

**POLIVINILFERROSEN MODIFIYE
ELEKTROTLARDA OKSİJENİN
ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİNİN
İNCELENMESİ**

Özlem GÖKDOĞAN

**Yüksek Lisans Tezi
KİMYA ANA BİLİM DALI**

İSPARTA-2004

T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİVİNİL FERROSEN MODİFİYE ELEKTROTLARDA
OKSİJENİN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİNİN
İNCELENMESİ

ÖZLEM GÖKDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
İSPARTA, 2004

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TESEKKÜR.....	v
SEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1.GİRİŞ.....	1
2.MODİFİYE ELEKTROTLAR.....	4
2.1 . Elektrotların Polimer Film ile Kaplanması.....	4
2.2. Modifiye Elektrotla Gümüş Biriktirilmesi.....	7
2.3. Oksijenin Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	9
3.POLİVİNİLFERROSEN MODİFİYE ELEKTROTLAR.....	15
4. KULLANILAN DENEYSEL YÖNTEMLER.....	22
4.1. Gerilim Kontrollü Elektroliz.....	22
4.2. Kronoamperometri.....	24
4.3. Dönüştürme Voltametri.....	25
5. DENEYSEL KISIM.....	27
5.1. Kullanılan Çözününün Saflastırılması.....	27
5.2. Kullanılan Elektrotlar.....	27
5.3. Kullanılan Aletler.....	27
5.4. Elektroliz Hücresi.....	28
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTISMA.....	29
6.1. Modifiye Elektrodun Hazırlanması.....	29
6.1.1. Elektrodun PVF ile Modifiye Edilmesi.....	29
6.1.2. Elektrodun PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ ile Modifiye Edilmesi.....	30
6.2. AgNO ₃ Bileşiminin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi.....	31
6.3. PVF Modifiye Elektrodunun Gümüş için Önderistirme Ortamı Olarak Kullanılması.....	34

6.3.1. Kaplama Süresi Etkisi	36
6.3.2. AgNO ₃ Biriktirme Süresi.....	37
6.3.3. PVF Derisimi Etkisi.....	37
6.3.4. AgNO ₃ Derisimi Etkisi.....	38
6.4. Oksijenin Elektrokimyasal İndirgenmesinin İncelenmesi.....	41
6.4.1. GC Elektrotta O ₂ ' in İndirgenmesi.....	41
6.4.2. PVF Kaplanmış Camsi Karbon Elektrotta O ₂ ' in İndirgenmesi.....	46
6.4.2.1. Kaplama Süresi Etkisi	46
6.4.2.2. PVF Derisimi Etkisi.....	47
6.4.3. PVF-Ag-GC Elektrotta O ₂ ' in İndirgenmesi.....	53
6.4.3.1. Gümüş Biriktirme Süresi.....	53
6.4.3.2. Gümüş Derisim Etkisi.....	54
6.4.4. PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ Kaplı GC Elektrotta O ₂ ' in İndirgenmesi.....	59
6.4.5. Oksijenin İndirgenmesine Ortam pH' inin Etkisinin İncelenmesi.....	66
6.5. O ₂ ' in İndirgenme Reaksiyonuna Modifiye Yüzeyin Etkisi.....	74
7. SONUÇLAR.....	80
8. KAYNAKLAR.....	82

ÖZET

Bu çalışmada; gümüşün PVF ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrotta gümüşün biriktirilmesi ve oksijenin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu incelenmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde gümüş nitrat bileşiminin kaplanmamış elektrottaki ve modifiye elektrotlardaki davranışı incelenerek modifiye yüzeyin, bu bileşimin elektrokimyasal davranışına bir etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Bu modifiye yüzeylerde bulunan PVF merkezlerinin, gümüş iyonlarının kimyasal olarak indirgenmesinde aracılık ettiği bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise kaplanmamış camsi karbon (GC), PVF kaplanmış (PVF-GC) ve PVF kaplı gümüş biriktirilmiş camsi karbon (PVF-Ag-GC) elektrotlarda oksijenin indirgenmesi çalışılmıştır. Bu elektrotların elektrokimyasal davranışı farklı destek elektrolitlerde ve pH' larda incelenmiştir. Oksijenin indirgenme potansiyeli artan pH la daha pozitif potansiyellere kaymıştır. Camsi karbon elektrotta -0,85 V tek indirgenme piki, modifiye elektrotlarda ise -0,55 V ve -0,80 V' da iki indirgenme piki gözlenmiştir. Bu piklerden ilki O₂' in H₂O₂' e iki elektronlu indirgenmesini, ikincisinin ise H₂O₂' in H₂O' a indirgenmesini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Modifiye elektrotlar, oksijenin indirgenmesi, polivinilferrosen, gümüş biriktirme

ABSTRACT

In this work, determination of silver and reduction of oxygen was investigated by using poly(vinylferrocene) (PVF) modified glassy carbon electrodes.

In the first part of the study, the electrochemical behavior of silver nitrate in the uncoated electrode was studied and it was researched that whether the modified surface had an effect on the electrochemical behavior of this compound. It was found that the PVF centers on these modified surfaces mediate in the reduction of the silver ions chemically.

In the second part of the study, the electroreduction of oxygen has been studied on bare glassy carbon (GC), polyvinylferrocene coated GC (PVF-GC) and polyvinylferrocene coated silver deposited GC (PVF-Ag-GC) electrodes. The electrochemical behavior of these electrodes was examined at different electrolytes and pHs. The reduction potential of oxygen shifted to more positive potentials with increasing pH. Two reduction peaks were observed at $-0,55$ V and $-0,80$ V vs. SCE on modified electrodes but one reduction peak was observed at $-0,85$ V on bare GC electrode. The former peak was assigned to the two electron reduction of O_2 to H_2O_2 , while the latter was the reduction of H_2O_2 to H_2O on modified electrodes.

Key Words: Modified electrodes, reduction of oxygen, poly(vinylferrocene), silver deposition.

TESEKKÜR

Çalışmalarım süresince ilgi, destek ve katkılarını esirgemeyen Danışman Hocam Prof. Dr. Handan GÜLCE' ye, malzeme problemlerini aşmamda yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ahmet GÜLCE' ye ve bu tezin yürütülmesi için gerekli malzeme temininde maddi desteği sağlayan S.D.Ü. Araştırma Fonuna teşekkür ederim.

SEKILLER DIZINI

	Sayfa
Sekil 2.1. Film kaplanmış elektrotlarda elektroaktif türlerin olası reaksiyon mekanizmaları için sematik gösterimler.....	5
Sekil 3.1. Ferrosen polimerinin yükseltgenme- indirgenme tepkimesi.....	15
Sekil 3.2. Elektrokimyasal olarak katkılanmış PVF.....	16
Sekil 4.1. a)Kronoamperometrik uyari, b)Kronoamperometrik cevap.....	25
Sekil 4.2. (a)Dönüslümlü voltametri de elektroda uygulanan gerilim programi (b)Elde edilen akim- gerilim egrisi.....	26
Sekil 5.1. Elektrokimyasal çalısmaların yapıldığı hücre.....	28
Sekil 6.1. 0,1 M NaClO ₄ çözeltilisinin metilen klorürdeki PVF çözeltilisinde daldırma-kurutma yöntemi ile kaplanmış ve kaplanmamış camsi karbon elektrotteki dönüşümlü voltamogrami.....	30
Sekil 6.2. 0,1 M NaClO ₄ çözeltilinin PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ ile kaplanmış camsi karbon elektrotteki dönüşümlü voltamogrami.....	31
Sekil 6.3. 0,1 M NaClO ₄ ' daki 0,1 mM AgNO ₃ çözeltilisinin ile PVF kaplanmış ve kaplanmamış camsi karbon elektrotteki dönüşümlü voltamogrami.	32
Sekil 6.4. (a)PVF kaplı (b) PVF kaplı gümüş biriktirilmiş camsi karbon elektrodun optik mikroskop görüntüleri.....	33
Sekil 6.5. 0,1 M NaClO ₄ çözeltilisinin Ag (0,1mM) biriktirilmiş PVF-GC elektrotta dönüşümlü voltamogrami.....	34
Sekil 6.6. 0,1 M NaClO ₄ çözeltilisinin Ag (0,005mM) biriktirilmiş PVF-GC elektrotta dönüşümlü voltamogrami.....	35
Sekil 6.7. PVF-Ag-GC elektrotta PVF kaplama süresinin gümüşün yükseltgenme pik akimina etkisi.....	36
Sekil 6.8. PVF-Ag-GC elektrotta Ag biriktirme süresinin gümüşün yükseltgenme pik akimina etkisi.....	37
Sekil 6.9. PVF-Ag-GC elektrotta PVF biriktirme süresinin gümüşün indirgenme pikine etkisi.....	38
Sekil 6.10. 0,1 M NaClO ₄ çözeltilisinin Ag (0,1 mM) biriktirilmiş PVF-GC elektrotta dönüşümlü voltamogrami.....	39

Sekil 6.11. 0,1 M NaClO ₄ çözeltisinin Ag (0,005 mM) biriktirilmiş PVF-GC elektrotta dönüşümlü voltamogramı.....	39
Sekil 6.12. 0,1 M NaClO ₄ çözeltisinin PVF-GC elektrotta biriktirilen Ag ⁺ Derisiminin gümüsün yükseltgenme pik akimina etkisi (dönüşümlü voltametriyle).....	40
Sekil 6.13. 0,1 M NaClO ₄ çözeltisinin farklı derisimdeki AgNO ₃ çözeltilerinde gümüs biriktirilmiş PVF-GC elektrotta diferansiyel puls voltamogramları.....	40
Sekil 6.14. 0,1 M NaClO ₄ çözeltisinin PVF-GC elektrotta biriktirilen Ag ⁺ derisiminin gümüsün yükseltgenme pik akimina etkisi (diferansiyel puls voltametri yöntemiyle).....	41
Sekil 6.15. GC elektrot için oksijenle doymuş ve azot geçirilip oksijenin uzaklaştırıldığı 0,1 M NaClO ₄ çözeltisinde dönüşümlü voltamogramlar.....	42
Sekil 6.16. GC elektrot için (I) 0 (II) 40, (III) 100, (IV) 220, (V) 400, (VI) 640, (VII)940, (VIII) 1120, (IX) 1360 sn O ₂ geçirilmiş 0,1 M NaClO ₄ çözeltisinde dönüşümlü voltamogramlar.....	43
Sekil 6.17. O ₂ ile doymuş 0,1 M NaClO ₄ çözeltisinde GC elektrotta (I)10 (II)20 (III)40 (IV) 60(V) 80 (VI)100(VII)200(VIII)300(IX)400(X)500 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar.....	44
Sekil 6.18. O ₂ ile doymuş 0,1 M NaClO ₄ çözeltisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramlar için pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi.....	44
Sekil 6.19. O ₂ ile doymuş 0,1 M NaClO ₄ çözeltisinde GC elektrotta -0,85 V ötesinde kronoamperometrik cevap eğrisi.....	45
Sekil 6.20. 0,1 M NaClO ₄ çözeltisinde (a) GC elektrot için -0,85 V ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap eğrisine ait Cottrell grafiği.....	46
Sekil 6.21. 0,1 M NaClO ₄ çözeltisinde PVF kaplanmış camsi karbon elektrot ile oksijenin indirgenmesine ait pik akımlarının kaplama süresi ile değişimi.....	47

- Sekil 6.22. Oksijenle doygun 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde ((I)0,93, (II)1,37 (III)1,48, (IV)1,50, (V)1,60)×10⁻⁷ mol PVF.cm⁻² film kalinliklarında PVF-GC elektrotlarda kaydedilen O₂' in indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar..... 48
- Sekil 6.23. PVF-GC elektrot için (I) 0, (II) 40, (III) 100, (IV) 220, (V) 400, (VI) 640, (VII) 940 (VIII) 1120, (IX) 1360 sn O₂ geçirilmiş 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde dönüşümlü voltamogramları..... 49
- Sekil 6.24. PVF-GC elektrotta kararlı hal voltamogramları elde edildikten sonra 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde (I)0,0015 M (II)0,0030 M (III)0,0060 M (IV)0,0121 M (V)0,0242 M deris imlerde H₂O₂' in eklenmesiyle kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar..... 50
- Sekil 6.25. O₂ ile doygun 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde PVF-GC elektrotta (I)10, (II)20, (III)40, (IV)60, (V) 80, (VI) 100, (VII)200, (VIII)300, (IX)400, (X)500 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları..... 51
- Sekil 6.26. O₂ ile doygun 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde PVF-GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramları için pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi..... 51
- Sekil 6.27. 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde PVF-GC elektrotta (I) -0,55 V(II) -0,8 V ötesindeki sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap eğrisi..... 52
- Sekil 6.28. 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde PVF-GC elektrot için (I) -0,55 V (II)-0,80 V ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap eğrilerine ait Cottrell grafikleri..... 52
- Sekil 6.29. (I)0,005 mM (II)0,05 mM (III)0,5 mM (IV)5mM mM (V)50mM AgNO₃ çözeltilisinde 1 er dakika bekletilip gümüş biriktirilmiş PVF-GC elektrodun oksijenle doygun 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde oksijenin indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar..... 55
- Sekil 6.30. PVF-Ag-GC elektrot için (I) 0 (II) 40, (III) 100, (IV) 220, (V) 400, (VI) 640, (VII) 940, (VIII) 1120, (IX) 1360 sn O₂ geçirilmiş 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde dönüşümlü voltamogramlar..... 56

Sekil 6.31. O ₂ ile doygun 0,1 M NaClO ₄ çözeltilisinde PVF-Ag-GC elektrotta (I)10, (II)20, (III)40, (IV)60, (V) 80, (VI) 100, (VII)200, (VIII)300, (IX)400, (X)500mV/starama hizlarinda dönüslü voltamogramlari..	57
Sekil 6.32. O ₂ ile doygun 0,1 M NaClO ₄ çözeltilisinde PVF-Ag-GC elektrotlarda elde edilen dönüslü voltamogramlari için pik akimlarinin tarama hizinin karekökü ile degisimi.....	57
Sekil 6.33. 0,1 M NaClO ₄ çözeltilisinde PVF-Ag-GC elektrotta (I) -0,55 V (II) 0,80 V ötesindeki sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap egrisi.....	57
Sekil 6.34. 0,1 M NaClO ₄ çözeltilisinde PVF-Ag-GC elektrot için (I) -0,55 V (II)-0,80 V ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap egrilerine ait Cottrell grafikleri.....	59
Sekil 6.35. O ₂ ile doygun 0,1 M NaClO ₄ çözeltilisinde PVF-GC elektrotta dönüslü voltamogrami.....	60
Sekil6.36.O ₂ ile doygun 0,1 M NaClO ₄ çözeltilisinde (I)6,40×10 ⁻⁶ mol PVF.cm ⁻² , (II)5,08×10 ⁻⁶ mol PVF.cm ⁻² , (III)1,08×10 ⁻⁶ mol PVF.cm ⁻² , (IV)4,92×10 ⁻⁶ mol PVF.cm ⁻² , (V)3,96×10 ⁻⁶ mol PVF.cm ⁻² polimer film kalinliklarina sahip PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ -GC elektrotlarda dönüslü voltamogramlar.....	61
Sekil 6.37. O ₂ ile doygun 0,1 M NaClO ₄ çözeltilisinde GC elektrotta ve 3,96×10 ⁻⁶ mol PVF.cm ⁻² polimer film kalinlikliga sahip PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ -GC elektrotta dönüslü voltamogramlar.....	62
Sekil 6.38. O ₂ ile doygun 0,1 M pH 3 fosfat tamponunda GC elektrotta ve PVF-GC modifiye elektrotta oksijenin indirgenmesine ait dönüslü voltamogramlar.....	63
Sekil 6.39. O ₂ ile doygun 0,1 M pH 5 fosfat tamponunda GC elektrotta ve PVF-GC modifiye elektrotta oksijenin indirgenmesine ait dönüslü voltamogramlar.....	63
Sekil 6.40. O ₂ ile doygun 0,1 M pH 6 fosfat tamponunda GC elektrotta ve PVF-GC modifiye elektrotta oksijenin indirgenmesine ait dönüslü voltamogramlar.....	64

Sekil 6.41. O ₂ ile doymun 0,1 M pH 7 fosfat tamponunda GC elektrotta ve PVF-GC modifiye elektrotta oksijenin indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar.....	64
Sekil 6.42. O ₂ ile doymun 0,1 M pH 9 fosfat tamponunda GC elektrotta ve PVF-GC modifiye elektrotta oksijenin indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar.....	65
Sekil 6.43. O ₂ ile doymun 0,1 M pH 12 fosfat tamponunda GC elektrotta ve PVF-GC modifiye elektrotta oksijenin indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar.....	65
Sekil 6.44. O ₂ ile doymun 0,1 M pH 7 fosfat tamponunda ((I)0,93 (II)1,37,(III)1,48,(IV)1,50,(V)1,60)×10 ⁻⁷ mol PVF.cm ⁻² film kalinliklarında PVF-GC elektrotlarda kaydedilen O ₂ ' in indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar.....	67
Sekil 6.45. Oksijenle doymun pH 3 fosfat tamponunun GC, PVF-Ag-GC, PVF-GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramları.....	68
Sekil 6.46. Oksijenle doymun pH 5 fosfat tamponunun GC, PVF-Ag-GC, PVF-GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramları.....	68
Sekil 6.47. Oksijenle doymun pH 6 fosfat tamponunun GC, PVF-Ag-GC, PVF-GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramları.....	69
Sekil 6.48. Oksijenle doymun pH 7 fosfat tamponunun GC, PVF-Ag-GC, PVF-GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramları.....	69
Sekil 6.49. Oksijenle doymun pH 9 fosfat tamponunun GC, PVF-Ag-GC, PVF-GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramları.....	70
Sekil 6.50. Oksijenle doymun pH 12 fosfat tamponunun GC, PVF-Ag-GC, PVF-GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramları.....	70
Sekil 6.51. PVF-Ag-GC, PVF-GC, GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesine ait pik potansiyelinin ortam pH ile değişimi.....	71
Sekil 6.52. PVF-GC elektrotta kararlı hal voltamogramları elde edildikten sonra 0,1 M fosfat tamponunda (I)0,0015 M (II)0,0030 M (III)0,0060 M (IV)0,0121 M (V)0,0242 M derisimlerde H ₂ O ₂ ' in eklenmesiyle kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.....	72

- Sekil 6.53. 0,1 M pH 7 fosfat tamponunda a. GC elektrotta (-0,8 V), b. PVF-GC elektrotta ((I)-0,55 V, (II)-0,8 V), c. PVF-Ag-GC elektrotta sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap egrileri ve Cottrell grafikleri..... 73
- Sekil 6.54. 0,1 M pH 12 fosfat tamponunda a. GC elektrotta (-0,8 V), b. PVF-GC elektrotta ((I)-0,55 V, (II)-0,8 V), c. PVF-Ag-GC elektrotta sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap egrileri ve Cottrell grafikleri..... 74
- Sekil 6.55. O₂ ile doygun 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde (I) GC, (II) PVF-GC, (III) PVF-Ag-GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramlari..... 76
- Sekil 6.56. O₂ ile doygun 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde GC, PVF-GC, PVF-Ag-GC elektrotlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlari için pik akimlarinin tarama hizinin karekökü ile degisimi..... 77

ÇİZELGELER DIZINI**Sayfa**

Çizelge 6.1. O ₂ ile doymun 0,1 M NaClO ₄ çözeltilisinin GC, PVF-GC, PVF-Ag-GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesi sırasında aktarilan e- mol sayısı.....	78
Çizelge 6.2. O ₂ ile doymun 0,1 M pH 7 fosfat tamponunun GC, PVF-GC, PVF-Ag-GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesi sırasında aktarilan e- mol sayısı.....	78
Çizelge 6.3. O ₂ ile doymun 0,1 M pH 1,65 fosfat tamponunun GC, PVF-GC, PVF-Ag-GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesi sırasında aktarilan e- mol sayısı.....	79

1.GIRIS

Modifiye elektrot araştırmaları son yılların oldukça popüler konularından biridir. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların elektrosentez, elektrokataliz ve enerji dönüşümü amacıyla kullanımından başka bu elektrotlar elektroanalizde giderek artan bir ilgi görmektedir. Metalik bir elektrodu ince elektroaktif polimer ile kaplamak modifiye elektrotların hazırlanmasında çok uygun bir yoldur. Elektrot polimer bir filmle kaplandığında yüzey özellikleri kontrol edilebildiğinden bu elektrotlar elektroanaliz amacıyla kullanılabilir. Eser miktardaki iyonların seçimli ve duyarlı olarak belirlenmesini amaçlayan analitik yöntemlerin gelişmesinde kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar büyük bir potansiyel oluşturmaktadır. Bundan başka elektrokimyasal tepkime hızının denetlenmesi gibi istenilen özellikleri elde etmede de kullanılır. Ayrıca elektron aktarım tepkimelerinin hızlandırılması, seçimli biriktirme ve elektrot yüzeyine biyolojik reaktiflerin tutturulmasıyla elde edilen biyosensörlerle yapılan çalışmalar polimer film elektrotlarının uygulamalarına örnektir.

