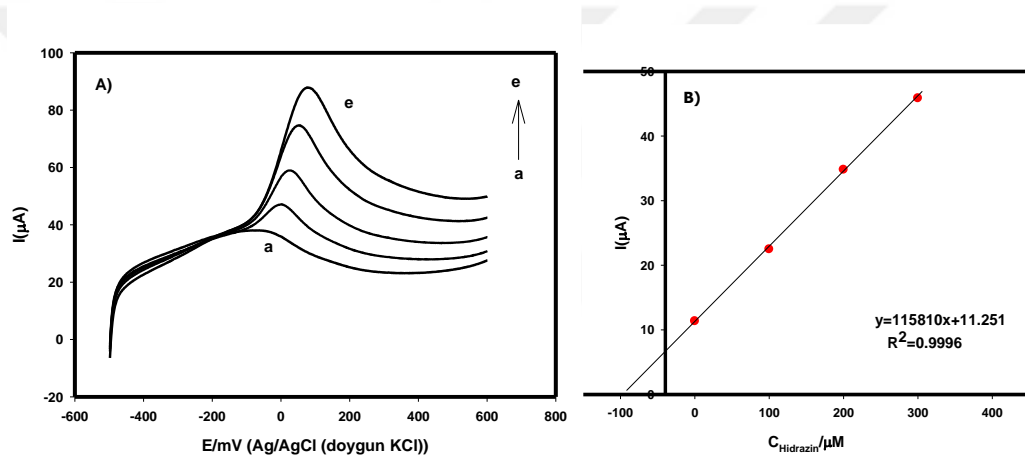
AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot hidrazin tayini için en iyi elektrot seçildi. Hidrazin tayini için Gediz Nehrinden su örneği alındı. Örnek pH 7.91 ve İletkenlik değeri 1.46 mS olarak ölçüldü. Örnek membran filtreden süzülerek analize hazır hale getirildi. AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot hazırlandı. Voltammetrik hücreye 10 mL pH 10 fosfat tamponu ve örnek ilavesiyle kronoamperometri tekniği kullanılarak standart ekleme yapılarak hidrazin tayin edildi. Gediz Nehrinden alınan atık su örneğinden 100 µl alınıp fosfat tamponu ortamına ilave edildi. Daha sonra bu ortama standart 0.1 M hidrazin çözeltisinden 100 µl ilaveler yapılarak analizlendi. Şekil 4.43.A'de görüldüğü gibi kronoamperomogramlar kaydedildi. Bu örnek uygulama denemesi 3 kez tekrarlandı. Gediz Nehrinden alınan örnekte hidrazin saptanamadı. Yapılan denemelerden elde edilen derişim ve akım değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4.43.B'de ki kalibrasyon grafiği oluşturuldu.



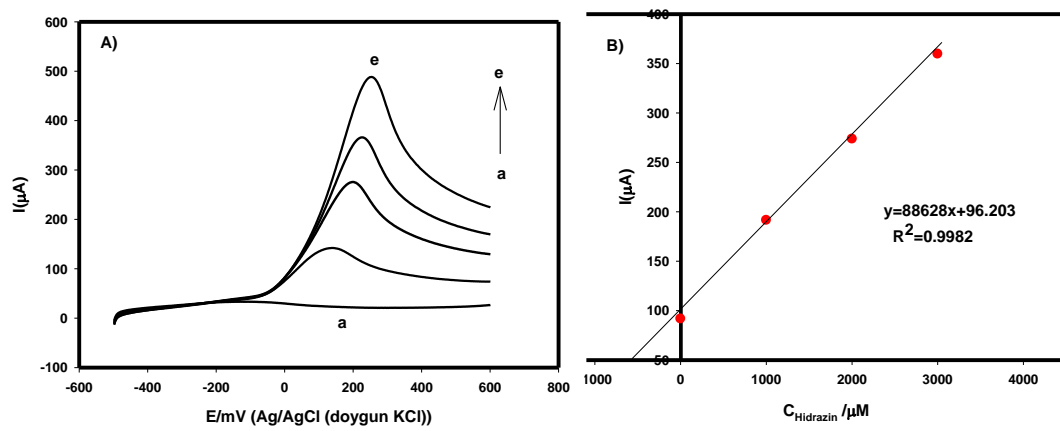
**Şekil 4.43.** Gediz Nehrinden alınan su örneğinde hidrazin tayini için modifiye AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta standart katma yöntemi ile pH 10 fosfat ortamında elde edilen A) kronoamperogramlar (n=3), B) Kalibrasyon grafiği