Polimer modifiye elektrotları çeşitli elektrot reaksiyonlarını gerçekleştirmeyi sağlayan elektrokatalizörler olarak da kullanılabilir. Elektrokatalizör, bir kimyasal tepkimede elektrot yüzeyindeki heterojen katalizör olarak tanımlanabilir. Elektrot yüzeyine kaplanmış katalizör madde elektrolit ortamından kolayca ayrılabilmesi ve çok az miktarda kullanılmasından dolayı büyük avantajdır. Bu tür tepkimeler özellikle yakıt hücrelerinde ve organik maddelerin elektrosentezinde teknolojik olarak uygulama alanı bulurlar.

Yakıt pilleri, bir yakıt ile yükseltgen arasındaki tepkime sonucu elde edilen kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Bilinen pillerden farklı olarak, reaktant beslemesi yapıldığı ve ürünler ortamdan alındığı sürece akım verirler. Bu özellik, yakıt pillerinin başlıca avantajlarından biridir. Bilinen güç kaynaklarına göre daha verimlidirler. Isı kaybı olmadığı için %60-80 gibi yüksek bir verimle çalışırlar; oysa bilinen pillerde verim %30-40 'i geçmemektedir.

Modifiye elektrotlar hidrojen olusumu, metanol yükseltgenmesi, oksijenin suya 4-elektronlu indirgenmesi gibi teknolojik önemi olan çeşitli reaksiyonlara gelismis katalitik aktiviteleri saglar. Çeşitli organik moleküllerin elektroindirgenmesi için metal eklenmiş bazı polimer filmleri iyi sistemler olarak bilinmektedir. Büyük yüzeyli platin elektrotları özellikle yakit pili araştırmalarında organik moleküllerin indirgenmesi için kullanılabilir. Platin katalizörleri, sensörler ve polimer elektrot membranlı yakit hücreleri gibi birçok cihazda kullanılmaktadır.

Modifiye elektrotlar piller dışında korozyon, uygulamalı elektrokimyanın diğer alanlarında elektrot proseslerinde, birtakım özel elektron transfer reaksiyonlarının enerji dağılımı ve adyabatik olmayan reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanılır.

Oksijenin elektrokatalitik indirgenme reaksiyonu yakit hücreleri ve hava pillerindeki öneminden dolayı son yıllarda geniş çalışma alanı bulmuştur. Oksijenin indirgenme mekanizması ve kinetiği çeşitli katot materyalleri ve elektrotları kullanılarak incelenmektedir. Bu reaksiyonları gerçekleştirmek için yüksek katalitik aktiviteye sahip olan karbon elektrotların geliştirilmesine çalışılmaktadır. Termodinamik sınırlar içinde oksijenin 4-elektronlu indirgenmesini basarmak zordur ve oksijenin indirgenme oranını artırmak için genellikle katalizör olarak karbon üzerine metal kompleksleri tutuklanmış elektrotlar kullanılır.

Vinilferrosenin plazma polimerizasyonu ile camsi karbon ve Pt elektrot yüzeyine kaplanan ince polimer filmlerin elektrokimyasal davranışı, bu filmlerin yükseltgenme ve indirgenmesi sırasında yük aktarımı, difüzyon hızları ve aktivite ilişkileri çeşitli çalışmacılar tarafından incelenmiştir. Ayrıca literatürde verilen çeşitli çalışmalarda elektrokimyasal olarak polivinilferrosen kaplanmış Pt elektrotlarda polimer filminin kararlılığı, bu elektrodun bir referans elektrot olarak kullanılabilirliği, polimer filminin yapısı ve elektron transfer mekanizması, bu elektrot ile yapılan dönüşümlü voltametrik çalışmalar ile bu çalışmaya ait sayısal simulasyon modelinin çıkarılması da gerçekleştirilmiştir. Poli(vinilpiridin/vinilferrosen) ve poli(vinilbipridin/vinilferrosen) kopolimer filmleri metal iyonlarının analizinde kullanılmıştır. Doldurulabilen pillerde elektrot aktif maddesi olarak PVF' in

kullanilabilirliği de incelenmiştir. Yukarıda belirtilen alışmalar PVF' in modifiye edici olarak önemini ortaya koymaktadır.

Bu alışma da sulu çözeltilerdeki gümüsün PVF ile modifiye edilmiş yüzeyde biriktirilmesi, PVF modifiye elektrodunda ve gümüs biriktirilmiş PVF modifiye elektrodunda oksijenin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu incelenmiştir. Çalışma elektrodu olarak camsi karbon elektrot kullanılmıştır. Gmsn modifiye elektrodaki önderistirme islemi sırasında herhangi bir potansiyel uygulanmamıştır. PVF kaplanmış camsi karbon elektrot Ag^+ zeltisinde bekletilerek kimyasal indirgeme yoluyla gümüsün modifiye elektrotta birikmesi sağlanmıştır. Uygulama son derece basittir ve analiz süresi oldukça kısadır. Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi dnsml voltametri yöntemi ve kronoamperometri yöntemleri ile incelenmiştir. Oksijenin indirgenmesine PVF modifiye elektrodunun, ortam pH' inin ve ayrıca kullanılan elektrolitin etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmalarda şimdiye kadar gümüs tayininde ve oksijenin indirgenmesinde hiç kullanılmamış olan PVF modifiye elektrotu ilk kez bu amaçla kullanılmıştır.

2.MODIFIYE ELEKTROTLAR

Polimerler uzun bir süre preparatif organik sentezlerde anlaşılamayan yan ürünler olarak tanımlanmıştır. Ayrıca elektrosentez sırasında elektrodun kaplanması da tamamen istenmeyen bir olay olarak görülmüştür. Ancak 1920' den bu yana kimyasal polimerizasyon giderek artan bir ilgi görmeye başlamıştır. 1950' lerden sonra ise elektrot yüzeylerinin polimerle kaplanarak modifiye elektrot eldesi ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır.

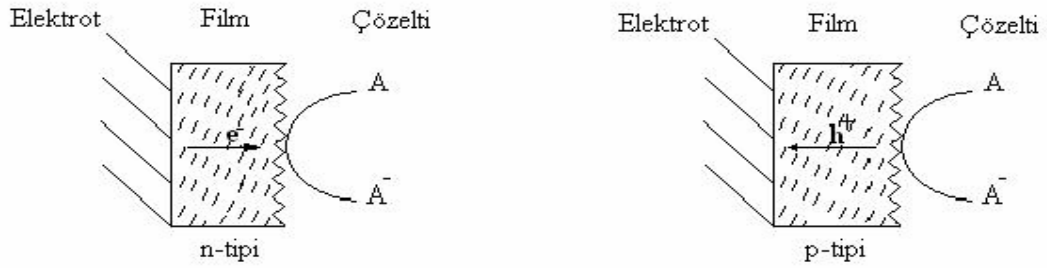
Elektrokimyasal yöntemler organik ve anorganik bileşiklerin sentezlerinde ve bunların analizlerinde önemli uygulamalara sahiptir. Elektrot geriliminin kontrolü ile farklı serbest enerji değerine sahip elektron kaynağı elde edilebilir. Ayrıca geçen akımın integrasyonu ile elektrot-çözelti ara yüzeyini geçen elektronlar büyük bir duyarlılıkla belirlenebilir. Ancak elektrotların analiz ve sentez amacı ile kullanılabilirliğini azaltan bazı durumlarla karşılaşılabilir. Buna örnek olarak, elektrodun istenmeyen çökme ya da adsorpsiyon olayları ile kirlenmesi ve asiri gerilim uygulamasını gerektiren düşük elektrokimyasal tepkime hızına sahip tepkimelerin varlığı gösterilebilir. Elektrot yüzeyinin kimyasal yapısının değiştirilmesi ile bu istenmeyen olaylar çoğu kez kontrol edilebilir. Elektroanalitik kimyacılar 1970 ortalarına kadar C, Au, Hg ve Pt türü elektrotları kullanmışlardır. Ancak kimyasal reaktiflerin elektrot yüzeyine bağlanması ile elektrot yüzeyine tutturulan bu reaktiflerin kimyasal özelliklerini gösterdiği belirlendikten sonra modifiye elektrotlarla ilgili yapılan çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Uygun reaktif seçimi ile elektrokimyasal tepkime hızının kontrolü ve seçiciliği gibi istenilen özelliklerde elde edilebilmiştir (Murray vd., 1987).

2.1. Elektrotların Polimer Film ile Kaplanması

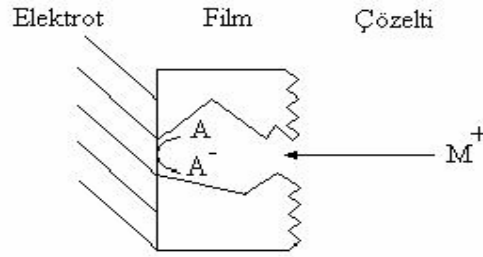
İnce polimerik filmlerle kaplanmış elektrotların hazırlanması ve bu elektrotların elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Polimerik filmin çalışılan ortamda çözünmemesi ve kararlı olması önemlidir. Çözeltideki elektroaktif maddelerin polimer kaplı elektrotlardaki

elektrokimyasal davranışının incelenmesi sırasında tepkime hızının düşmesi bazı durumlarda söz konusu olabilir. Kütle aktarımı çoğunlukla polimer yapıdaki ince kanallar yoluyla gerçekleşmektedir. Elektronik yük aktarım mekanizması ise değişik şekillerde yürüyebilir (Novak vd., 1980). Elektrokimyasal tepkimelere polimer kaplamanın etkisi incelenmiş ve elektroaktif türlerin tepkimelerine ait dört farklı mekanizma önerilmiştir (Peerce ve Bart, 1980).

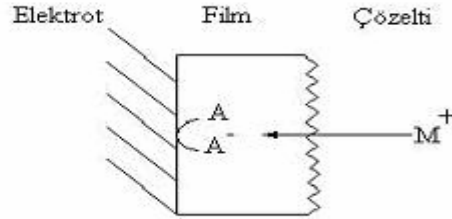
A. Yarıiletkenler



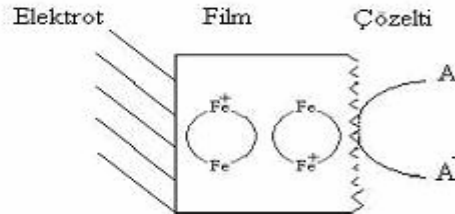
B. İnce kanallardan geçerek difüzyon



C. Film yapısından difüzyon



D. Aracının elektron transferi



Sekil 2.1. Film kaplanmış elektrotlarda elektroaktif türlerin olası reaksiyon mekanizmaları için sematik gösterimler. A, Elektro aktif türleri; M^+ , karsit iyon, e^- , elektronu; h^+ , ince kanalları göstermektedir (Peerce ve Bard, 1980)

Bu mekanizmalar (a) elektroaktif maddenin film-çözelti ara yüzeyindeki tepkimesi (b) filmdeki ince kanallardan difüzlener elektroaktif maddenin elektrot yüzeyindeki tepkimesi, (c) elektroaktif maddenin çözeltidekinden farklı bir difüzyon hızıyla polimerik filmde elektrot-film ara yüzeyine difüzyonu sonucu oluşan elektrokimyasal tepkime, (d) filmdeki elektroaktif grupların indirgenip yükseltgenerek elektrokimyasal tepkimeye aracılık etmesi. Bu tür elektron transferi yalnızca polimerin kendisi elektroaktif olduğu zaman gerçekleşebilir.

Polimer filmi ile kaplanmış elektrot yapımında monomer ya doğrudan elektrot yüzeyinde polimerleştirilir, ya da önceden kimyasal polimerizasyon ile elde edilmiş polimerler kaplamada kullanılabilir (Murray, 1984).

Monomerlerin elektrot yüzeyinde doğrudan polimerik film oluşturulmasında kullanılan üç yöntem vardır: bunlar ; (a) elektrokimyasal polimerizasyon, (b) organosilan kondenzasyonu ve (c) plazma polimerizasyonudur. Elektrokimyasal yolla radikal oluşturabilen tepkimelerle başlatılan elektrot yüzeyindeki polimerizasyon sonucu elde edilen bileşimin bu yüzeyde çöktürülmesi ya da adsorpsiyonu ile polimerik film oluşturulabilir. Bunlar elektroaktif ya da elektroaktif olmayan filmler olabilir. Wrighton ve arkadaşları ferrosen, viyolojen, pirol, ve kinon süstitue organosilan reaktiflerini kullanarak elektroda çapraz bağlanma ile tutturulmuş (-SiOSi-) polimerlerini oluşturmuşlardır. Bu yöntemle elde edilen polikationik viyolojen polimerler anyonlar için iyon değişim filmi olarak kullanılmıştır. Murray ve Evans grupları ise vinil ferrosenden elektroaktif polimerik filmler oluşturmak için plazma polimerizasyonu yöntemini kullanmışlardır (Daum vd., 1980; Nowak vd., 1980; Rolison vd., 1981).

Kimyasal polimerizasyonla elde edilmiş polimerlerin elektrot yüzeyinde kaplanmasında ise polimer çözeltilerinden (a) elektrot yüzeyine elektrokimyasal çöktürme, (b) daldırıp kurutma ya da damlatma-döndürerek buharlaştırma yöntemleri kullanılabilir. Elektrokimyasal çöktürme yönteminde polimer çözeltisine daldırılan elektroda uygun bir gerilim uygulanarak yapılan elektrolizle polimer elektrot yüzeyinde biriktirilir. Daldırıp kurutma yönteminde elektrot polimer çözeltisinde bir

süre bekletildikten sonra kurutulur. Damlatma-döndürerek buharlaştırma yönteminde ise elektrot yüzeyine polimer çözeltisi damlatılıp elektrodun döndürülmesi yolu ile çözücü buharlaştırılır.

Polimer modifiye elektrotların hazırlanmasında temel olarak üç tür polimer kullanılır. Bunlar redoks polimerleri, elektronik olarak iletken polimerler ve iyon değişim polimerleridir (Murray vd., 1987).

Redoks polimerlerinde kaplanan polimerin kendisi de elektroaktiftir. Elektriksel iletkenlik polimerin yapısındaki yükseltgenmiş ve indirgenmiş gruplar arasında elektron atlaması yolu ile sağlanır. Ferrosen polimerleri bu türe örnek gösterilebilir.

Iyon değiştirici polimer filmler Oyama ve Anson tarafından ortaya atıldıktan sonra bu konuda önemli çalışmalar yapılmıştır (Oyama ve Anson, 1980). Bu filmler eser analiz için oldukça önemli olup ayrıca elektro kataliz çalışmalarında da kullanılmıştır. Nafyon yada poli-L-lysine kopolimeri gibi poli elektrolit filmler bu türe örnek verilebilir. Elektro aktif olmayan iyon değişim polimer filmleri yük dengeleyen karsit iyonların elektroaktif bir iyon ile değişimi yolu ile elektroaktif yapılabilir. Protonlanmış polivinilpiridin filmindeki ClO_4^- karsit iyonunun $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ile değişimi bu duruma örnektir.

2.2. Modifiye Elektrotlarda Gümüş Biriktirilmesi

Gümüş normalde hayvan ya da insan dokularında görülmez fakat genel kullanımındaki farklı materyallerde bulunur. Doğal sularda ve biyolojik akiskanlarda bu metalin miktarı çok düşük olduğundan duyarlılığı yüksek analitik metotlara ihtiyaç duyulmuştur.

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların kullanılması ile farklı metallerin tayini ile ilgili yapılan bazı çalışmalar literatürde verilmiştir. Modifiye yüzeyin analitik amaçla kullanımına ait ilk çalışmalardan biri Lane ve Hubbert tarafından yapılmıştır (Lane vd.,1973).

Lorenzo ve grubu tarafından yapılan bir alısmada elektrotlar polivinilpridin ile modifiye edilmiş ve modifiye elektrotlara iyon değisimi yolu ile $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ veya $\text{Ir}(\text{Cl})_6^{3-}$ bağlanmıştır. Bu modifiye elektrotlarda gümüş iyonları polianyonik metal türlerinin gümüş komplekslerinin oluşması yoluyla biriktirilmiş ve gümüş tayini siyirma voltametri ile yapılmıştır (Lorenzo vd., 1992).

Labar ve grubu ise karbon pasta elektrodunda elektrolizle biriktirdikleri Ag^+ ve Cu^+ iyonlarını anodik siyirma voltametri yöntemiyle tayin etmişlerdir. Elektrokimyasal alısmalar pH 0.1 den 9.7 ye değisen 14 farklı destek elektrolit ile yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu metodun dinamik aralığı $0,05 \mu\text{g/L}^{-1}$ - $400 \mu\text{g/L}^{-1}$ arasındadır ve toplam analiz süresi 30 sn ile 10 dk arasında değismektedir (Labar vd., 1997).

Baska bir alısmada ise fotograf banyo çözeltilerinde bulunan gümüş tayini için bir yöntem geliştirilmiştir. Bu alısmada kare dalga voltametri ve kronoamperometri yöntemleri kullanılarak 100 mg.L^{-1} ile 5 g.L^{-1} arasındaki gümüş miktarları tayin edilebilmiştir (Dilleen vd., 1998).

Gümüş iyonları ($\text{Ag}(\text{I})$), gümüş nitrat çözeltilerinden polibenzidin (poli-Bz) film elektrotta herhangi bir potansiyel uygulanmadan verimli bir şekilde önderistirmesi yapılmıştır. Poli-Bz filmleri asidik çözeltideki benzidin' de dönüşümlü voltametri yöntemi ile elektrobiriktirilmesi sağlanmıştır. $\text{Ag}(\text{I})$ iyonlarının filme elektrobiriktirilmesi pH' a bağlıdır. Nötral pH' da polimer zincirdeki imin-amin gruplarındaki azot protonlanmadığından gümüşün biriktirilmesi daha iyi sağlanır. Bu durumda $\text{Ag}(\text{I})$ iyonları H^+ iyonları ile polimer içindeki aynı yer için reaksiyona girme yarısı vermezler. $\text{Ag}(\text{I})$ iyonunun Poli-Bz elektrotla birleşmesini açıklamak için basit bir difüzyon modeli önerilmiştir. $\text{Ag}(\text{I})$ iyonlarının çözelti ve film arasındaki dağılımı sağlanmış ve uygun bir analitik uygulama verilmiştir (D' Eramao vd., 2000).

AgNO_3 çözeltilerine daldırılarak modifiye edilen camsi karbon elektrot; dönüşümlü voltametri, vakum teknikleri (AES ve XPS) ve STM ile çalışılmıştır. Ag^+ derisimi, bekletme zamanı, AgNO_3 çözeltisindeki oksijen varlığının etkisi incelenmiştir.

Gümüş ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrodun dönüşümlü voltamogramı gümüş elektrodunkine benzemektedir. Camsi karbon elektrotta biriktirilen gümüş miktarı modifiye işleminden önceki ön işlemlere bağlıdır. Elde edilen sonuçlar, Ag^{+} in indirgenmesinde fonksiyonel grupların aktif merkezler olarak rol oynadığını göstermektedir. Metal parçacıkları yüzeyde düzenli olarak birikmemektedir. Modifikasyon işlemi için bir mekanizma önerilmiştir (Dekanski vd., 2000).

Song ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada elektrokimyasal olarak hazırlanmış polipirol filmine Ag^{+} iyonu çöktürücü ve kompleks oluşturuca karsit iyonlar depolanmıştır. Polipirol filminde biriktirilen gümüş dönüşümlü voltametrik olarak tayin edilmiştir. Gümüş türleri, elektropolimerleştirilmiş polipirol filmlerde kimyasal olarak aktif karsit iyonların birikimi olmadan yakalanabilirler. Polipirol kaplamanın ve hazırlama şartının, yükseltgenme basamaklarının, çözelti bileşiminin, pH ve diğer metal iyonlarının varlığının önderistirme üzerine etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, biriktirilmiş gümüş türleri için yük ve pik akımının 2-150 μM derişim aralığında doğrusal değişim göstermektedir. Kobalt, nikel, kadmiyum, kurşun, çinko, demir gibi çalışılan birçok metal iyonları analizde belirgin bir girişim etkisi göstermemişlerdir. Bakir ve civa türleri ise girişimde bulunmuşlardır. Polipirol elektrotlarda gümüşün önderistirmesinde yer alan mekanizma bulunmuştur (Song vd., 2001).

2.3. Oksijenin Elektrokimyasal İndirgenmesi

Oksijenin elektrokatalitik indirgenmesi kobalt porfirin adsorplanmış camsi karbon elektrotta ve karbon mikroelektrotta O_2 ile doayun farklı pH' lardaki sulu çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Modifiye elektrotlarda oksijenin indirgenme potansiyeli (E_p) pH' a bağıllık göstermiştir. O_2 ' in elektrokimyasal indirgenmesi; Co-1 ya da Co₂-2 modifiye elektrotlarda H_2O_2 ' e $2e^{-}$ lu iken, dimerik Co₂-3 ya da Co₂-4 ile kaplanmış elektrotlarda ise H_2O ' a $4e^{-}$ la gerçekleşir. Dimerik Co₂-3 ve Co₂-4 katalizörlerinin $4e^{-}$ lu indirgenmesinin sebebi geometrisi ve dimerlerdeki iki porfirin çekirdeğindeki kobalt-kobalt merkezlerinin uzaklığının önemidir. Oksijenin kobalt porfirin ile elektrokatalitik indirgenme yolu pH dan bağımsizdir fakat oksijenin

indirgenme potansiyeli (E_p) pH' a baglidir. Oksijenin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu tersinmez ve difüzyon kontrollüdür (Choi vd., 1997).

Tse ve arkadaslari monomer ve polimer yapidaki tetra-aminofitalosiyantakobalt(II) (Co(II)TAPc) ile modifiye edilmiş grafit ve camsi karbon elektrotta oksijenin elektrokatalitik indirgenmesini incelemislerdir. Genis bir pH araliginda polimer yapı etkili ve kararlı bir katalizör iken monomer ise karasızdır. Buna ek olarak monomer yapidaki Co(II)TAPc kaplı modifiye elektrotta oksijenin hidrojenperoksit'e iki elektronlu indirgenmesi gerçekleşirken, polimer yapidaki Co(II)TAPc kaplı modifiye elektrotta oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesi gerçekleşmektedir (Tse vd., 1997).

Kompozit film elektrotlar; genis yüzey alanı, yüksek katalitik verim, yüksek duyarlılık ve kararlılık gibi özellikleriyle camsi karbon elektrot üzerine poli(o-fenilindiamin) film kaplandıktan sonra platin partiküllerinin biriktirilmesi ile hazırlanmıştır. Kompozit membran modifiye elektrotlar camsi karbon elektrot kullanılarak platin parçacıklarının poli(o-fenilindiamin) filmde kimyasal biriktirilmesi ile hazırlanmıştır. Modifiye elektrotlar oksijenin hidrojenperoksit'e indirgenmesinde yüksek katalitik aktivite göstermektedir. İndirgenme işlemi $4e^-$ lu gerçekleşmektedir. Elektrotların pH' a baglılığı ve kararlılığı çalışılmıştır. pH 3 ile 7 arasında pH' larda pik potansiyeli artan pH' la daha pozitif potansiyellere kaymaktadır, pH 7 ile 8 arasında keskin bir kayma, pH 8' in üstünde ise potansiyelde önemli bir kayma tespit edilmemiştir (Li vd., 1998).

Hu tarafından montmorillonite (SWy-2)-metil viyolojen (MV) ile modifiye edilmiş karbon elektrot geliştirilmiştir. SWy-2 ve MV' in moleküller arası kompleksi oksijenin indirgenmesi üzerine elektrokatalitik etkiye sahiptir. Oyama MV kaplı modifiye elektrotlarda oksijenin hidrojenperoksit'e iki elektronla indirgenmesini açıklamıştır. Kil kompleksi ve bazı araçların hidrojenperoksitin suya indirgenmesi için etkili bir katalizör olduğu bilinmektedir. Bu elektrokimyasal aktivite kil içindeki demir katyonlarından kaynaklanmaktadır. Oksijenin indirgenmesi pH 4,4 ve pH 12

arasındaki tampon çözeltilerde, farklı miktarlarda SWy-2 ve MV ile modifiye edilmiş karbon elektrotlarda çalışılmıştır. Bu modifiye elektrot enzim reaksiyonlarında harcanan oksijeninin elektrokimyasal tespiti için basit ve hızlı bir analitik metod olarak önerilmiştir (Hu vd., 1999).

Son zamanlarda sentezlenen antrakinon ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrotların hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu araştırılmıştır. Modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışı ve kararlılığı incelenmiş, asidik çözeltilerde dönüşümlü voltametri yöntemi ile çalışılmıştır. Optimum çalışma pH' i olarak pH 4,5 seçilmiştir. Modifiye elektrotların oksijenin hidrojen peroksit indirgenmesinde potansiyel elektrokatalizör olması dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve dönen disk elektrot voltametri yöntemleri ile test edilmiştir. Modifiye elektrodun yüzeyinde indirgenen oksijen için heterojen hız sabitleri Koutecky-Levich grafiği kullanılarak tespit edilmiştir. Bundan başka , oksijenle doymuş tampon çözeltilerde O₂' in difüzyon katsayısı değerlendirilmiştir (Salimi vd., 1999).

Elektrot yüzeyinin elektron transfer materyalleri ile modifiye edilmesi oksijenin indirgenmesi için elektrokatalitik aktiviteye sahip elektrotların hazırlanmasında genel bir yaklaşımdır. Çalışma elektrodu olarak kaliksaren ve metil viyolejen temelli kimyasal olarak modifiye edilmiş camsi karbon elektrot kullanılmıştır. Oksijenin hidrojen peroksit 2-elektronlu indirgenmesine ait -0.60 V da pik gözlenmiştir (Hu vd., 2000).

Poli(nile blue) modifiye camsi karbon elektroda dayanan yeni bir oksijen sensörü tanımlanmıştır. Modifiye elektrotlar nile blue çözeltisinde -0,6 V ve +1,0 V arasında tarama yapılarak hazırlanmıştır. Poli(nile blue)' nun elektrokimyasal davranışı 2-elektron ve 2-proton yüzey kontrollü yarı tersinir prosesle gösterilmektedir ve yük transfer katsayısı 0,17, elektron transfer hız sabiti 0,37 s⁻¹ olarak bulunmuştur. Modifiye elektrotlar O₂' in indirgenmesi için pH 4,8-5,5 arasında mükemmel bir elektrokatalitik aktivite göstermektedir. Çözeltideki oksijen konsantrasyonu ile katalitik pik akımı doğrusal olarak değişmektedir. 1,3×10⁻⁶ mol/L ile

$2,6 \times 10^{-5}$ mol/L arasındaki oksijen konsantrasyonunda doğrusaldır. Yüksek O_2 konsantrasyonunda O_2 ' in indirgenmesine modifiye elektrotların voltametik cevapları Michaelis-Menten davranışı göstermektedir. Sensör için K_m değeri 0,028 mmol/ L bulunmuştur (Ju vd., 2001).

Birçok enzimatik reaksiyonun reaksiyon ürünlerinden biri olan H_2O_2 ' in tespiti son zamanlarda ilgi çeken bir konu olmuştur. Kolesterol, glukoz ve trigliserid tayini üretilen hidrojen peroksit miktarı ile tespit edilmektedir. Sentetik monoklik ve tetragonal vanadyum biriktirilmiş zirkonyum ($VZrO_2$) camsi karbon elektrotlarda nötral sulu ortamda oksijen ve hidrojen peroksitin tespitinin yapılabildiği incelenmiştir (Domenech vd., 2002).

El-Deab ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada altın nanopartikülleri ile modifiye edilmiş altın elektrotta 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde oksijenin elektrokatalitik indirgenme reaksiyonunu incelemişlerdir. Modifiye edilmemiş altın elektrotta O_2 ' in indirgenmesi için -200 mV da tek indirgenme piki gözlenirken altın biriktirilmiş elektrotta +50 mV ve -250 mV da iki adet indirgenme piki gözlemlenmiştir bunlardan ilkinin O_2 ' in H_2O_2 ' e iki elektronlu indirgenmesine, ikincisinin ise H_2O_2 ' in H_2O ' a iki elektronlu indirgenmesine ait olduğunu göstermişlerdir. Kaplanmamış altın elektrotta indirgenme 3-elektron aktarımı gerçekleşmektedir. Altın parçacık büyüklüğünün mikron büyüklüğüne çıkmasıyla modifiye elektrodun katalitik aktivitesinde düşüş görülmüştür. Altın film kalınlığının ise oksijenin indirgenme reaksiyonuna etkisi olmadığı bulunmuştur (El-Deab vd., 2002).

Ramirez ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada camsi karbon elektrot üzerine biriktirilmiş monomerik (FePcTA) ve polimerik (poli-FePcTA) demir tetraaminofitalosiyanın, camsi karbon elektrot üzerinde biriktirilerek, O_2 ' in indirgenmesine elektrokatalitik aktivitesi araştırılmıştır. Elektropolimerizasyonla hazırlanmış ligand (poli- H_2PcTA)' in aktivitesi de incelenmiştir. Bu polimerin aktivitesinin monomerik ve polimerik FePcTA' nin aktivitesinden çok daha düşük olduğu bulunmuştur. Elektropolimerizasyon ile elde edilmiş FePcTA oksijenin indirgenmesi için monomerik türe göre daha aktif ve kararlıdır. Diğer

demir-fitalosiyaninlerin aksine poli-FePcTA' in yalnızca oksijenin hidrojen peroksit'e 2-elektronlu indirgenmesini katalizlediği bulunmuştur. Hem monomerik hem de polimerik demir türlerinin O_2 ' le katılma reaksiyonları verdiği ve bu durumun kademeli deaktivasyona neden olduğu belirtilmiştir. Ancak elektrolit olarak $NaClO_4$ kullanıldığında pH 5,85' de polimerin O_2 ' in indirgenmesi için aktivite kaybı göstermediği bulunmuştur. Oksijenin indirgenmesine ait katodik pik daha düşük potansiyelerde başladığı için poli-FePcTA ile modifiye edilmiş elektrot, monomer FePcTA ile modifiye edilmiş elektroda göre daha iyi bir katalizördür. Her iki elektrot da belirli bir potansiyel taramasından sonra aktivitesini kaybetmektedir. $NaClO_4$ ortamında polimerik kompleks de O_2 ' in indirgenmesine ait iki adet katodik pik gözlenmektedir. Bunlardan daha negatif potansiyeldeki pik belirli bir süre potansiyel taramasından sonra ortamda oksijen olmasına rağmen azalmakta yani aktivitesini kaybetmektedir. Bu davranış; polimerin iç katmanlarında perkloratın tutulması ile metal merkezlerinin bir kısmının etrafının modifiye edilmesi olarak açıklanabilir. Perklorat ile etkileşen demirler katılma bileşimi vermezler ve böylelikle aktivitesini kaybetmeden oksijeni indirgerler. Polimerik bileşik çalışılan tüm pH' larda H_2O_2 ' i indirgemektedir. Bu polimer film elektrot için pH 13 de bir mekanizma önerilmiştir (Ramirez vd., 2002).

Potansiyel uygulanarak gümüş monotabaka halinde altın elektrot yüzeyinde biriktirilerek oksijenin OH^- e indirgenmesi incelenmiştir. Bu modifiye elektrot monotabaka halinde biriktirilen gümüş adacığının boyutuna göre farklı özellik göstermektedir. Oksijenle doymuş hale getirilmiş KOH çözeltisinde doğrusal tarama voltamogramlarının kaydedilmesi ile -0,37 V ve -1,10 V da iki indirgenme piki gözlenmiştir. Bunlardan ilki O_2 ' in HO_2^- e indirgenmesine, ikincisi ise HO_2^- ' in OH^- e indirgenmesine ait olduğu bulunmuştur. Elektrot yüzeyinde monotabaka halinde biriktirilen gümüş adacıklarındaki atom sayısının değişmesi ile O_2 ' in indirgenme reaksiyonu değişmektedir. Hazırlanan bu elektrodun O_2 ' in 4-elektronlu H_2O ' a indirgenmesinde aktivite göstermesi için tek katmanlı adacıkta 4000-Ag atomunun bulunması gerektiği bulunmuştur. Bu adacıktaki gümüş atomu sayısı 750-Ag atomundan daha az olduğu durumda O_2 ' in 2-elektronlu indirgenmesi gerçekleşmektedir. Elde edilen bu sonuçlar altın elektrot yüzeyinde monotabaka

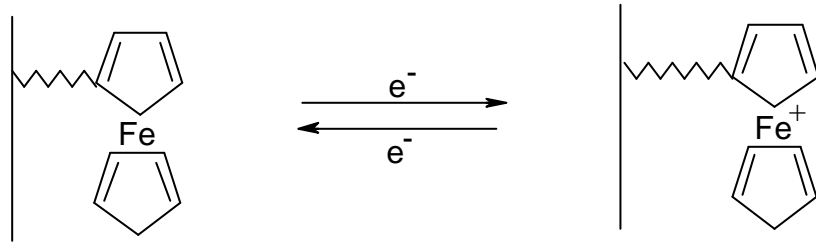
halinde biriktirilen gümüş adacıkları boyutunun aktivite ile yakından ilgi gösterdiğini bulmuşlardır (Kongkanand vd., 2003).

Oksijenin indirgenmesi demir(III)oktaetil porfirin klorür adsorplanmış camsi karbon elektrotta incelenmiştir. Porfirin tersinmez ve kuvvetli bir şekilde camsi karbon elektrot yüzeyine adsorplanmıştır. Modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışı ve kararlılığı dönüşümlü voltametri, kroamperometri ve dönen disk elektrot metodları ile incelenmiştir. Modifiye elektrot O_2 ' in indirgenmesi için elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Buna ek olarak , demir(III) oktaetil porfirin klorür H_2O_2 ' in indirgenmesinde kuvvetli katalitik aktivite göstermektedir. Yüksek gerilim tarama hızlarında adsorplanmış FeOEP-Cl kompleksi ve oksijen arasındaki reaksiyonda kinetik kısıtlama vardır. Dönen disk elektrot voltamogramları katalitik prosesin, yüzeyde biriken demir(III)-porfirin ve O_2 arasındaki elektron transfer hızı ile kontrol edildiğini göstermektedir (Khorasani-Motlagh vd., 2004).

3.POLIVINILFERROSEN MODIFIYE ELEKTROTLAR

Ferrosen tersinir bir elektron aktarimiyla, kolaylikla ferrosenyum katyonuna yükseltgenebilen fonksiyonel bir moleküldür. Vinilferrosenin, ferrosen içeren doymamis bileşiklerden radikal homo ve kopolimerizasyonuyla, polimerlestigi bulunmustur (Aso vd., 1969).

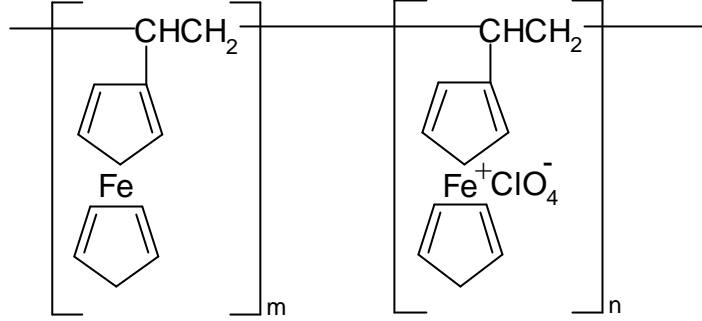
Elektrot yüzeyinin kaplanmasında, metilen klorürdeki polivinilferrosen (PVF) çözeltisinden; a) Elektrot yüzeyine elektrokimyasal çöktürme b) Daldirip kurutma ya da damlatma-döndürerek buharlastirma yöntemleri kullanılabilir. Elektrokimyasal çöktürme yönteminde polimer çözeltisine daldirilan elektroda uygun bir gerilim uygulanarak yapılan elektrolizle polimerin yükseltgenmis formu elektrot yüzeyinde biriktirilir. Daldirip-kurutma yönteminde elektrot polimer çözeltisinde bir süre bekletildikten sonra kurutulur, damlatma-döndürerek buharlastirma yönteminde ise elektrot yüzeyine polimer çözeltisi damlatilip elektrodun döndürülmesi yoluyla çözücü buharlastirilir. PVF bir redoks polimeridir, yani polimerin kendisi de elektroaktiftir. Elektriksel iletkenlik polimerin yapısındaki yükseltgenmis ve indirgenmis gruplar arasında elektron atlamasi yoluyla saglanir. Degisik yöntemler kullanilarak PVF ile kaplanan elektrotlarda yüzeye baglanmis bir ferrosen polimerinin tersinir bir yükseltgenme indirgenme tepkimesi verdigi bulunmustur (Umana, 1980, Gülce, 1993).



Sekil 3.1. Ferrosen polimerinin yükseltgenme- indirgenme tepkimesi (Umana, 1980)

Elektrokimyasal olarak katkılanmis PVF filmleri, metilen klorürde çözünmüs PVF' nin sabit gerilimdeki anodik elektrolizi ile hazirlanmistir. Elektrot yüzeyinebiriktirilen polimerin ClO_4^- karsit anyonu ile ferrosen ve ferrosenyum

gruplarını içeren kısmen yükseltgenmiş bir yapıda olduğu ileri sürülmüştür (Shirota vd., 1984).



Sekil 3.2. Elektrokimyasal olarak katılanmış PVF (Shirota vd., 1984)

Elektrokimyasal olarak biriktirilmiş PVF' in dağılmış yansıma (electronic diffuse reflection) spektrumunda, 460 ve 635 nm'de ferrosen ve ferrosenyuma ait absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Bu polimerin oda sıcaklığındaki yaklaşık iletkenliği $1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Bu iletkenliğin katılma derecesine bağlı olduğu %60 katılma derecesiyle en büyük iletkenlik değerinin elde edildiği belirtilmiştir.

Pt elektrot üzerine anodik elektrolizle biriktirilmiş PVF filmlerinin kararlı, hızlı ve tersinir redoks davranışları gösterdiği Bard grubu tarafından belirlenmiştir. Ferrosen ve ferrosenyum içeren kısmen yükseltgenmiş polimer filmi sabit ve tekrarlanabilir gerilim göstermişlerdir. Bu elektrotların referans elektrot olarak kullanılabilirliği denenmiştir. 0.1 M TBAP içeren asetonitrilde 3.1 mm tiyoantrasenin bu referans elektroda karşı Pt elektrottaki yükseltgenmesi amacıyla 21 saat sürekli gerilim taraması yapılmıştır. Bu süre içinde $\pm 2 \text{ mV}$ ortalama bir sapma ile sabit pik gerilimi ölçülmüştür. Ancak benzonitril, metanol, dimetilformamid ve suyun çözücü olarak kullanıldığı deneylerde elektrodun daha az kararlı olduğu gözlenmiştir (Pearce ve Bard., 1980; 1997).