#### 4.23.2. Doğrusal Taramalı Voltammetri (LSV) ile Örnek Uygulama ve Geri Kazanım

AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot kullanılarak hidrazin tayini LSV de yapıldı. Hidrazin tayini için Gediz Nehrinden su örneği alındı. AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot yüzeyinde pH 10 fosfat ortamında doğrusal taramalı voltammetri tekniği ile standart ekleme yöntemiyle hidrazin tayini yapıldı. Voltammogramlar kaydedildi. Bu deneme farklı derişimlerde 2 kez tekrarlandı. Gediz Nehrinden alınan örnekte hidrazin saptanmadı. Daha sonra bu örnek ortamına 100 ve 1000 µM hidrazinden katım yapılarak geri kazanım çalışmaları yapıldı. Yapılan denemelerden elde edilen derişim ve akım değerleri grafiğe geçirildi (Tablo 4.23).



**Şekil 4.44.** Gediz Nehrinden alınan su örneğinde AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamına farklı derişimlerde katılan hidrazinin doğrusal A) voltammogramları a)0, b) 100, c) 200, d) 300, e) 400 µM hidrazin, B) kalibrasyon grafiği



**Şekil 4.45.** Gediz Nehrinden alınan su örneğinde AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta pH 10 fosfat ortamına farklı derişimlerde katılan hidrazinin doğrusal A) voltammogramları a)0, b) 1000, c) 2000, d) 3000, e) 4000 µM hidrazin, B) kalibrasyon grafiği.

Gediz Nehrinden alınan su örneğinde geri kazanım çalışması farklı 2 derişimde (100 ve 1000  $\mu\text{M}$ ) standart katma yöntemi ile çalışıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.23'de verildi.

**Tablo 4.23.** Gediz Nehrinden alınan su örneğinde % geri kazanım değerleri

<b>Eklene Hidrazin <math>\mu\text{M}</math></b>	<b>Bulunan Hidrazin <math>\mu\text{M}</math></b>	<b>%Geri Kazanım</b>
100	97.1	%97.1
1000	1080	%108



## 5. SONUÇ VE YORUM

Bu çalışmada GCE yüzeyine CNT, metal oksit ve metal nanoparçacıklar modifiye edilerek hidrazinin elektrokimyasal davranışı incelendi. Hidrazinin yükseltgenmesine ilişkin pik potansiyelinin negatif yöne kaydırılması ile yakıt pilinde enerji verimi artışı ile hidrazin tayini için duyarlı bir elektrot materyali geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında VO<sub>x</sub>/GC elektrot yüzeyine CNT kaplanarak hidrazinin yükseltgenme davranışı incelendi. Optimum CNT miktarı Şekil 4.9'da görüldüğü gibi 10 µL seçildi. Daha sonra CNT/GCE yüzeyine metal oksitlerin modifiye edilme sırası incelendi. (100mM)VO<sub>x</sub>/(0.05mM) RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrot belirlendi. Tek başına metal oksitlerin pik akımlarındaki (Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14) artış yeterince görülmediği için farklı mol oranlarında ikili olarak karışım halinde VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub> hazırlandı ve CNT/GCE yüzeyine modifiye edildi. İki metal oksit birarada iken daha iyi bir elektrokatalitik etki meydana geldi.

VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE yüzeyi Au nanoparçacık ve Pt nanoparçacık ile modifiye edilerek hipo- hiper d etkileşiminden kaynaklı bir sinerji elde edildi. Şekil 4.15'e görüldüğü gibi VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrodun pik akımı 53.9 µA iken AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrotta akım 135.9 µA çıktı. VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrodun pik potansiyeli 432.7 mV iken PtNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrotta -537.6 mV a kaymıştır. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot hidrazinin pik potansiyelini yalın GCE'ye göre 970.3 mV negatif yöne kaydırmıştır, bu elektrotun yakıt pilinde anot olarak kullanılabilceği ortaya çıkmıştır.

AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE ve PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot fosfat ortamında farklı pH değerlerinde hidrazinin elektrokimyasal yükseltgenmesi çalışıldı. Hidrazinin yükseltgenme pik akımını en iyi veren ve pik potansiyel değerini negatif yöne kaydıran pH ortamı seçildi. Optimum pH 10 olarak belirlendi (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19). AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE için optimum Au derişimi 5 mM, optimum döngü sayısı 15 döngü seçildi. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot için optimum Pt derişimi 1 mM, optimum döngü sayısı 15 döngü seçildi.