Daldırma kurutma yöntemiyle kaplanmış PVF film elektrotların dönüşümlü voltametrik ve kromoamperometrik davranışlarına destek elektrolitin türünün ve derisinin etkisi incelenmiştir. Kullanılan destek elektrolitin türü ve derisini ile pik

gerilim ve akımlarının değistiği gözlenmiştir. Bunun nedeni yüzeydeki filmin yükseltgenmesi sonucu elektrolit anyonların yapıya girerek tuz oluşturmaları ile açıklanmıştır. Elektrolit derisiminin artmasıyla yükseltgenmiş filmin daha da yoğun bir yapı oluşturduğu ve difüzyonun güçleştiği belirtilmiştir. Doldurulabilen pillerde elektrot malzemesi olarak poliasetilen ve poli-p-fenilen gibi iletken π -konjuge polimerlerin kullanımı araştırılmaktadır. Bu iletken polimerlerin dikkat çekici özelliklerinden biri film oluşturabilmeleridir. Bu polimerlerin iletkenlikleri yüksek olmakla birlikte bazı dezavantajları vardır. Kulomb verimlerinin, katılama düzeylerinin, boşalma hızlarının ve yük tutma yeteneklerinin düşük olduğu belirtilmiştir. Pellet tipi PVF elektrotlar ile sulu ve susuz ortamda kaydedilen yükselme boşalma eğrilerinde uygun gerilim düzlüğü ve yüksek kulomb verimi gözlenmiştir. PVF' e grafit tozunun karıştırılmasıyla boşalma hızının arttığı bulunmuştur. Doldurulabilen pillerde elektroaktif madde olarak PVF kullanılmasının umut verici olduğu belirtilmiştir (Iwakura vd., 1987).

Çeşitli destek elektrolitlerde PVF' in yükseltgenmiş ve indirgenmiş haline bağlı olarak polimer yapısındaki iyon ve çözücü içeriğini incelemek için kuartz kristal mikrobalsans (QCM) tekniği kullanılmıştır. ClO_4^- ve PF_6^- içeren elektrolitlerde, filmin yükseltgenmesi sırasında filmin çözücü içeriğinde çok az değişim olduğu ya da hiç değişim olmadığı gözlenmiştir. Sulu NaClO_4 çözeltilerinde PVF için elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsans (EQCM) verileri incelenmiştir. Yüksek ve düşük elektrolit derisimlerinde, elektronötrallığın kısa zaman aralıklarında karşıt iyonun hareketi ile sağlandığı belirtilmiştir. Nötral türlerin polimer yapısına girmesinin anyonlardan daha zor olduğu belirlenmiştir (Hillman vd., 1991; 1992).

Inzelt ve Bacskai tarafından yapılan bir çalışmada gerilim taramaları sırasında PVF filmlerinde çözücü molekülünün ve elektrolit anyonunun katılmaları EQCM yöntemiyle incelenmiştir (Inzelt ve Bacskai, 1992). PVF filmlerinin redoks davranışları ve film sismesinin destek elektrolit türü ve derisimine bağlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca elektrokimyasal olarak biriktirilmiş PVF filmlerinde daha az sisme olduğu belirlenmiştir.

Gülce ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada elektroyükseltgenme ile hazırlanan $PVF^+ClO_4^-$ polimerinin çözeltideki anyonlara karşı oldukça duyarlı olduğu ve anyonların iyon değişimi yoluyla yapısında biriktirebildiği belirlenmiştir. Polimerin bu davranışı dönüşümlü voltametri, IR ve UV spektroskopisi ve DSC yöntemleri ile incelenerek açıklanmıştır. $PVF^+ClO_4^-$ filminin bu özelliğinden yararlanarak iyodür, tiosiyanat ve siyanür anyonları iyon değişimi yoluyla polimer yapıda biriktirilmiştir. Bu şekilde ön deristirme yapılarak diferansiyel puls anodik sıyırma yöntemi ile yükseltgenme akımları ölçülerek 10^{-10} M kadar seyreltik anyon çözeltilerinin analizi yapılabilmektedir (Gülce vd., 1995-c). Aynı çalışma grubu $PVF^+ClO_4^-$ modifiye elektrodunun TBAP içeren asetonitrildeki elektrokimyasal davranışlarını incelemiştir. Bu çalışmada antresen ile çeşitli mono ve disubstitue antresenlerin elektroindirgenme elektroyükseltgenmelerinde katalitik etki gösterdiği bulunmuştur (Gülce vd., 1994-a/b).

$PVF^+ClO_4^-$ modifiye elektroduna glukoz oksidaz enziminin tutuklanmasıyla ilgili yapılan bir çalışma, polivinilferrosenyum perklorat ($PVF^+ClO_4^-$) yapısındaki ferrosenyum/ferrosen merkezinden dolayı modifiye edilmiş bu yüzeyin elektroaktif olduğu ifade edilmiştir. Aynı zamanda yapısındaki bu redoks merkezinin H_2O_2 nin yükseltgenmesinde aracı olarak etki ettiği belirtilmiştir. Çözücü tipinin elektrolit yapısının ve derisinin elektron transfer hızına etki ettiği vurgulanmıştır. $PVF^+ClO_4^-$ filminin oksijenli ortamda glukoz tayininde hassas, hızlı, kararlı ve maliyeti düşük glukoz sensörü oluşturmada etkili olduğu ve askorbik asit gibi engelleyicilerden etkilenmediği belirtilmiştir. Akım cevabının enzim elektroduna uygulanan sabit potansiyelde 30mM glukoz derişimine kadar lineerlik gösterdiği bulunmuştur. Amperometrik cevabın polimerik filmin kalınlığına bağlı olarak lineerlik gösterdiği, belli bir kalınlığa ulaştığında doygunluk değerinin gözlemlendiği ifade edilmiştir. Elektrodun duyarlılığının literatürde belirtilenlerden çok daha fazla olduğu belirtilmiştir (Gülce vd., 1995).

Elektrokimyasal çöktürme ile hazırlanan $PVF^+ClO_4^-$ filmlerine glukozoksidaz ve invertaz enzimleri aynı anda tutuklanarak sukroz tayini için bir enzim elektrodu hazırlanmıştır. Invertazın varlığında sukrozun yükseltgenmesi ile oluşan α -glukozun

β -glukoza dönüşümü için üçüncü bir enzim olarak mutoratoaz enzimi kullanılmamış, mutarasyon için fosfat iyonları kullanılmıştır. Hazırlanan enzim elektrodunun duyarlılık, kararlılık ve cevap süresi açısından oldukça iyi olduğu belirlenmiştir (Gülce vd., 1995-b).

Daha önceden hazırlanmış olan metilen klorür içindeki perklorat karsit iyonları ile hazırlanmış PVF filmine karsit iyon olarak tetrafloroborat ve hekzaflorofosfat iyonları eklenerek elektrokimyasal kuantal mikrobilans verileri tespit edilmiştir. Bu PVF⁺ClO₄⁻ filminin 0,1 M NaClO₄, 0,1 M sodyumhekzaflorofosfat ve sodyumtetrafloroborat çözeltilerinde voltamogramları kaydedilmiştir. Dönüşümlü voltametrik EQCM deneyleri film kütle ve yük' de ilk ve sonraki döngüler arasında değişiklikler tespit etmiştir. Tüm destek elektrolitlerde toplam kütle değişikliği ve harcanan yük miktarı ilk yükseltgenme döngüsünde sonraki potansiyel döngülere göre daha fazladır. İlk döngüde PVF' in bir ya da birkaç yükseltgenmiş formunun yakalanması bunun nedeni olarak gösterilmiştir. Film yükseltgenme derecesi kinetik olarak kontrol edilir ve karsit iyon su sıra ile değişir: tetrafloroborat, perklorat, hekzaflorofosfat. Tüm karsit iyonları için yüksek tarama hızlarında daha az film yükseltgenmesi olur. En yüksek tarama hızı için 0,080 V.s⁻¹ çözüldüden yükseltgenen filme giren su miktarı tetrafloroboratta veya hekzaflorofosfat çözeltilerinde daha fazladır. Daha düşük tarama hızlarında bu farklar daha az belirgin olmasına rağmen halen görülmektedir. Kinetik olarak kontrol edilebilen durumlarda filmdeki serbest hacimdeki azalma filme gelen toplam karsit iyon miktarını ve çözücüyü sınırlar (Bruckenstein vd., 2000).

Gülce ve çalışma grubunun alkol tayini ile ilgili gerçekleştirdikleri bir çalışmada Pt elektrot üzerine PVF⁺ClO₄⁻ filmi kaplanarak alkol oksidaz enziminin tutuklanması sağlanmıştır. Enzimatik reaksiyonlar sonucu üretilen H₂O₂' in elektro yükseltgenmesinden gelen akım cevabı doygun kalomel elektroduna karşı +0,7 V' da ölçülmüştür. Optimum pH' in 30°C de 8.0 olduğu çalışmada enzim elektrot hassaslığının metanol > etanol > n-butanol > benzilalkol sırasında azaldığı bulunmuştur. Doğrusal çalışma aralığının metanol için 3,7 mM, n-butanol için 6,2 mM ve benzil alkol için 5,2 mM olduğu belirtilmiştir. Hazırlanan bu alkol

sensörünün tayin limitinin literatürde belirtilenlerden daha iyi olduğu ve redoks polimerinin (PVF⁺) alkol oksidazın tutuklanması için uygun olduğu ifade edilmiştir (Gülce vd., 2002).

Gülce'nin laktoz tayini için gerçekleştirdiği çalışmada yine Pt elektrot üzerine PVF⁺ClO₄⁻ filmi kaplanmış, β galaktosidaz ve GOD enzimlerinin birlikte tutuklanması sağlanmıştır. Gelistirilen enzim elektrodunun cevabi doygun kalomel elektroda karşı +0,7 V' da, enzimatik reaksiyonlar neticesinde üretilen H₂O₂' in elektroyükseltgenmesine göre bulunmuştur. Elektrot akım cevabi (μA) 0,5 mM dan daha düşük laktoz derisinin tayinine imkan vermiştir. pH 7.8 de elektrot cevabının maksimum düzeyde olduğu, askorbik asit gibi engelleyicilerden etkilenmediği belirtilmiştir (Gülce vd., 2002).

PVF⁺ClO₄⁻ matriksinin Pt elektrot yüzeyine kaplanarak galaktoz tayininin gerçekleştirildiği çalışmada galaktoz oksidaz enzimi tutuklanmış, doygun kalomel elektroda karşı +0,7 V' da akım cevabına bakılmıştır. Cevap zamanının 30-40 saniye, dogrusal çalışma aralığının 40 mM galaktoz olduğu bulunmuştur. Cevap zamanının literatürde belirtilenlerden daha hızlı, dogrusal çalışma aralığının daha yüksek olduğu ifade edilmiştir (Gülce vd., 2002).

Polivinilferrosen perklorat Pt elektrot yüzeyine kaplanarak kolin oksidaz enzimi tutuklanmış enzim elektrot hazırlanarak kolin tayini gerçekleştirilmiştir. Kolin oksidaz, kolinin betain' e yükseltgenmesini katalizlemektedir ve H₂O₂ üretilmektedir. Polinilferrosenyum merkezleri tarafından katalizlenen H₂O₂' in yükseltgenme akımı ölçülmüştür. Kolin derisinin, tutuklanan enzim miktarının, çalışma pH' inin ve sıcaklığın enzim elektrodun cevabına etkileri araştırılmıştır. Ayrıca girişim yapan türlerin etkileride araştırılmıştır. Cevap zamanının 60-70 saniye, dogrusal çalışma aralığının üst sınırı 1,2 mM kolin derisimi olduğu bulunmuştur. Minimum substrat derisinin tespit edilebilen akımı 4,0×10⁻⁶ M kolin derisimi olduğu bulunmuştur. Bu immobilize enzim sisteminin görünür Michaelis-Menten sabiti ve aktivasyon enerjisi sırasıyla 2.32 mM ve 38,91 kJ/mol'dür (Gülce vd., 2003).

Pt elektrot üzerine $PVF^+ClO_4^-$ matrisi kaplanmış, kolin oksidaz ve asetilkolin oksidaz enzimlerinin tutuklanması ile yeni bir enzim elektrot geliştirilmiştir. Geliştirilen enzim elektrodunun cevabi doygun kalomel elektroda karşı +0,7 V' da, enzimatik reaksiyonlar neticesinde üretilen H_2O_2 ' in elektroyükseltgenmesine göre bulunmuştur. Polimerik film kalınlığının, sıcaklığın, substrat ve enzim derişiminin enzim elektrot cevabına etkileri araştırılmıştır. Optimum pH 25 °C' de pH 7,4 olarak bulunmuştur. Cevap zamanının 30-50 saniye, dogrusal çalışma aralığının üst sınırı 1,2 mM kolin ve asetilkolin derişimi ve tespit edilebilen akım $1,0 \times 10^{-6}$ M substrat derişimi olduğu bulunmuştur. Görünür Michaelis-Menten sabiti ve aktivasyon enerjisi sırasıyla 1,74 mM ve $14,92 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ' dür. Ayrıca girişim yapan türlerin etkileri ve enzim elektrotların kararlılığı araştırılmıştır (Sen vd., 2004).

Kimyasal olarak modifiye edilmiş camsi karbon elektrotlarla anodik siyirma voltametri yöntemi ile klorür iyonu içeren çözeltilerde altın tayini yapılmıştır. Camsi karbon elektrot polivinilferrosen içeren metilen klorür çözeltisine daldırılmış ve sonra çözücünün buharlaşması ile yüzeyin polimerle kaplanması sağlanmıştır. Altının tetra halo kompleksleri olan, tetrakloroaurat(III) ve tetrabromoaurat(III) iyonlarının; polimer kaplanmış elektrodun altın(III) iyonu içeren bu çözeltilerde bekletilmesi sırasında metalik altına indirgenmediği bulunmuştur. Bu reaksiyondan, metalik altının anodik siyirmeden önce katodik elektolize gerek duyulmadan önderistirmesinin yapılabileceği bulunmuştur. Önderistirme süresi, film kalınlığı ve girişim yapabilecek Cu(II) iyonları bulunma etkileri araştırılmıştır (Kavanoz vd., 2004).

4. KULLANILAN DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. Gerilim Kontrollü Elektroliz

Gerilim kontrollü olarak yapılan elektroliz işlemi, çalışma, karşılaştırma ve karşıt elektrotları içeren üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilir. Elektroyükseltgenme durumunda çalışma elektrodu anot, karşıt elektrot katottur. Anot ve katot arasındaki gerilim farkı (E), elektroliz süresince bir potansiyostat yardımıyla sabit tutulur. Potansiyostatın çıkış gerilimi şu eşitlikle verilir:

$$E = E_{\text{anot}} - E_{\text{katot}} + I.R \quad (4.1)$$

Burada E_{anot} ve E_{katot} , anot ve katodun karşılaştırma elektroduna karşı gerilimleri, i elektroliz akımı ve R ise anot-katot arasındaki çözelti direncidir. Karıştırılan bir çözeltide sınır akımı (4.2) eşitliği ile verilir.

$$I_s = n.F.D.A.C/d \quad (4.2)$$

Burada;

n : Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı

F : Faraday sabiti (96487 kulomb/ekivalent)

D : Difüzyon katsayısı (cm^2/sn)

A : Elektrot alanı (cm^2)

C : Çözeltinin yığın derisimi (mol/L)

d : Difüzyon tabakası kalınlığı (cm^2) dir.

Elektroliz, bir kararlı hal olmadan t anındaki akım değeri eşitlik 4.3 deki gibidir:

$$I_{s,t} = n.F.D.A.C / d \quad (4.3)$$

Burada C_t , t anındaki çözeltinin yığın derisimidir. Eşitlik (4.2), (4.3) eşitliğinin $t=0$ anındaki özel bir şekil olup, I_s elektrolizdeki başlangıç akımı, C ise elektroaktif ürün başlangıç derisimidir. Faraday yasasına göre t anındaki akım, eşitlik 4.4 ile verilir:

$$I_{s,t} = n. F. (dN/dt) \quad (4.4)$$

Burada dN/dt , dt gibi çok kısa bir sürede elektroliz edilen elektroaktif maddenin dN mol sayısını gösterir. V , litre olarak elektroliz çözeltisinin hacmi ve C_t ise litrede mol sayısı olarak elektroaktif maddenin derisimi olduğundan;

$$N = V C_t \text{ dir.}$$

$$I_{s,t} = n. F. V. D.C_t/dt \quad (4.5)$$

(4.3) ve (4.5) eşitliklerinden,

$$-n. F. V = dC_t/dt = n.F.D.A.C_t/d \quad (4.6)$$

Burada $(-)$ isareti C_t nin zamanla azaldığını gösterir. Bu eşitlik aşağıdaki şekilde düzenlenebilir:

$$DC_t/C_t = (DA/V.d) . dt \quad (4.7)$$

Her iki tarafın integrali alınırsa (4.8) eşitliği elde edilir:

$$\ln C_t = -(D.A/ V.d). t \text{ (t:sabit)} \quad (4.8)$$

$t=0$ anında $C_t=C$ olduğundan, integral sabitinin değeri $\ln C$ olmalıdır.

$$C_t = C_{\exp}[- (D.A/V.d).t] \quad (4.9)$$

Elektroliz sırasında herhangi bir anda akım, I_t , çözeltinin o andaki yığın derisimiyle orantili olduğundan (4.10) eşitliği geçerlidir.

$$\log I_t = - (0.43. D.A/V.d).t + \log I_s \quad (4.10)$$

I_s , esitlik (4.2) ile verilen baslangiç akimidir. Öte yandan (4.8) esitligi asagidaki sekilde yeniden yazilabilir:

$$L \log C_t = -\beta \cdot t + \log C, \quad \beta = 0.43 \cdot D \cdot A / V \cdot d \quad (4.11)$$

β , elektrokimyasal hiz sabiti olarak tanimlanir. Faraday yasasina göre elektroliz edilen maddenin her bir esdeger gram için 96487 kulomb harcanir. Harcanan elektrik yükü Q (4.12) esitligi ile verilir:

$$Q = I \cdot dt \quad (4.12)$$

Burada t , elektroliz akiminin artik akim düzeyine inmesine kadar geçen süredir. Elektroliz isleminde yük miktarı (4.9) esitligi ile verilir.

Esitlik (4.10)'e göre akim zamanla üstel olarak azalmalidir. Bu azalma ancak;

- a) Çözeltideki baglasik kimyasal tepkimelerin olmadigi
- b) Elektron akimindan önce yürüyebilecek bir kimyasal tepkimenin hizinin, elektrokimyasal β 'dan çok büyük oldugu
- c) Olabilecek herhangi bir katalitik tepkimenin hizinin, β 'dan çok küçük oldugu durumlarda geçerlidir.

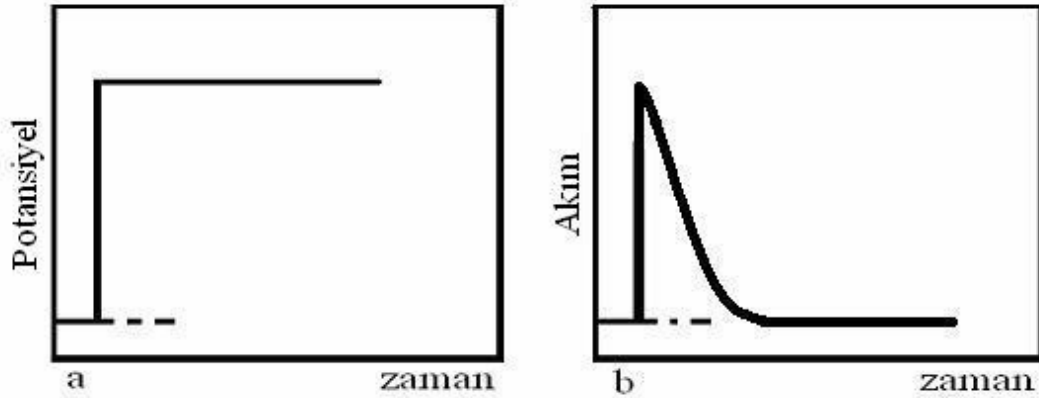
Bu durumların her birinde konveksiyonla kütle aktarımı tepkime hizini belirleyici bir etkidir ve bu tür kütle aktarımı varsa, çözelti elektroliz sırasında iyice karistiriliyorsa (4.10) esitligi için geçerlidir. Elektrokimyasal mekanizmada yavas kimyasal tepkimeler varsa akim-zaman egrisi üstel davranıştan farklılık gösterebilir.