Tablo 4.15'e bakıldığında hidrazinin yükseltgenme pik akımları dikkate alındığında yalın GC elektroda göre, CNT/GC elektrotta pik akımı 2 kat, VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrotta 3 kat, PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrotta yaklaşık 3.5

kat ve AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrotta 9 kat artış gözlemlendi. Hidrazin tayini için en iyi elektrot AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GCE seçildi.

Metal oksitler ve metal nanoparçacıklar ile modifiye edilen CNT/ITO elektrotların yüzey karakterizasyonları SEM-EDX, XRD ve EIS ile yapıldı. Metal oksitler elektrot yüzeyine homojen bir şekilde dağılarak elektrot yüzeyinde geniş bir yüzey alanı oluşturduğu SEM görüntülerinden görülmektedir. Au nanoparçacık ve Pt nanoparçacıkların da metal oksit yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığıda görülmektedir (Şekil 4.1). EDX analizi ile de modifiye elektrot yüzeylerindeki C, O, V, Ru, Au ve Pt metallerinin varlığı tespit edildi (Şekil 4.2, 4.3, 4.4).

ITO cam yüzeyine kaplanarak Au, Pt ve karışık metal oksidin XRD örnekleri elde edildi. ITO yüzeyinde modifiye edilen malzemelerin XRD modelleri, ICSD veri tabanı programı kullanılarak analiz edildi. Altın için karakteristik zirve  $2\theta = 39,28^\circ$ 'dir. Bu sonuç Au'nun yüzeyde Au(111) fazında ve nanoparçacık olarak biriktiğini göstermektedir (ICSD, kart no. 98-004-1525).

İmpedans spektroskopisi yöntemi ile Şekil 4.9'da elde edilen Nyquistik eğrilerdeki yarım dairelerden elektrot yüzeyindeki yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) ölçüldü. Yalın GC elektrodun direnci 328 ohm iken AuNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GCE ve PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektroda ait dirençler ise sırası ile 14.5 ohm ve 15.4 ohm olarak ölçüldü (Tablo 4.1). Buradan Au ve Pt nanoparçacık modifiye metal oksit elektrotların yük transfer direnci oldukça azalmış ve elektrot yüzeyi daha iletken aynı zamanda elektron transfer hızı artırıldığı görülmektedir.

AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrot 15 gün boyunca günler arası 1 mM hidrazin ölçülmüş ve akım değerleri grafiğe geçirilmiştir. 15 gün sonunda bulunan sonuçlara göre pik akımında % 13 azalma meydana gelmiştir. PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC elektrot 20 gün boyunca günler arası 1 mM hidrazin ölçülmüş ve 20 gün sonunda bulunan sonuçlara göre pik akımında % 46 azalma meydana gelmiştir. Modifiye elektrotlarda akımın çok düşmesi zamanla elektrot yüzeyinden metal nanoparçacıkların etkinliğini kaybederek oksitlenme meydana gelmiş olabilir. Bu çalışmalar sonucunda Au nanoparçacık modifiye elektrot Pt nanoparçacık modifiye elektrotlara göre daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen bu verilerden çıkaracağımız sonuç, AuNPs/VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>/CNT/GC elektrotta hidrazin tayini için oldukça iyi bir elektrokatalitik yüzey elde edilmiştir. Bu yüzeyde hidrazin tayini için seçici ve duyarlı bir yöntem geliştirilerek Gediz Nehrinden alınan atık su numunesine uygulanmış ve geri kazanım çalışmaları