4.2 Kronoamperometri

Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücreden ibarettir. Elektroda sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak elektrodun daldirildiği çözeltide bulunan tayin edilecek maddenin

elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Amperometrinin esası oluşan bu akımın ölçülmesine dayanır.

Durgun çözeltilerde çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit gerilim değeri uygulanırsa basit elektrot tepkimesi için zamanın karekökü ile azalan bir akım oluşur. Uygulanan sabit bir gerilimde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü bu yöntem kronoamperometri adını alır. Kronoamperometri deneylerinde çalışma elektroduna uygulanan etki, sabit bir gerilim basamağı uyarmasıdır (Şekil 4.1.a). Başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitifdir, $t=0$ anında çalışma elektrodunun gerilimi elektrot yüzeyinde tepkiyen derisimini bir anda sifira götüreceğ ölçüde negatif olan bir E_{son} değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Şekil 4.1.b).



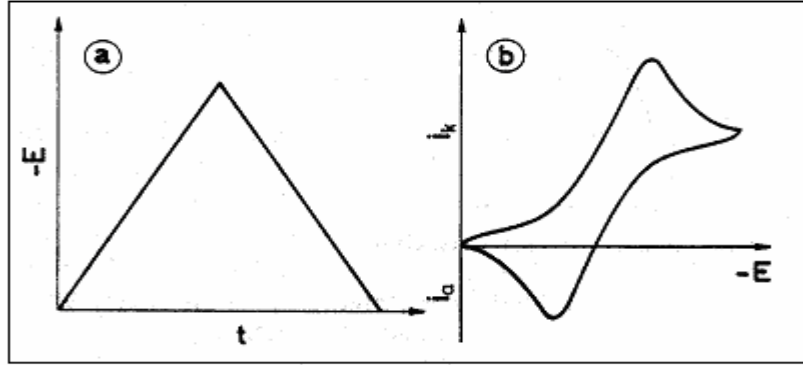
Şekil 4.1.a)Kronoamperometrik uyarı ve Faulkner, 1980)

b)Kronoamperometrik cevap (Bard

4.3.Dönüşümlü Voltametri

Elektroaktif maddeyi içeren durgun bir çözeltilerde bir mikroelektroda zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim programı uygulandığında akım gerilim eğrisinin bir pik şeklinde çıktığı görülmüştür. Bu uygulamada gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilir. İleri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi (tek döngü voltametri), birçok

kez de uygulanabilir (çok döngülü voltametri). Sekil 4.2 de dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan gerilim programi ile elde edilen tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir.



Sekil 4.2. (a)Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan gerilim programi (b)Elde edilen akim-gerilim egrisi

Gerilim taramasi sirasinda çalisma elektrodunda gerçekleşen elektrot tepkimesinin ürünü gerilim tarama yönü ters çevrildiğinde tekrar elektrot tepkimesine girebilir. İleri yöndeki gerilim taramasi sirasinda olusan elektrot tepkimesi tersinir ise, geri yöndeki gerilim taramasi sirasinda gözlenen pik akimi ileri yöndeki gerilim taramasi sirasinda gözlenen pik akimina esit olur.

Dönüşümlü voltametri de ileri yöndeki pik akimi için taramali voltametri de uygulanan tüm esitlikler geçerlidir. Tersinir bir sistem için geri yöndeki pik gerilimi

$$E_p = E_{1/2} + 0.0285/n \quad (4.13)$$

$$E_{pa} - E_{pk} = 0.059/n \text{ volt olmalıdır.} \quad (4.14)$$

Tam tersinir sistemler için pik gerilimlerinin orta noktasi formal gerilim degerine (E^0) esittir.

Dönüşümlü voltamogram incelenmesiyle bir maddenin kaç adimda yükseltgenip indirgendigi, incelenen elektrot tepkimesinin tersinir olup olmadigi, elektrot tepkimesiyle elele giden yan kimyasal reaksiyon olup olmadigi, elektrot yüzeyine tutunma olup olmadigi anlasilabilir.

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Kullanılan Çözücünün Saflastırılması

Polimer çözeltilisinin hazırlanmasında kullanılan metilen klorür (Merck) önce H_2SO_4 ile daha sonra destile su ve % 5'lik Na_2CO_3 ile son olarak da destile su tekrar yıkandı. $CaCl_2$ eklenerek ön destilasyon yapılan metilen klorür, iki kez de P_2O_5 üzerinden destillenerek arıtıldı. Hazırlanan enzim elektrot aktivitesinin belirlenmesinde çözücü olarak kullanılan su, iki kez destillenerek kullanıldı.

5.2. Kullanılan Elektrotlar

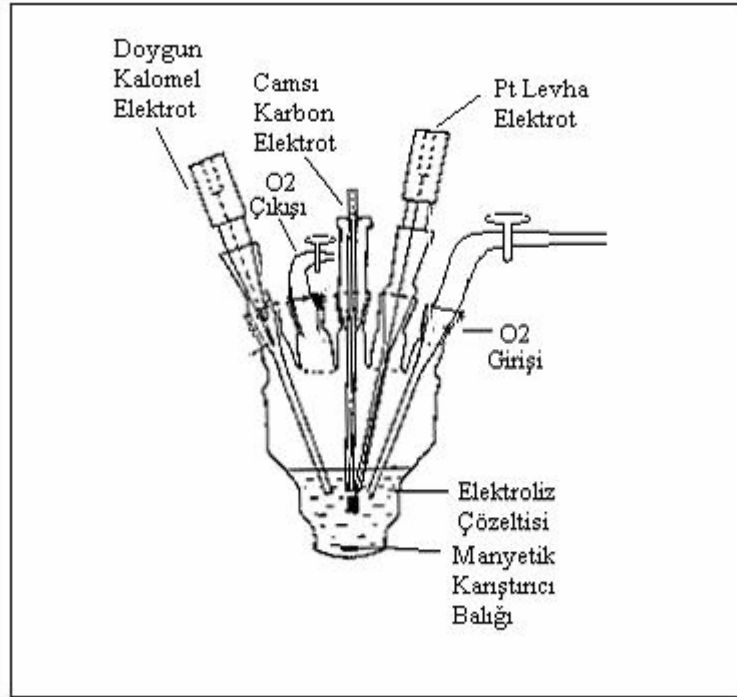
Elektrokimyasal deneylerde çalışma elektrodu olarak alani $0,0314 \text{ cm}^2$ olan camsi karbon disk elektrot, karsilastirma elektrodu olarak sulu çözeltide doygun kalomel elektrot, metilen klorürde ise $Ag/AgCl$ elektrodu ve karsit elektrot olarak Pt levha elektrot kullanılmıstır. Çalışma elektrodu her elektrokimyasal çalışmadan önce su ile bulamaç haline getirilen Cr_2O_3 ile düzgün bir yüzey üzerinde parlatıldı. Bu elektrot daha sonra sirasiyla destile su ve çalışılacak çözücü ile yikanip kurutulduktan sonra kullanıldı.

5.3. Kullanılan Aletler

Potansiyostat	: CHI 660 A Electrochemical Analyser
pH Metre	: pH510
Manyetik karistirici	: Snijides 34532
Oksijen Tüpü	: Habas
Azot Tüpü	: Bursan A.S. (%99,99)

5.4 Elektroliz Hücresi

Elektrokimyasal çalışmalar rodajlı, bes girişi bulunan, ceketli bir cam hücrede yapıldı (Sekil 5.1). Bes girişin üç tanesine; GC çalışma elektrodu, Pt karsit elektrodu ve karışılaştırma elektrodu yerleştirildi. Diğer iki girişin birine gaz giriş borusu, diğerine ise gaz çıkış muşlugu takılmıştır.



Sekil 5.1. Elektrokimyasal çalışmaların yapıldığı hücre

6.DENEYSEL BULGULAR VE TARTISMA

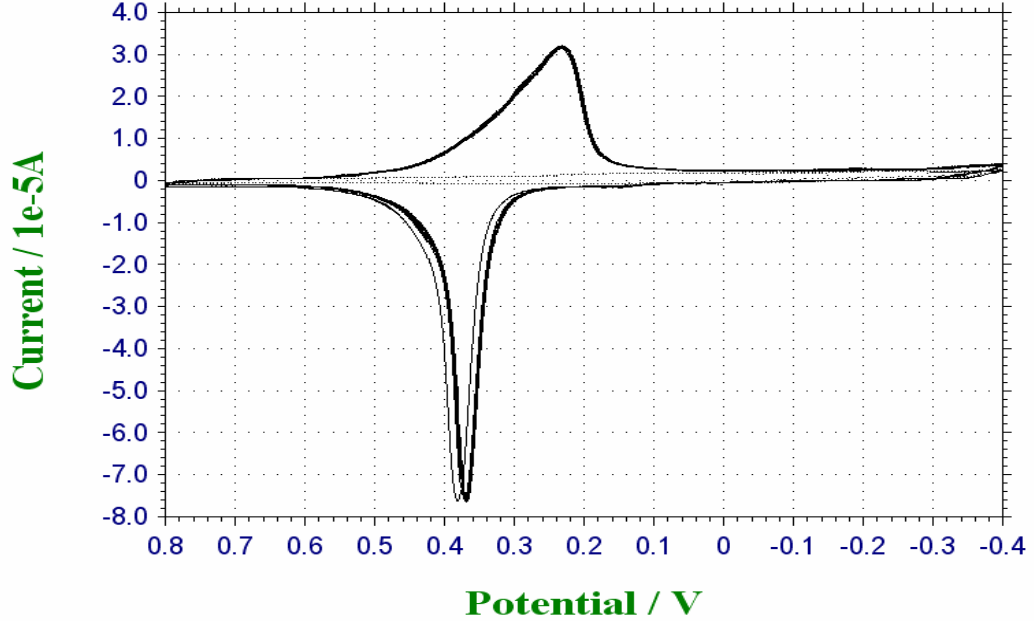
Bu çalışmada; sulu çözeltilerdeki gümüşün PVF ile modifiye edilmiş yüzeyde biriktirilmesi ve oksijenin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsi karbon elektrot kullanılmıştır. AgNO_3 bileşiminin 0,1 M NaClO_4 çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı ve GC elektrot, PVF-GC elektrot ve PVF-Ag-GC elektrotta oksijenin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu incelenmiştir. Daha sonraki aşamalarda ise modifiye edilmemiş camsi karbon elektrotta ve PVF ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrotta oksijenin indirgenme reaksiyonu dönüşümlü voltametrik ve kronoamperometrik yöntemle incelenmiştir. Bundan başka modifiye yüzeyde gümüş biriktirilerek, gümüş biriktirilmiş elektrotta oksijenin indirgenme reaksiyonu incelenmiş ve yüzeyde gümüş biriktirilmesinin elektrokatalitik aktiviteye etkileri araştırılmıştır. Ayrıca elektrokatalitik aktiviteye elektrot yüzeyindeki film kalınlığı, yüzeyde biriktirilen gümüş miktarı gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri de araştırılarak en uygun çalışma koşulları saptanmıştır. Bu reaksiyon pH 3 ile pH 12 arasında değişen tampon çözeltilerde incelenerek ortam pH'ının etkileri de belirlenmiştir.

6.1. Modifiye Elektrodun Hazırlanması

6.1.1. Elektrodun PVF ile Modifiye Edilmesi

Çalışma elektrodunun PVF ile kaplanması daldırma-kurutma yöntemi ile yapılmıştır. Camsi karbon elektrot metilen klorür içeren PVF çözeltisine daldırılarak belli bir süre bekletildikten sonra elektrodun polimer çözeltisinden çıkarılıp kurutulmasıyla elektrot yüzeyi ince bir film tabakasıyla kaplanmıştır. PVF ile kaplanmış elektrottaki film kalınlığının belirlenmesi için PVF kaplanmış camsi karbon elektrotta 0,1 M NaClO_4 çözeltisinde PVF'nin yükseltgenme pik gerilimi ötesinde elektroliz yapılmıştır. Elektrolizle yüzeydeki tüm PVF tamamen yükseltgenerek geçen yük miktarı ölçülmüştür. Ölçülen yük miktarı ve elektrot alanından yararlanılarak elektrot yüzeyindeki film kalınlığı mol PVF.cm⁻² olarak hesaplanmıştır. $1,37 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻² film kalınlığının elde edildiği 1,25mg/mL PVF

çözeltisinde 3 dakika bekletilip kurutulan camsi karbon elektrot destile su ile yıkandıktan sonra 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin bu elektrotteki dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Sürekli gerilim taramasında +0,382 V' da PVF' in yükseltgenmesi, gerilim taramasının yönü ters çevrildiğinde ise +0,237 V' da ferrosenin yükseltgenmesi ile oluşan ferrosenyuma ait indirgenme piki gözlenmiştir (Sekil 6.1).



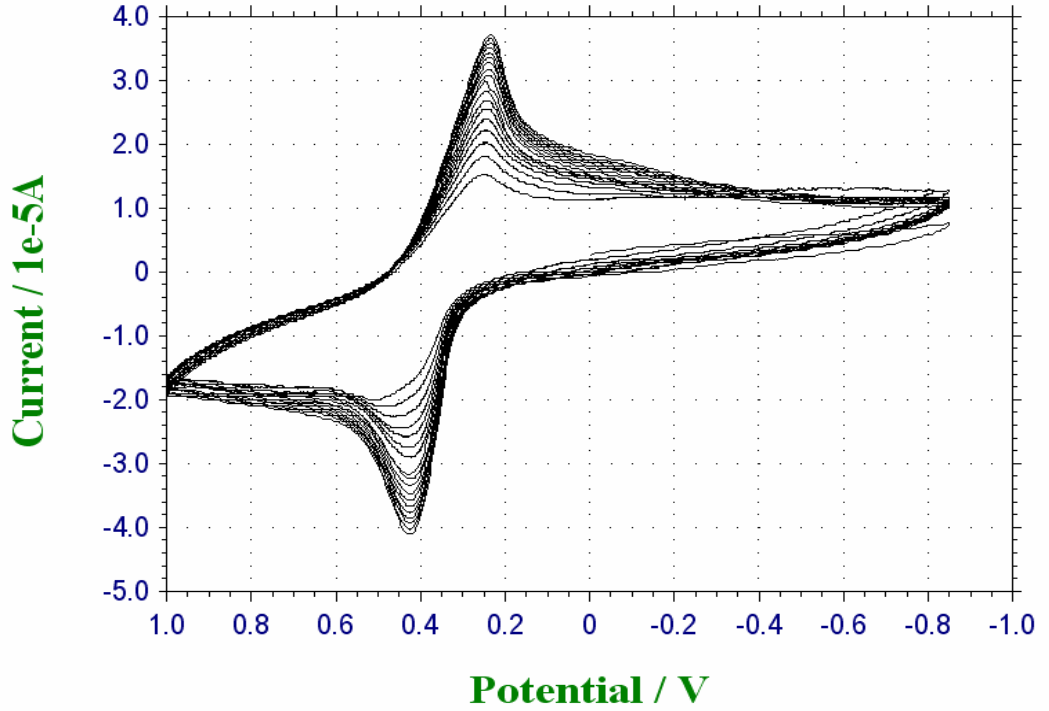
Sekil 6.1. 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin metilen klorürdeki PVF çözeltisinde daldırma-kurutma yöntemi ile kaplanmış (?) ve kaplanmamış (---) camsi karbon elektrotteki dönüşümlü voltamogramı (A: 0,0314cm², v:100mV/s)

6.1.2. Elektrodun PVF⁺ClO₄⁻ ile Modifiye Edilmesi

Gerilim kontrollü elektrolizle elektrodun modifiye edilmesi, 0,1 M TBAP içeren metilen klorürdeki 0,5 mg/mL PVF çözeltisinin +0,7 V' daki anodik elektrolizi ile yapılmıştır. Bu yöntemle PVF⁺ClO₄⁻' in elektroçöktürülmesiyle kaplanan elektrotların yüzeyinde yeşil renkli bir film oluştuğu görülmüştür. Bu ortamda yapılan sabit gerilimli elektroliz sırasında polimerin yükseltgenmesi (6.1) eşitliği ile verilebilir.



PVF⁺ClO₄⁻ ile modifiye edilmiş elektrotlar ile 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin dönüşümlü voltametik davranisi incelenmiştir. PVF⁺ClO₄⁻ ile kaplanmış camsi karbon elektrodun sürekli gerilim taraması ile elde edilen dönüşümlü voltamogramında +0,430 V’ da PVF’ nin PVF⁺’ ya yükseltgenmesi ve 0,244 V ‘da PVF⁺’ nin indirgenmesine ait pikler gözlenmiştir (Sekil 6.2). -1,0 V ile +1,0 V arasında sürekli gerilim taraması yapıldığında pik akımları giderek azalmıştır.



Sekil 6.2. 0,1 M NaClO₄ çözeltinin PVF⁺ClO₄⁻ ile kaplanmış camsi karbon elektrodaki dönüşümlü voltamogramı (A: 0,0314cm², v:100mV/s)

6.2. AgNO₃ Bilesiginin Elektrokimyasal Davranisinin İncelenmesi

0,1 M NaClO₄ içeren sulu ortamdaki 0.1 mM AgNO₃ çözeltisinin dönüşümlü voltametik davranisi kaplanmamış camsi karbon elektrot ile incelenmiştir. Bu voltamogramda +0,2 V’ da bir yükseltgenme piki, gerilim taraması ters çevrildiğinde ise 0,0 V’ da bir indirgenme piki gözlenmiştir (Sekil 6.3). Gümüş iyonlarının indirgenemeyeceği bir gerilim değerinden başlatılıp pozitif yönde gerilim taraması yapıldığında yükseltgenme piki gözlenmemiştir. +0,2 V’ daki yükseltgenme pikinin gözlenebilmesi için 0,0 V’ daki indirgenmenin gerçekleşmesi gerekmektedir. İndirgenme pik geriliminden daha negatif gerilimde yapılan 1 dakikalık elektroliz

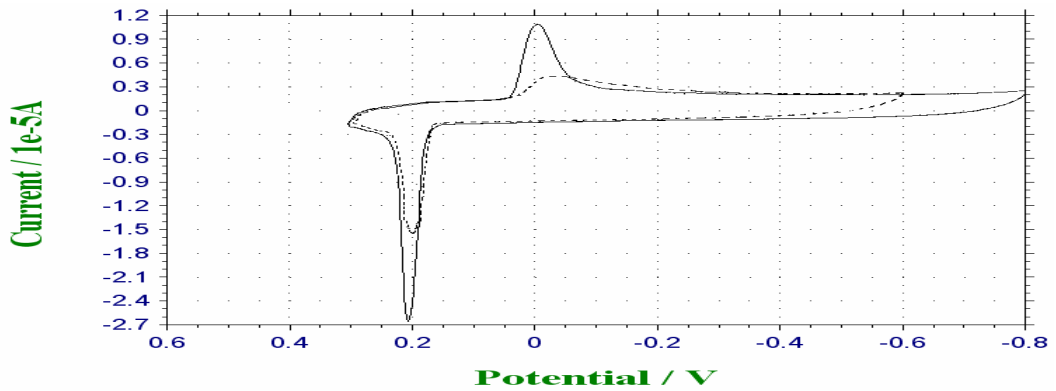
sonucunda yükseltgenme pik akiminin arttığı , yükseltgenme pik geriliminin ötesinde yapılan 1 dakikalık elektroliz sonucunda ise indirgenme pik akimında bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Bu gözlem +0.2 V' daki yükseltgenme pikinin 0,0 V'daki indirgenme tepkimesinin ürününün yükseltgenmesine ait olduğunu göstermektedir ve 0,0 V'da çözeltideki Ag^+ (6.2) nolu tepkimeye göre gümüşe indirgenmektedir.



Gerilim taraması ters çevrildiğinde ise indirgenme tepkimesinin ürünü olan gümüşün elektroyükseltgenmesi gerçekleşmektedir.



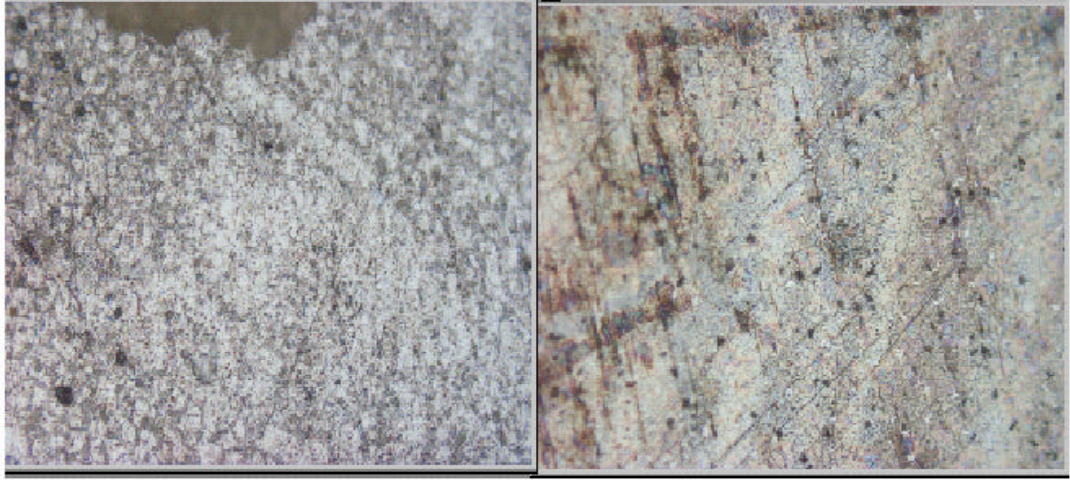
0,1 M $NaClO_4$ içeren sulu ortamdaki 0,1 M $AgNO_3$ çözeltisinin dönüşümlü voltametrik davranışı PVF ile kaplanmış camsi karbon elektrotta da incelenmiştir (Şekil 6.3). Bu voltamogramda da 0,0 V daki indirgenme piki ve 0,2 V daki yükseltgenme piki gözlenmiştir. Her iki pik akımı da temiz elektrotta elde edilene göre daha büyüktür. Bunun sebebi aşağıdaki tepkimeye göre PVF yapısındaki gümüş iyonlarının kimyasal indirgenme yoluyla birikmesidir.



Şekil 6.3. 0,1 M $NaClO_4$ ' daki 0,1 mM $AgNO_3$ çözeltisinin ile PVF kaplanmış(?) (—) ve kaplanmamış(-----) camsi karbon elektrottaki dönüşümlü voltamogramı (A: 0,0314cm² , v:100mV/s)

Yukarıdaki tepkimenin gerçekleştiği farklı bir deney ile de kanıtlanmıştır. Bu amaçla PVF kaplanmış yüzey gümüş iyonları içeren çözeltiye daldırılmış ve hiçbir potansiyel uygulanmadan belli bir süre beklenmiştir. PVF polimeri sarı renklidir ve sadece metilen klorürde çözünmektedir. PVF^+ ise yeşil renklidir ve sadece dimetilformamid (DMF)'de çözünmektedir. Gümüş iyonları içeren ortamda bekletilen PVF' in renginin yeşile döndüğü ve bu polimerin DMF' de çözündüğü belirlenmiştir. Bu deney de tepkime 6.4' ün gerçekleştiğini desteklemektedir.

Ayrıca PVF ile kaplanmış camsi karbon elektrot ve PVF kaplandıktan sonra gümüş iyonları içeren ortamda bekletilmiş camsi karbon elektrodun optik mikroskop görüntüleri de kaydedilmiştir. Şekil 6.4 den görüldüğü gibi PVF' in optik mikroskop görüntüleri ile gümüş iyonlarıyla etkileştirilmiş PVF' in optik mikroskop görüntüleri farklıdır. Bu gözlem de gümüşün PVF yapısında biriktirebildiğini göstermektedir.



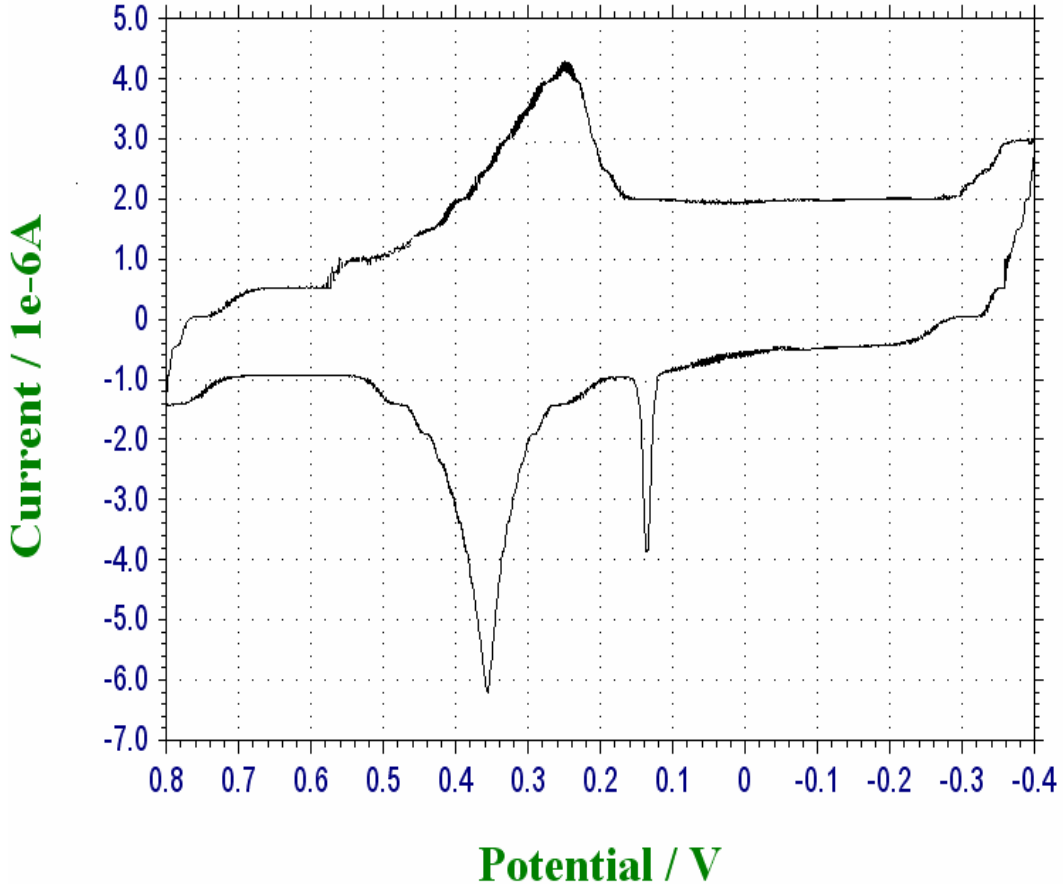
(a)

(b)

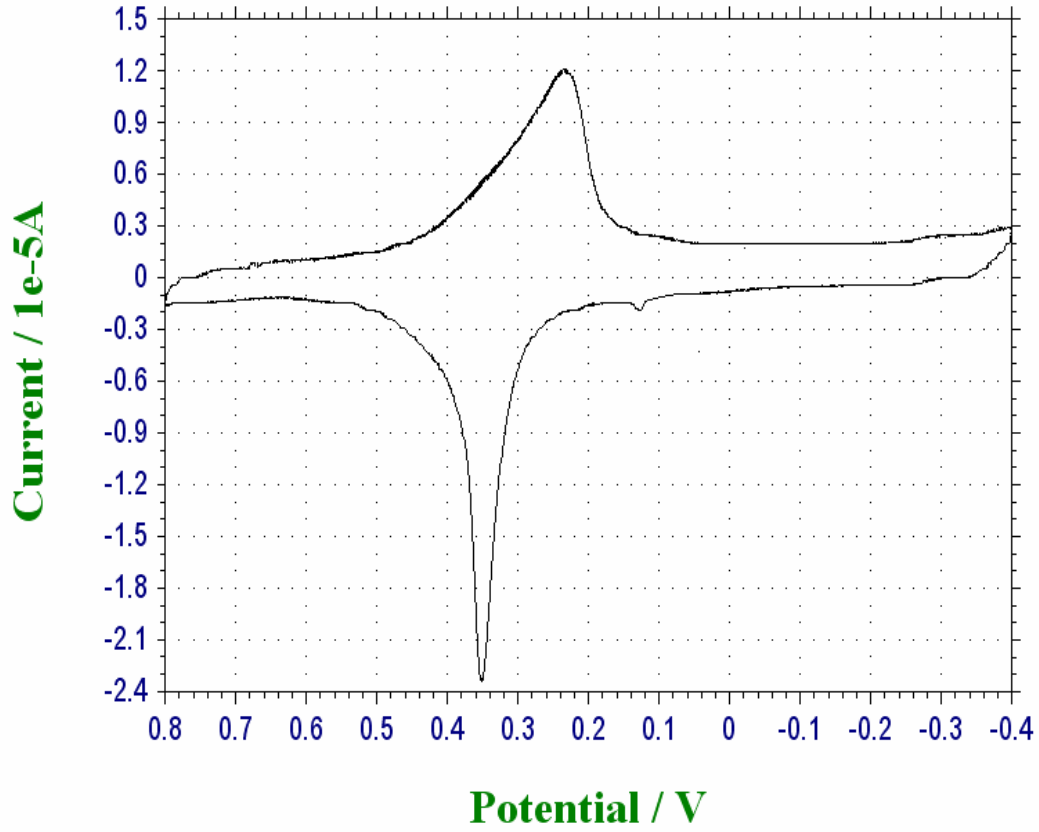
Şekil 6.4. (a)PVF kaplı (b) PVF kaplanmış gümüş biriktirilmiş camsi karbon elektrodun optik mikroskop görüntüleri

6.3. PVF Modifiye Elektrodunun Gümüş için Önderistirme Ortami Olarak Kullanilmasi

AgNO_3 bileşininin 0,1 M NaClO_4 çözeltisinde elektrokimyasal davranışının incelenmesi ile PVF kaplı camsi karbon elektrotta gümüşün biriktirilebileceği anlaşılmıştır. Bundan yararlanılarak PVF kaplanmış camsi karbon elektrot Ag^+ çözeltisinde bekletilerek kimyasal indirgeme yoluyla gümüşün modifiye elektrotta birikmesi sağlanmıştır. PVF kaplanmış camsi karbon elektrotta gümüş biriktirip 0,1 M NaClO_4 çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı kaydedilmiştir. Gümüşe ait +0,14 V da yükseltgenme piki gözlenmiştir (Şekil 6.5 ve 6.6).



Şekil 6.5. 0,1 M NaClO_4 çözeltisinin Ag (0,1mM) biriktirilmiş PVF-GC elektrotadaki dönüşümlü voltamogramı (A: 0,0314 cm^2 , v:100mV/s)

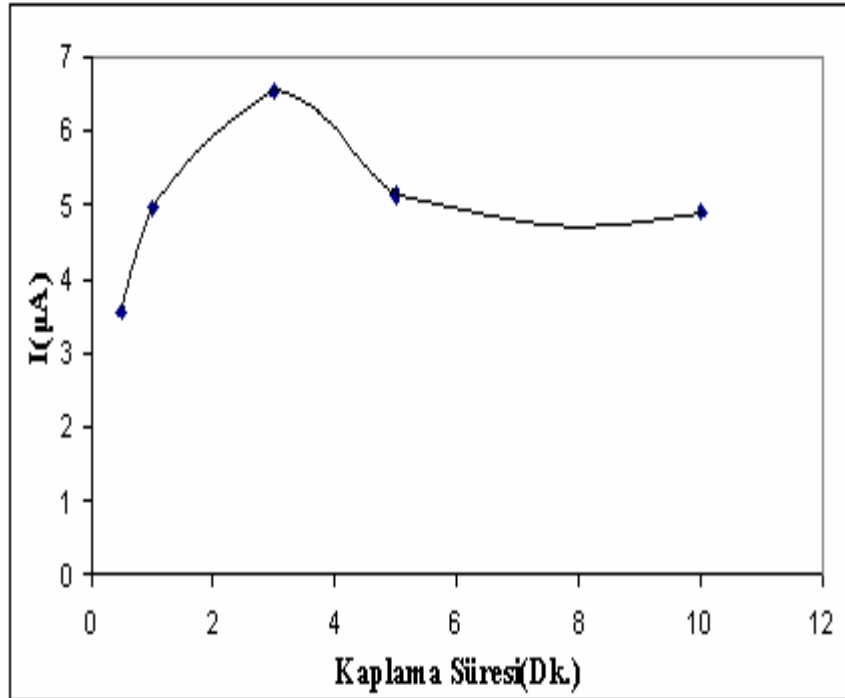


Sekil 6.6. 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin Ag (0,005mM) biriktirilmiş PVF-GC elektrotta dönüşümlü voltamogramı (A: 0,0314 cm² , v:100mV/s)

Sekil 6.5 ve 6.6' da farklı iki derisimde Ag⁺ çözeltilerinde bekletilerek gümüş biriktirilmiş PVF kaplı GC elektrodun sıyırma voltamogramları verilmiştir. Bu voltamogramlarda PVF' e ait +0,36 V da ve gümüşe ait +0,13 V da yükseltgenme pikleri kaydedilmiştir. PVF'e ait yükseltgenme pik akiminin 0,1 mM AgNO₃ çözeltisinde bekletilip gümüş biriktirilmiş PVF modifiye elektrodunda daha düşük olduğu; 0,005 mM AgNO₃ çözeltisinde gümüş biriktirilen elektrotta ise daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebi tepkime (6.4) göre PVF yapısındaki gümüş iyonlarının kimyasal indirgenme yoluyla yüzeyde birikmesidir. Önderistirme sırasında tepkime (6.4) den de görüldüğü gibi Ag⁺ iyonu gümüşe indirgenirken PVF ise PVF⁺ a yükseltgenmektedir. Buna göre önderistirme işleminde asıl etkili olan PVF merkezleridir ve önderistirme sırasında PVF merkezlerinin bir kısmı PVF⁺ yükseltgendigi için daha az sayıda PVF merkezi kaldığından PVF' e ait yükseltgenme pik akimi daha düşüktür.

6.3.1. Kaplama Süresi Etkisi

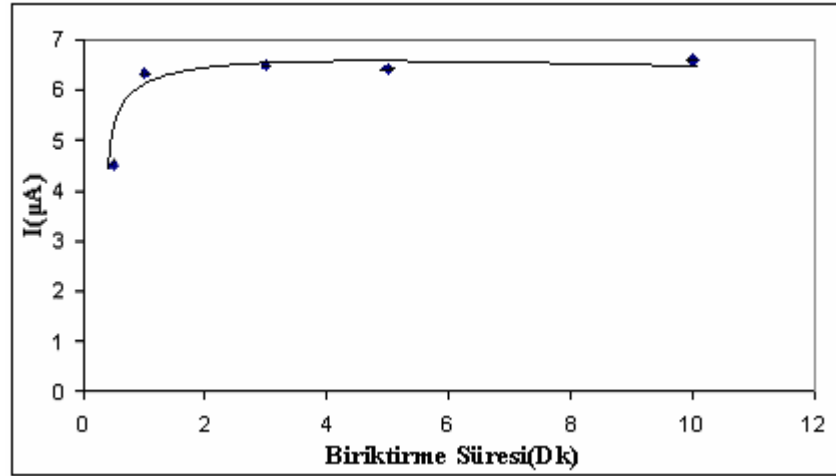
Camsi karbon elektrot metilen klorürde çözünmüş PVF(1,25 mg/mL) çözeltisinde farklı zaman aralıklarında bekletilip kurutularak elektrot yüzeyinin ince bir polimer film ile kaplanması sağlanmıştır. Polimer çözeltisinden çıkarılarak kurutulan PVF kaplı modifiye elektrot 0,1 mM AgNO₃ çözeltisinde bekletilip gümüş biriktirildikten sonra azot gazı ile doyurulmuş 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin voltamogramları kaydedilmiştir ve gümüşün yükseltgenmesine ait pik akımları ölçülmüştür. Bu pik akımlarının kaplama süresi ile değişimi incelenmiş ve pik akımları kaplama süresine karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi film kalınlığının artmasıyla gümüşe ait pik akımı artmaktadır. Üç dakikalık bekletme sonucunda en yüksek pik akımı ölçülmüş ve bundan sonra azalmaya başlamıştır. Bu nedenle PVF ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrodun hazırlanmasında üç dakikalık kaplama süresi kullanılmıştır.



Sekil 6.7. PVF-Ag-GC elektrotta PVF kaplama süresinin gümüşün yükseltgenme pik akımına etkisi

6.3.2. AgNO₃ Biriktirme Süresi

Camsi karbon elektrot metilen klorürde çözünmüş PVF (1,25 mg/mL) çözeltisinde üç dakika bekletilip kurutularak elektrot yüzeyinin $1,37 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻² kalınlığında polimer film ile kaplanması sağlanmıştır. PVF kaplı camsi karbon elektrot 0,1 mM AgNO₃' in 1 mL' lik çözeltisinde farklı zaman aralıklarında bekletilip azot gazı ile doygun hale getirilmiş 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin 0,30 V ile -0,40 V arasında dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan +0,13 V' da ki gümüşe ait pik akımlarının karşılaştırılmasıyla, akımların biriktirme süresi ile belirli bir süreye kadar arttığı ve bu süreden sonra değişmediği gözlemlenmiştir. PVF ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrotta Ag biriktirme süresi 1 dakika olarak kabul edilmiştir.

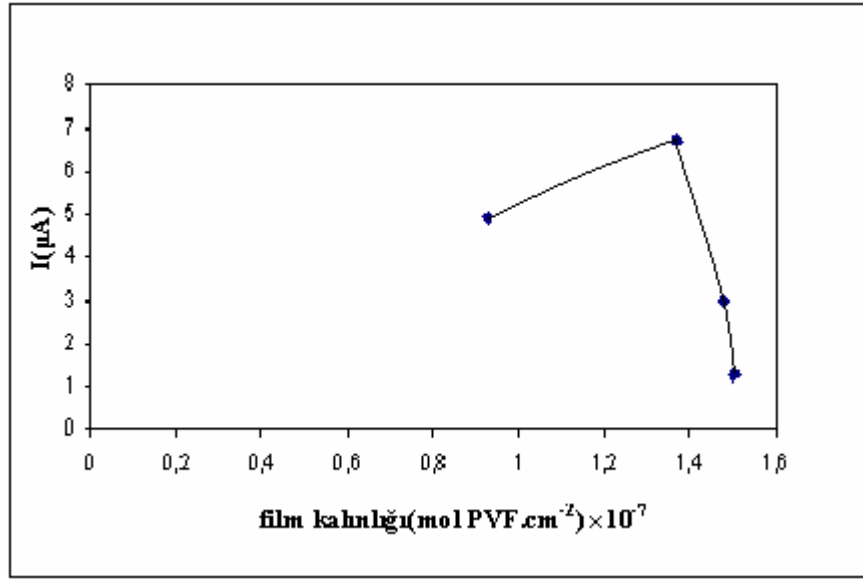


Sekil 6.8. PVF-Ag-GC elektrotta Ag biriktirme süresinin gümüşün yükseltgenme pik akımına etkisi

6.3.3. PVF Derisimi Etkisi

Modifiye elektrotların hazırlanmasında film kalınlığı önemlidir. Yüzeydeki film kalınlığı kaplama için kullanılan çözeltideki polimer derisimi ile değişmektedir. Camsi karbon elektrot farklı derisimlerde hazırlanan PVF çözeltilerinde bekletilerek elektrot yüzeyinin farklı kalınlıklarda polimer film ile kaplanması sağlanmıştır. Bu çalışmada kaplama süresi üç dakika olarak sabit tutulmuştur. N₂ ile doygun hale

getirilmiş 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin PVF kaplı camsi karbon elektrotla dönüşümlü voltamogramı kaydedilmiştir (Sekil 6.9). 0,30 V ile -0,40 V arasında gerilim taraması yapılmıştır ve +0,13 V’ da gümüşe ait yükseltgenme piki elde edilmiştir. Bu piklere ait akımlar karşılaştırıldığında maksimum pik akımı 1,25 mg/mL PVF ile kaplanmış camsi karbon elektrot için elde edilmiştir bu nedenle PVF ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrodun hazırlanmasında $1,37 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻² film kalınlığının elde edildiği 1,25 mg/mL’ lik PVF çözeltisi kullanılmıştır.