yapılarak analitik validasyonları başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu modifiye elektrot yüzeyi hidrazin sensör çalışmalarında kullanılabilir. Diğer bir elektrot olan PtNPs/(VO<sub>x</sub>-RuO<sub>x</sub>)/CNT/GC ise enerji sistemlerindeki yakıt pillerinin anot materyali olarak kullanılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Vemot, E.H., Macewen, J.D, Bruner, R.H., Haus, C.C., Kinkead, E.R. *Fundam. Appl. Toxicol.* 1985,5:1050.
- [2] Koçak, S., Aslışen, B., Koçak, Ç.C. Determination of Hydrazine at a Platinum Nanoparticle and Poly(Bromocresol Purple) Modified Carbon Nanotube Electrode. *Analytical Letters.* 2016, 49, 990–1003.
- [3] Koçak, S., Aslışen, B. Hydrazine oxidation at gold nanoparticles and poly(bromocresol purple) carbon nanotube modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2014, 196, 610–618.
- [4] Büyüktür, A. Proses Tekniğinde Özel Konular (Yakıt Pilleri) Doktora ve Yüksek Lisans Ders Notları ve Öğrenci Sunumları, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1992.
- [5] Yıldızbilir F. Yakıt Pili İle Enerjisi Üretimi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2006, (Yüksek Lisans Tezi).
- [6] Andújar, J.M., Segura, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2009, 13, 2309–2322.
- [7] Larminie, J., Dicks, A. *Fuel cell types*, 2003.
- [8] Gregor, H. *Fuel Cell Technology*, 2003.
- [9] [www.substech.com](http://www.substech.com).
- [10] Yıldırım, Y. Yakıt Pilleri Ders Notları-Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Çevre Mühendisliği Ders Notları, Zonguldak, 2011.
- [11] Bıyıkoğlu, A. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2003, 16, 523–542.
- [12] Erdener, H., Erkan, S., Eroğlun, E., Gür, N., Şengül, E. Sürdürülebilir Enerji ve Hidrojen. ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş., Çankaya, Ankara, 2013, 105.
- [13] Asset, T., Roy, A., Sakamoto, T., Padilla, M., Matanovic, I., Artyushkova, K., Serov, A., Maillard, F., Chatenet, M., Asazawa, K., Tanaka, H., Atanassov, P. Highly active and selective nickel molybdenum catalysts for direct hydrazine fuel cell. *Electrochimica Acta.* 2016, 215, 420–426.
- [14] Li, J., Lin, X. Electrocatalytic oxidation of hydrazine and hydroxylamine at gold nanoparticle polypyrrole nanowire modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2007, 126, 527–535.
- [15] Tunalı, N.K., Özkar, S. *Anorganik Kimya*. 6.Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [16] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature.* 1985, 318, 162.
- [17] Flahaut, E., Bacsá, R., Peigney, A., Laurent, C. Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications.* 2003, 0, 1442.



- [18] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991, 354, 56–58.
- [19] Wang, X., Li, Q., Xie, J., Jin, Z., Wang, J., Li, Y., Jiang, K., Fan, S. Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates. *Nano Letters*. 2009, 9, 3137–3141.
- [20] Mintmire, J.W., Dunlap, B.I., White, C.T. Are fullerene tubules metallic *Physical Review Letters*. 1992, 68, 631–634.
- [21] Xie, X., Mai, Y., Zhou, X. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix. A review. *Materials Science and Engineering*. 2005, 49, 89–112.
- [22] Gogotsi, Y., Presser, V. *Carbon nanomaterials*. CRC, Taylor & Francis Group, 2006, 41.
- [23] Xin, L., Zhongfang, C. *Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes*, 2005.
- [24] Mamalis, A., Vogtlander, L.O., Markopoulos, A. Nanotechnology and nanostructured materials trends in carbon nanotubes. *Precision Engineering*. 2004, 28, 16–30.
- [25] Balasubramanian, K., Burghard, M., *Chemically Functionalized Carbon Nanotubes*. *Small*. 2005, 1, 180–192.
- [26] Erdik, E., *Temel Üniversite Kimyası, Cilt II. Gazi Büro yayını, Ankara, 1993, 599 s.*
- [27] Ban, C. Synthesis and characterization of nano-scale vanadium oxides, vanadium phosphates as cathodes for lithium batteries, *Philosophy in Chemistry*. Binghamton University, Amerika Birleşik Devletleri, 2008, (Doktora Tezi).
- [28] Mohseni, A. T. Synthesis and analysis of tungsten oxide-based chromogenic systems. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013, (Yüksek Lisans Tezi).*
- [29] Morin, F.J. Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature. *Physical Review Letters*. 1959, 3, 34–36.
- [30] Çapar, O. Nano ölçekli vanadyum oksit ince filmlerin yapısal ve elektriksel karakterizasyonu. *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010, (Yüksek Lisans Tezi).*
- [31] Mills, A. Heterogeneous redox catalysts for oxygen and chlorine evolution. *Chemical Society Reviews*. 1989, 18, 285.
- [32] Wyckoff, R. *Crystal structures.*, 2. ed., 1963.
- [33] Esen, B. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi. *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 2011, 73 s. (Yüksek Lisans Tezi).*
- [34] Ozdokur, K.V., Demir, B., Yavuz, E., Ulus, F., Erten, Ç., Aydın, İ., Demirkol, D.O., Pelit, L., Timur, S., Ertaş, F.N. Pyranose oxidase and Pt–MnOx bionanocomposite electrode bridged by ionic liquid for biosensing applications.