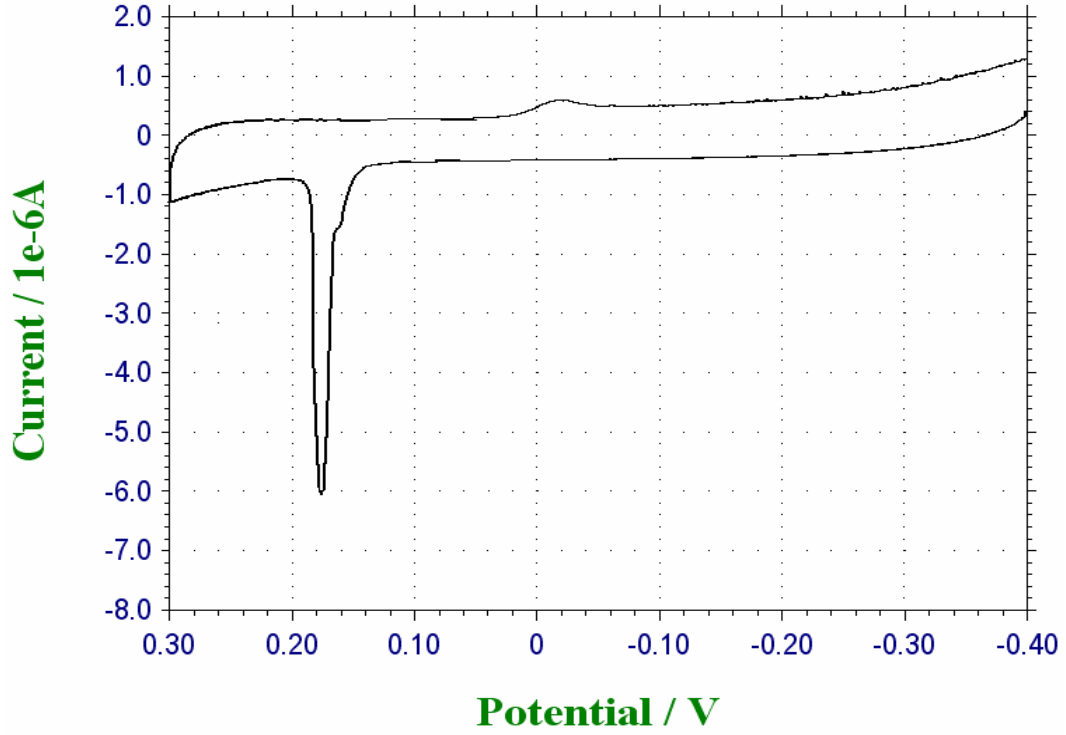


Sekil 6.9. PVF-Ag-GC elektrotta PVF film kalınlığının gümüşün yükseltgenme pik akımına etkisi

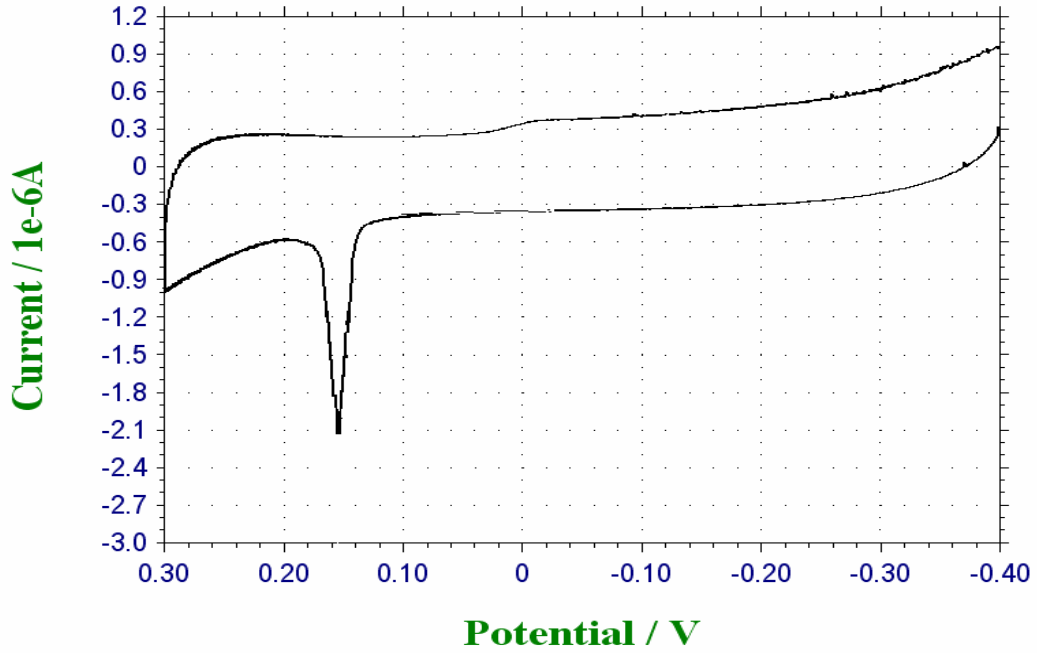
6.3.4. AgNO₃ Derisimi Etkisi

PVF kaplı camsi karbon elektrotta Ag⁺ kationunun PVF ile kimyasal etkilesiminin en uygun olduğu önderistirme süresi ve kaplama süresi belirlendikten sonra bekletme işleminde kullanılan AgNO₃ çözeltisinin derisiminin gümüşün yükseltgenme pik akımına etkisi incelenmiştir. $1,37 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻² film kalınlığının elde edildiği 1,25 mg/mL PVF çözeltisinde üç dakika bekletilip kurutulan camsi karbon elektrot farklı derisimdeki AgNO₃ çözeltilerinde birer dakika bekletilerek gümüş biriktirilmesi sağlandıktan sonra dönüşümlü voltamogramları (Sekil 6.10 ve Sekil 6.11) ve diferansiyel puls voltamogramları (Sekil 6.13) kaydedilmiştir.

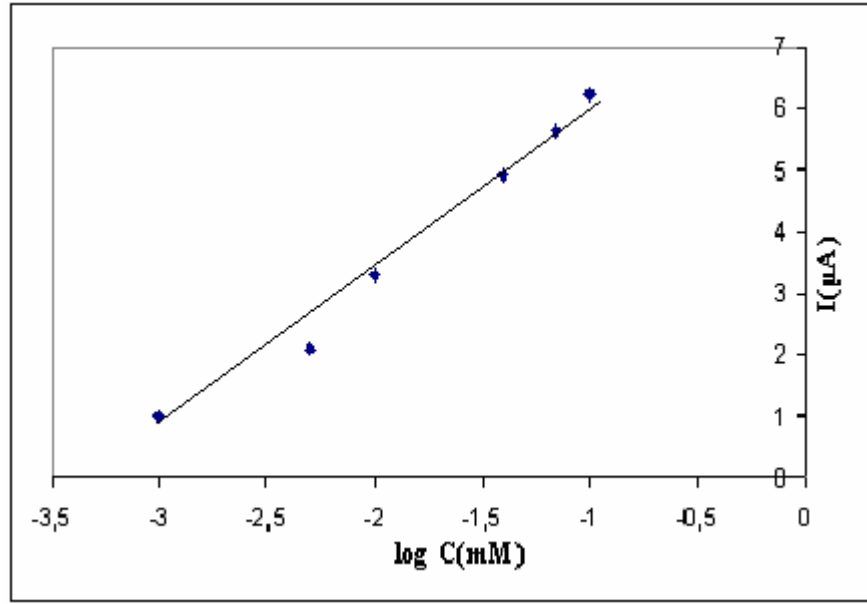
Voltamogramların incelenmesiyle gümüşe ait yükseltgenme pik akımının gümüş derisiyle orantılı olduğu görülmüştür (Sekil 6.12 ve 6.14).



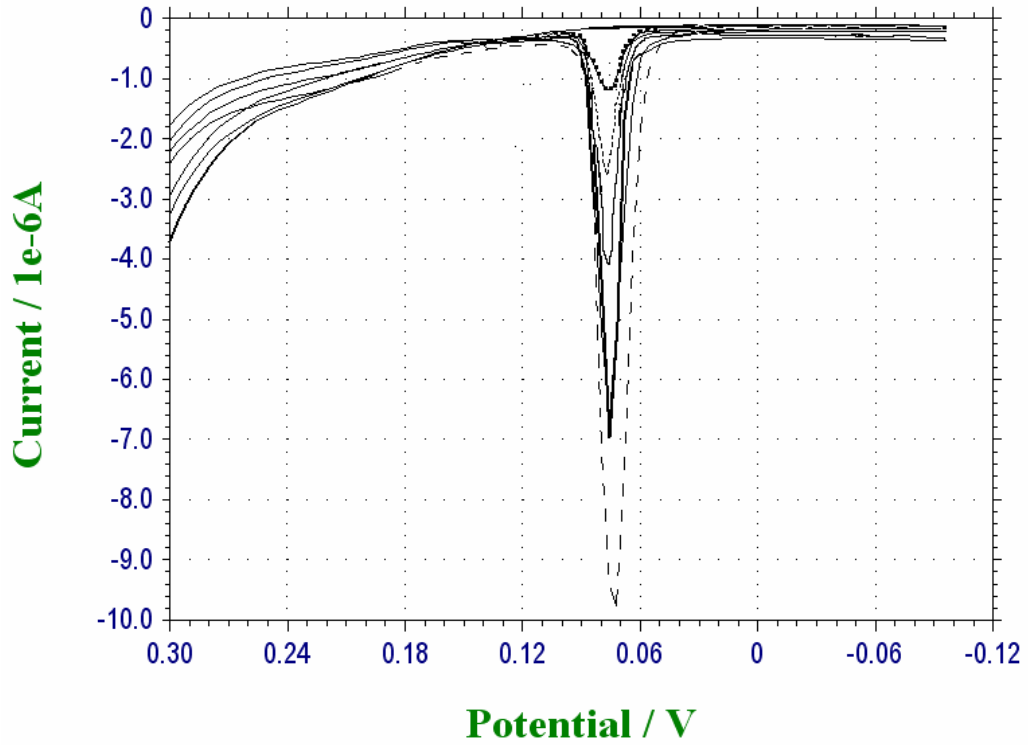
Sekil 6.10. 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin Ag (0,1 mM) biriktirilmiş PVF-GC elektrotta dönüşümlü voltamogramı (A: 0,0314 cm² , v:100mV/s)



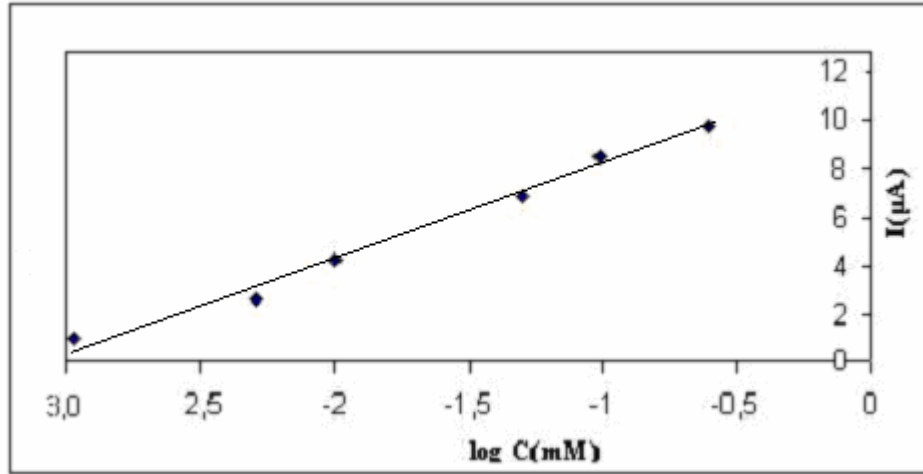
Sekil 6.11. 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin Ag (0,005 mM) biriktirilmiş PVF-GC elektrotta dönüşümlü voltamogramı (A: 0,0314 cm² , v:100mV/s)



Sekil 6.12. 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin PVF-GC elektrotta biriktirilen Ag⁺ derisinin gümüsün yükseltgenme pik akimina etkisi (Dönüslü voltametri yöntemiyle)



Sekil 6.13. 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin (- - -) 0,1 (?) 0,05 (—)0,01 (---)0,005 (? ? ?)0,001 0,0005 mM AgNO₃ çözeltilerinde gümüs biriktirilmiş PVF-GC elektrotta diferansiyel puls voltamogramları (A: 0,0314 cm² , v:100mV/s)



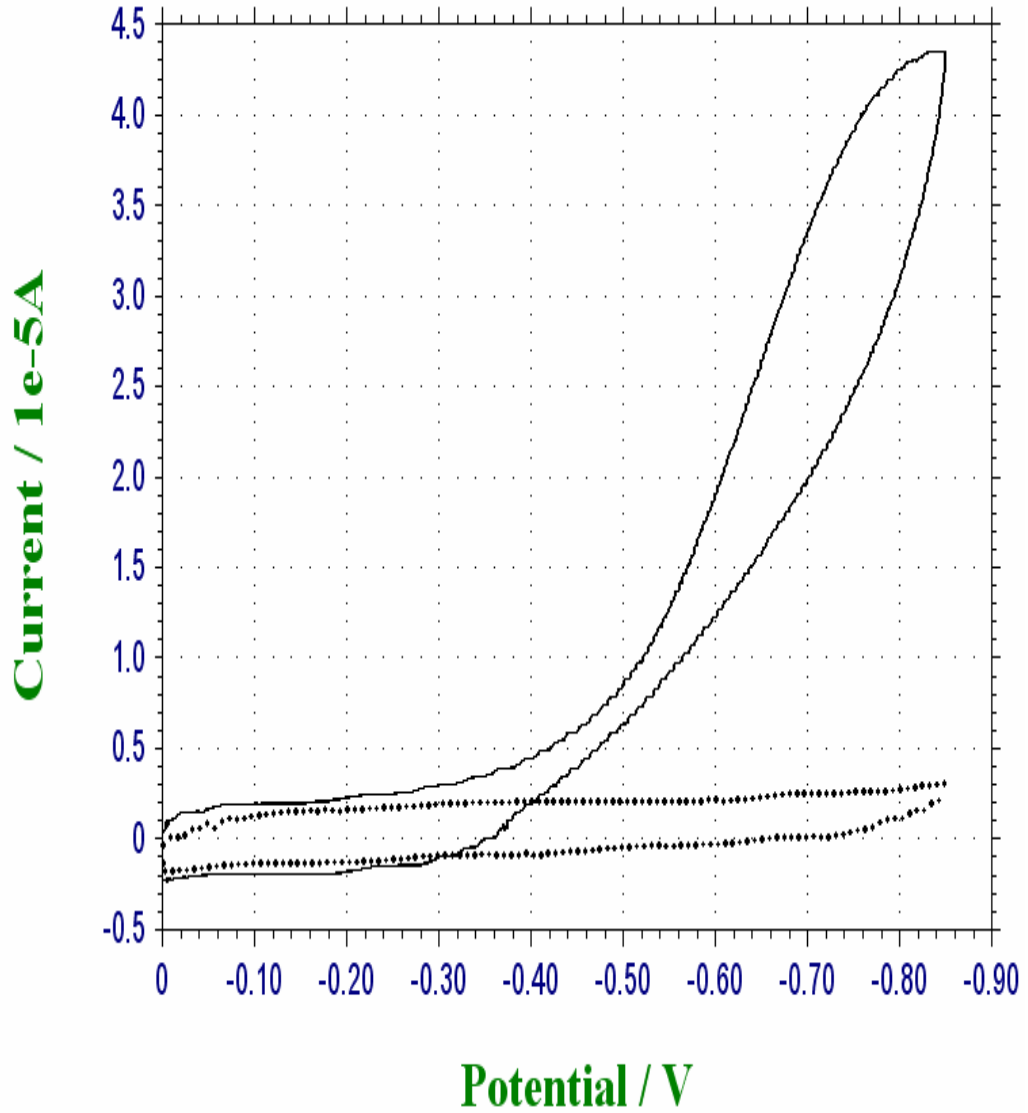
Sekil 6.14. 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin PVF-GC elektrotta biriktirilen Ag⁺ derisinin gümüşün yükseltgenme pik akımına etkisi (Diferansiyel puls voltametri yöntemiyle)

6.4. Oksijenin Elektrokimyasal İndirgenmesinin İncelenmesi

Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi öncelikle kaplanmamış GC elektrotta incelenmiştir. Elektrot yüzeyini PVF ile kaplamanın ve modifiye yüzeyde gümüş biriktirilmesinin O₂' in elektrokimyasal indirgenmesine etkilerini araştırmak için çalışmalar PVF ile kaplanmış camsi karbon (PVF-GC) elektrotta ve PVF ile kaplanmış gümüş biriktirilmiş (PVF-Ag-GC) elektrotta tekrarlanmıştır. O₂' in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun incelenmesinde dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri kullanılmıştır. Kapanmamış GC elektrotta elde edilen sonuçlar modifiye edilmiş GC elektrotlarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak elektrot yüzeyindeki PVF merkezlerinin ve polimer yapıda biriktirilen gümüşün, O₂' in elektrokimyasal davranışına etkileri belirlenmiştir.

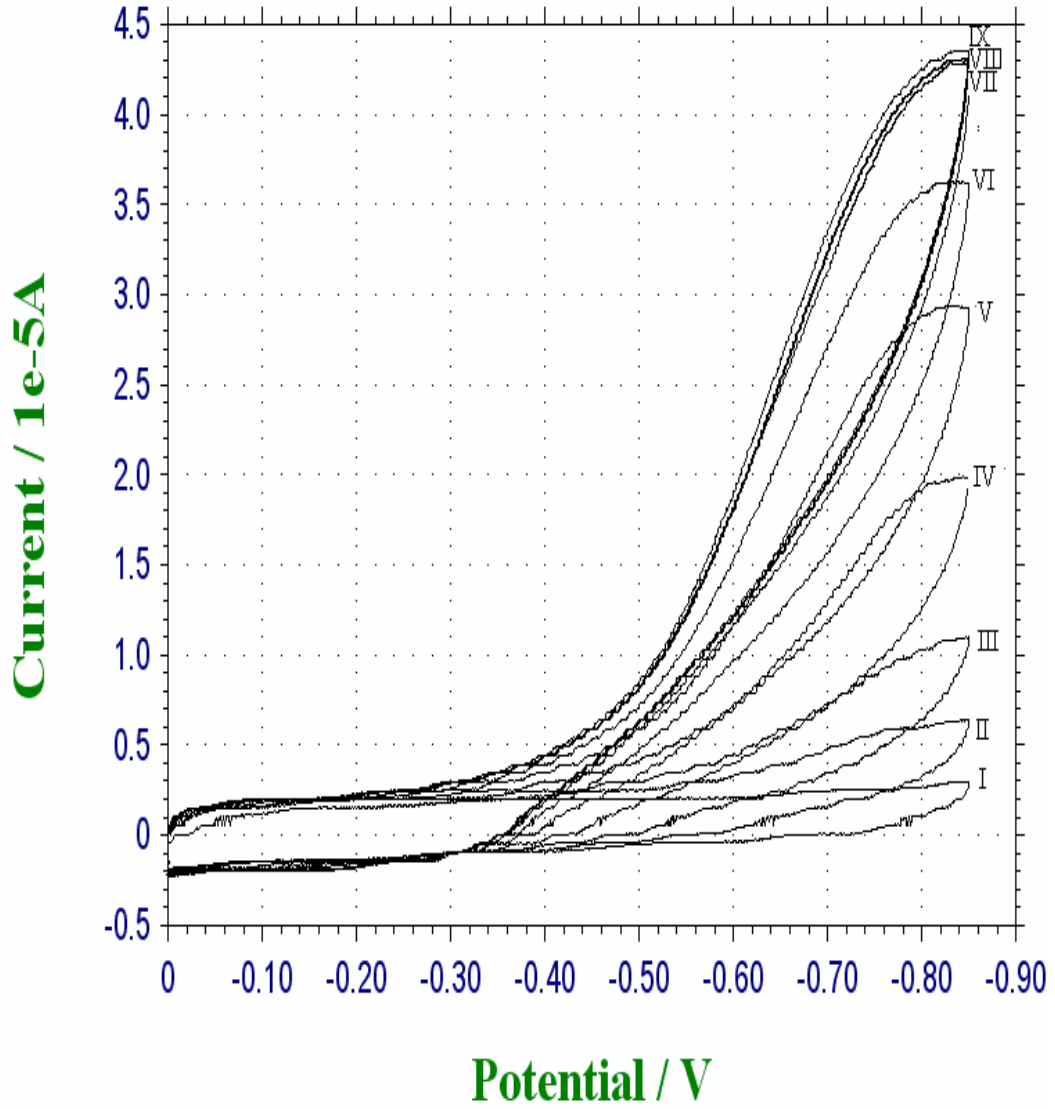
6.4.1. GC Elektrotta O₂' in İndirgenmesi

O₂' in dönüşümlü voltametik davranışı kaplanmamış camsi karbon elektrotta incelenmiştir. Sekil 6.15' de N₂ ile doymuş ve O₂ ile doymuş 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Bu voltamogramlardan görüldüğü gibi O₂' in kaplanmamış camsi karbon elektrottaki indirgenmesi -0,85 V civarında gerçekleşmektedir.