Sensors and Actuators B: Chemical. 2014, 197, 123–128.

- [35] Koçak, S., Ertaş, F.N., Dursun, Z. Electrochemical deposition and behavior of mixed-valent molybdenum oxide film at glassy carbon and ITO electrodes. *Applied Surface Science*. 2013, 265, 205–213.
- [36] Özdokur, K.V., Koçak, S., Ertaş, F.N. Nanostructured Metal-Metal Oxides and Their Electrocatalytic Applications, in: *Adv. Coat. Mater.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2018, 275–313.
- [37] Koçak, S., Nakiboğlu, N., Ertaş .F.N. Elektrokatalitik Sistemler ve Analitik Uygulamaları. IV. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu ve Çalıştayı, 24-27 Mayıs, 2016, Manisa (Bildiri Özetleri Kitabı, 316-340 s.).
- [38] Skoog, D.A., West, M.D., Holler, J.F., Crouch, R.S. *Analitik Kimya Temel İlkeleri* (Esmâ Kılıç, Hamza Yılmaz Çev. Ed., 8. Basım). Ankara, Bilim Yayıncılık, 706 s.).
- [39] Tural, H., Gökçel. İ., Ertaş, F.N. *Enstrümental Analiz 1 Elektroanalitik Yöntemler*. Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, Türkiye, 2010, 339 s.
- [40] Şen, S. Tetra Sodyum;3-[[4-[[4-[(6-Amino-1Hidroksi-3-Sülfonato-2-Naftilazo)]-6-Sülfonato-1-Naftil]Azo]-1-Naftil]Azo] Naftalin-1,5 Disülfonat (Direct Blue 71)'ın Elektrokimyasal İndirgenme Davranışının Belirlenmesi. Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Giresun, 2014, 74 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [41] Orbay, A. Gümüş Elektrot Üzerinde Sodyum Borhidrür Elektroyükseltgenmesinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 2013, 47 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [42] Aslışen, B. Metal Nanoparçacık ve İletken Polimer Modifiye Karbon Nanotüp Elektrotta Hidrazinin Elektrokimyasal Davranış. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Manisa, 2014, 109 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [43] Demir, Ü., Gökçel, H.İ. 1. Ulusal Lisansüstü Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, İzmir-Bornova, 2010.
- [44] Göver, T. 6-(Ferrosenil)Hegzantiyol'ün Altın Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Etkisinin ve Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya, 2011, 60 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [45] Yılmazgüç, B. Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Voltametrik Yöntemle Tayini. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 21-24 (Yüksek Lisans Tezi).
- [46] Wang, J. *Analytical Electrochemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2000.
- [47] Şahin, F. Manyetik Nanoyapılı İmmüno-sensör Platformlarının Geliştirilmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 2012, 175 s. (Doktora Tezi).

- [48] Mihrican, E.M. Elektrokimyasal DNA Sensörü İçin Nanomalzemelere Dayalı Elektrot Materyalinin Geliştirilmesi ve Uygulamaları. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Aydın, 2010, 112 s. (Doktora Tezi).
- [49] İşbir, A.A. Bazı Dibenzo-Bis-İmino Podandların Camsı Karbon ve Modifiye Camsı karbon Elektrotta Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, (Doktora Tezi.).
- [50] Brady, J.B., Boardman, S.J. Introducing Mineralogy Students to X-Ray Diffraction through Optical Diffraction Experiments using Lasers. *Journal of Geological Education*. 1995, 43, 471–476.
- [51] Siangproh, W., Chailapakul, O., Laocharoensuk, R., Wang, J. Microchip capillary electrophoresis/electrochemical detection of hydrazine compounds at a cobalt phthalocyanine modified electrochemical detector. *Talanta*. 2005, 67, 903–907.
- [52] Zheng, L., Song, J. Ni(II)–baicalein complex modified multi-wall carbon nanotube paste electrode toward electrocatalytic oxidation of hydrazine. *Talanta*. 2009, 79, 319–326.
- [53] Yavuz, E., Özdokur, K.V., Çakar, İ., Koçak, S., Ertaş, F.N. Electrochemical Preparation, Characterization of Molybdenum-Oxide/Platinum Binary Catalysts and Its Application to Oxygen Reduction Reaction in Weakly Acidic Medium. *Electrochimica Acta*. 2015, 151, 72–80.
- [54] Heydari, H., Gholivand, M.B., Abdolmaleki, A. Cyclic voltammetry deposition of copper nanostructure on MWCNTs modified pencil graphite electrode: An ultra-sensitive hydrazine sensor. *Materials Science and Engineering*. 2016, 66, 16–24.
- [55] Tang, Y., Kao, C.L., Chen, P.Y. Electrochemical detection of hydrazine using a highly sensitive nanoporous gold electrode. *Analytica Chimica Acta*. 2012, 711, 32–39.
- [56] Panchompoo, J., Aldous, L., Downing, C., Crossley, A., Compton, R.G. Facile Synthesis of Pd Nanoparticle Modified Carbon Black for Electroanalysis: Application to the Detection of Hydrazine. *Electroanalysis*. 2011, 23, 1568–1578.
- [57] Harraz, F.A., Ismail, A.A., Al-Sayari, S.A., Al-Hajry, A., Al-Assiri, M.S. Highly sensitive amperometric hydrazine sensor based on novel  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /crosslinked polyaniline nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, 234, 573–582.
- [58] Benvidi, A., Jahanbani, S., Akbari, A., Zare, H.R. Simultaneous determination of hydrazine and hydroxylamine on a magnetic bar carbon paste electrode modified with reduced graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and a heterogeneous mediator. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015, 758, 68–77.
- [59] Malik, P., Srivastava, M., Verma, R., Kumar, M., Kumar, D., Singh, J. Nanostructured SnO<sub>2</sub> encapsulated guar-gum hybrid nanocomposites for electrocatalytic determination of hydrazine. *Materials Science and Engineering*:

C. 2016, 58, 432–441.

- [60] Aziz, M., Kawde, A.N. Gold nanoparticle-modified graphite pencil electrode for the high-sensitivity detection of hydrazine. *Talanta*. 2013, 115, 214–221.
- [61] Zhang, C., Wang, G., Ji, Y., Liu, M., Feng, Y., Zhang, Z., Fang, B. Enhancement in analytical hydrazine based on gold nanoparticles deposited on ZnO-MWCNTs films. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010, 150, 247–253.
- [62] Fang, B., Zhang, C., Zhang, W., Wang, G. A novel hydrazine electrochemical sensor based on a carbon nanotube-wired ZnO nanoflower-modified electrode. *Electrochimica Acta*. 2009, 55, 178–182.
- [63] Bakır, Ç.C., Şahin, N., Polat, R., Dursun, Z. Electrocatalytic reduction of oxygen on bimetallic copper–gold nanoparticles–multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2011, 662, 275–280.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Sibel KARACA

Doğum Tarihi: 25.03.1995

Doğum Yeri: Manisa/ Köprübaşı

İletişim: [Sibel\\_5444@hotmail.com](mailto:Sibel_5444@hotmail.com)



### Eğitim Durumu

Lise: Bayraklı Lisesi /Sayısal Bölümü (2007-2011)

Lisans: Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2011-2015)

Yüksek Lisans: Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Analitik Kimya (2015-2019)

### Uluslararası Kongrelerde Sunulmuş Bildiriler

1. Karaca Sibel, Koçak Süleyman, Özdokur Kemal Volkan, Ertaş Fatma Nil (2017). PREPARATION OF VANADIUM - RUTHENIUM OXIDE / GOLD COMPOSITE ELECTRODES AND THEIR USE IN HYDRAZINE OXIDATION. VIII. International Congress on Analytical Nanoscience and Nanotechnology (Özet Bildiri/Poster)
2. KARACA Sibel, Özdokur Kemal Volkan, Ertaş Fatma Nil, Koçak Süleyman (2018). PULSED DEPOSITED RUTHENIUM AND VANADIUM OXIDEMODIFIED NANOCOMPOSITE SURFACES AND ELECTROCHEMICAL HYDRAZINE OXIDATION. IV. International Ege Composite Materials Symposium KOMPEGE 2018, 920-926. (Tam Metin Bildiri/Poster)
3. Karaca Sibel, Koçak Süleyman, Özdokur Kemal Volkan, Ertaş Fatma Nil (2018). CHARACTERIZATION OF PULSED DEPOSITED VANADIUM AND RUTENIUM OXIDE MODIFIED GOLDEN NANOPARTICLES SURFACES AND THEIR CATALYTIC APPLICATION FOR HYDRAZINE OXIDATION. 14th Nanoscience and Nanotechnology Conference (Özet Bildiri/Poster)