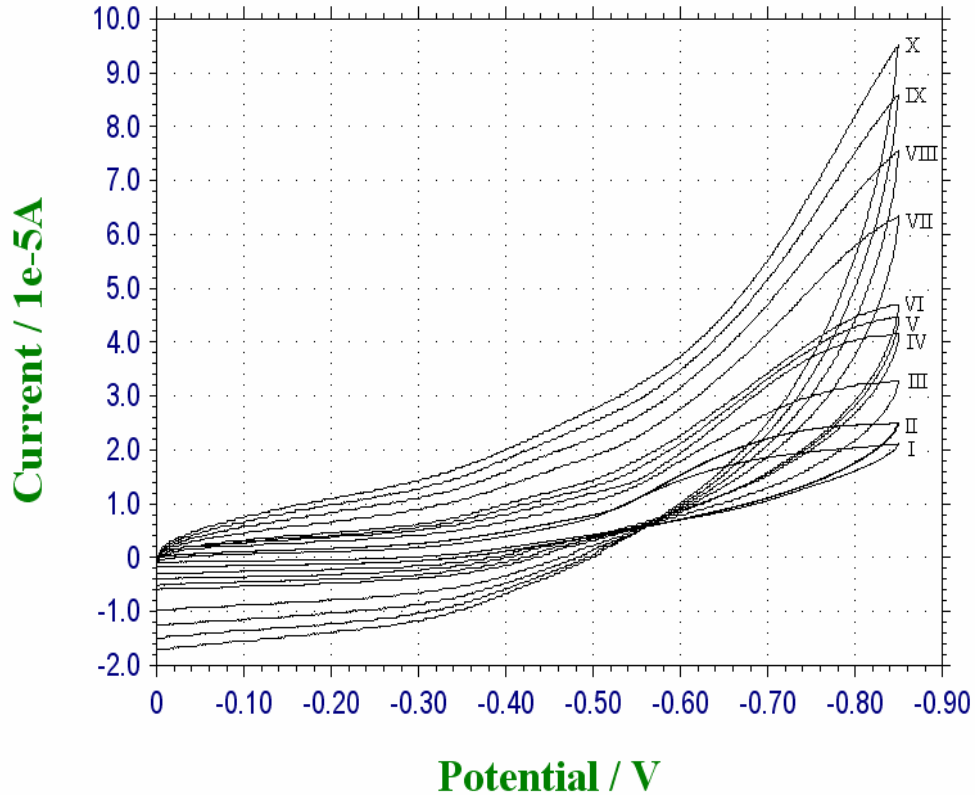
Sekil 6.15. GC elektrot için oksijenle doymun (—) ve azot geçirilip oksijenin uzaklastirildiği (-----) 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde dönüşümlü voltamogramlar (A: 0,0314cm², v:100mV/s)

Çözeltiden O₂ geçirme sürelerinin giderek artırılmasıyla ortamdaki çözünmüş O₂ derisimi değiştirilerek bu çözeltilerin dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiş ve indirgenme pik akiminin O₂ derisimi ile orantili olarak değiştiği gözlenmiştir (Sekil 6.16). Belirli bir derisime kadar artan indirgenme piklerinin bir süre sonra sabit kaldığı görülmüştür. Bu noktada çözelti oksijenle doymun hale geldiğinden oksijenin indirgenme pik akiminde bir değişiklik olmamıştır.

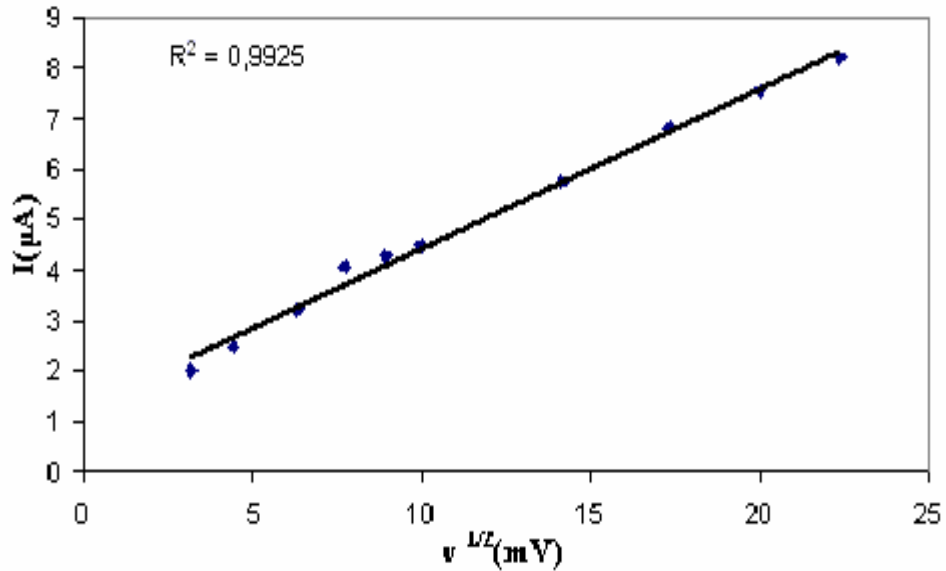


Sekil 6.16. GC elektrot için (I) 0 (II) 40, (III) 100, (IV) 220, (V) 400, (VI) 640, (VII) 940 (VIII) 1120, (IX) 1360 sn O_2 geçirilmiş 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde dönüşümlü voltamogramlar (A: $0,0314cm^2$, v:100mV/s)

Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesine gerilim tarama hızının etkisi incelemiştir. Oksijenle doymun 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinin GC elektrotta farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Sekil 6.17). Gerilim tarama hızının artması ile oksijenin indirgenmesine ait pik akımlarının arttığı ve pik geriliminin daha negatif gerilimlere kaydığı gözlenmiştir. Gerilim tarama hızının kareköküne karşı pik akımlarının grafiği çizilmiştir ve bu grafiklerin oldukça doğrusal olduğu görülmüştür. Bu sonuç kaplanmamış GC elektrotta O_2 ' in indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



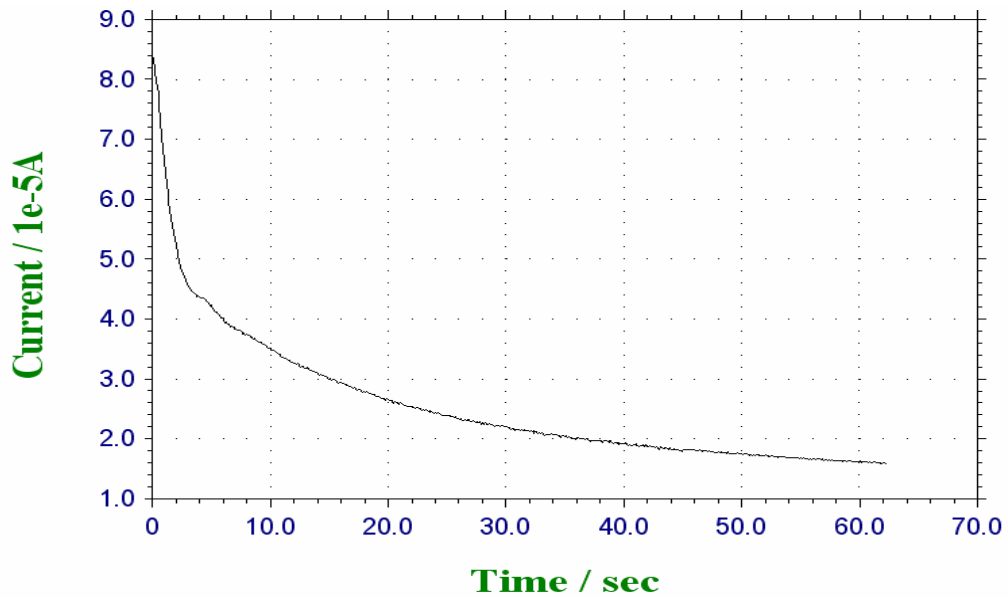
Sekil 6.17. O_2 ile doygun $0,1$ M $NaClO_4$ çözeltilisinde GC elektrotta (I)10, (II)20, (III)40, (IV)60, (V)80, (VI)100, (VII)200, (VIII)300, (IX)400, (X)500 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar



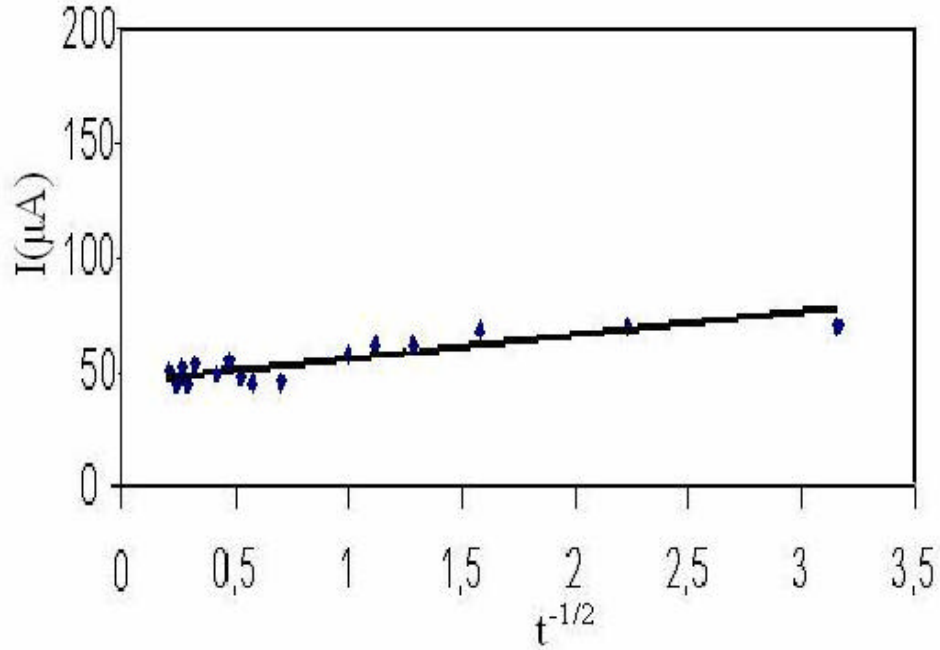
Sekil 6.18. O_2 ile doygun $0,1$ M $NaClO_4$ çözeltilisinde GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramları için pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi

O_2 'in elektrokimyasal indirgenmesi kronoamperometrik yöntemle de incelenmiştir. GC elektrot kullanılarak, oksijenle doygun 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinin ve azotla doygun 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinin kronoamperometrik davranisi incelenmiştir. GC elektrot için indirgenme piki (-0,85 V) ötesinde gerilim sabit tutularak oksijenli ve oksijensiz ortamda oksijenin indirgenmesine ait kronoamperometrik cevap egrileri kaydedilmiştir (Sekil 6.19). Net elektroliz akimi, O_2 içeren çözeltilerde ölçülen akim degerlerinden, O_2 içermeyen çözeltilerde ölçülen akim degerlerinin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak Cottrell grafigi ($t^{-1/2}$ e karsi I) çizilmiştir (Sekil 6.20). Cottrell grafiginde elde edilen dogrunun egimi elektrot tepkimesinde aktarilan elektron mol sayisiyla orantilidir. $C= 1,38 \times 10^{-6} M \cdot cm^{-2}$, $D=1,67 \times 10^{-5} cm^2$ (Zagal, 1992) ve $A= 0,0314 cm^2$ ve grafigten elde edilen egim degeri $19,61 \mu C \cdot s^{-1/2}$ kullanılarak Cottrell esitligiyle (6.5) aktarilan elektron mol sayisi hesaplanmıştır. GC elektrot için aktarilan elektron mol sayisi $n= 2,04$ olarak bulunmuştur.

$$I = \frac{nFAD^{1/2}C}{p^{1/2}t^{1/2}} \quad (6.5)$$



Sekil 6.19. O_2 ile doygun 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde GC elektrotta indirgenme piki (-0,85 V) ötesinde sabit gerilimde kronoamperometrik cevap egrisi.



Sekil 6.20. 0,1 M NaClO₄ çözeltilinde GC elektrotta indirgenme piki (-0,85 V) ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap egrisine ait Cottrell grafiği.

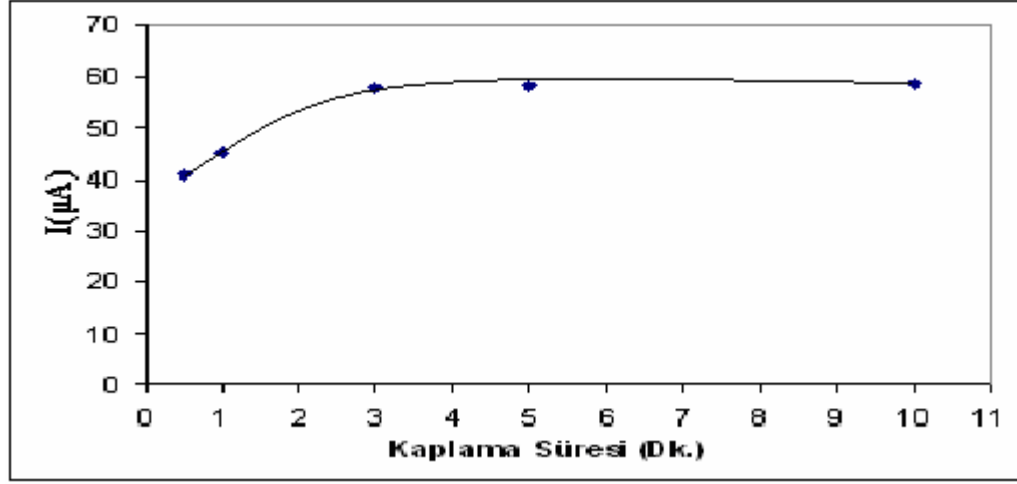
6.4.2. PVF Kaplanmış Camsi Karbon Elektrotta O₂' in Indirgenmesi

Elektrot yüzeyindeki PVF merkezlerinin O₂' in elektrokimyasal indirgenmesine etkisini araştırmak için O₂ ile doymuş 0,1 M NaClO₄ çözeltilinde elektrokimyasal davranışı PVF ile kaplanmış camsi karbon elektrot (PVF-GC) ile de incelenmiştir.

6.4.2.1. Kaplama Süresi Etkisi

Camsi karbon elektrot metilen klorürde çözülmüş PVF (1,25 mg/mL) çözeltilinde farklı zaman aralıklarında bekletilip kurutulularak elektrot yüzeyinin $1,37 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻² kalınlığında polimer film ile kaplanması sağlanmıştır. Oksijenle doyurulmuş 0,1 M NaClO₄ çözeltilinde PVF kaplı GC elektrodundaki dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir ve oksijenin indirgenmesine ait pik akımları ölçülmüştür. Bu pik akımlarının kaplama süresi ile değişimi incelenmiş ve oksijenin indirgenmesine ait pik akımları kaplama süresine karşı grafiğe geçirilmiştir.

Grafikten de görüldüğü gibi kaplama süresinin artmasıyla oksijenin indirgenmesine ait pik akımları belirli bir derişime kadar artmakta ve sonra sabit kalmaktadır. Üç dakikalık bekletmeden sonra pik akımlarında önemli bir değisiklik olmadığı gözlenmiştir (Sekil 6.21). Bu nedenle PVF ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrodun hazırlanmasında üç dakikalık kaplama süresi kullanılmıştır.

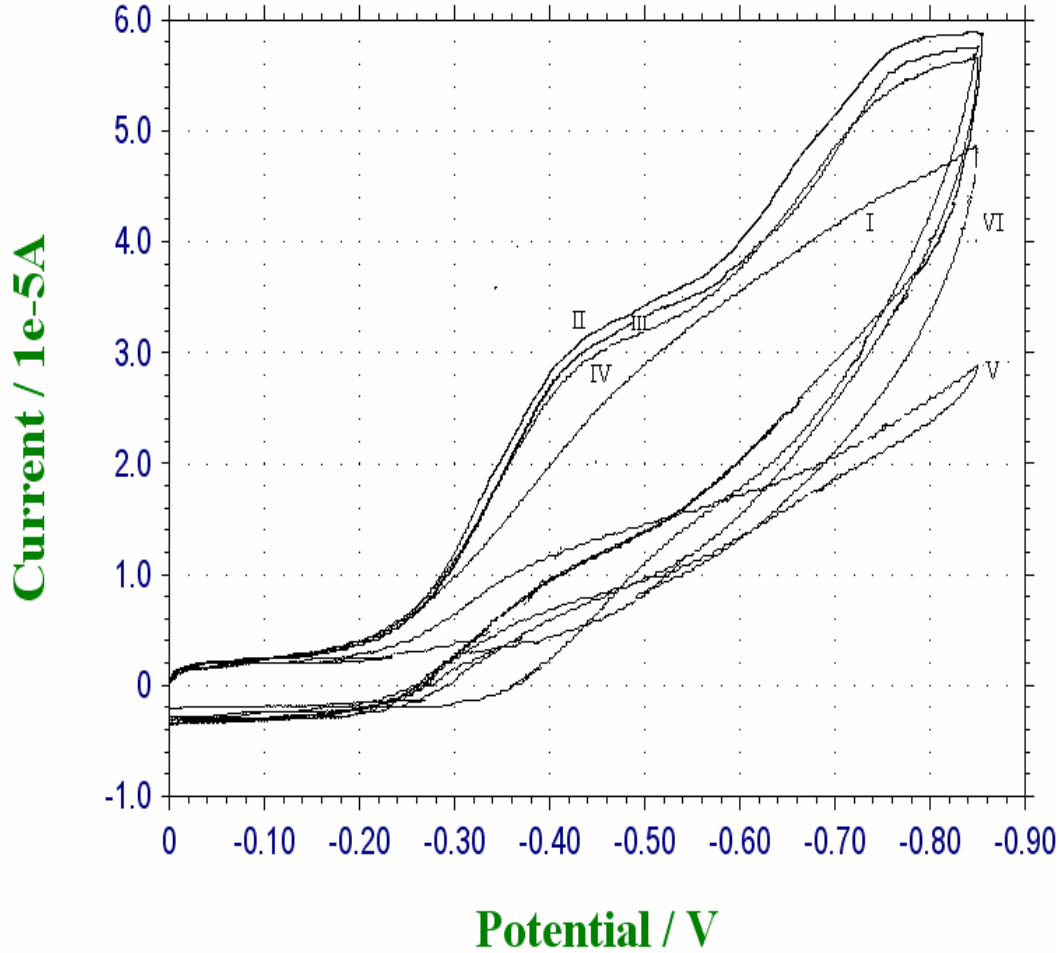


Sekil 6.21. 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde PVF kaplanmış camsi karbon elektrot ile oksijenin indirgenmesine ait pik akımlarının kaplama süresi ile değisimi

6.4.2.2. PVF Derişimi Etkisi

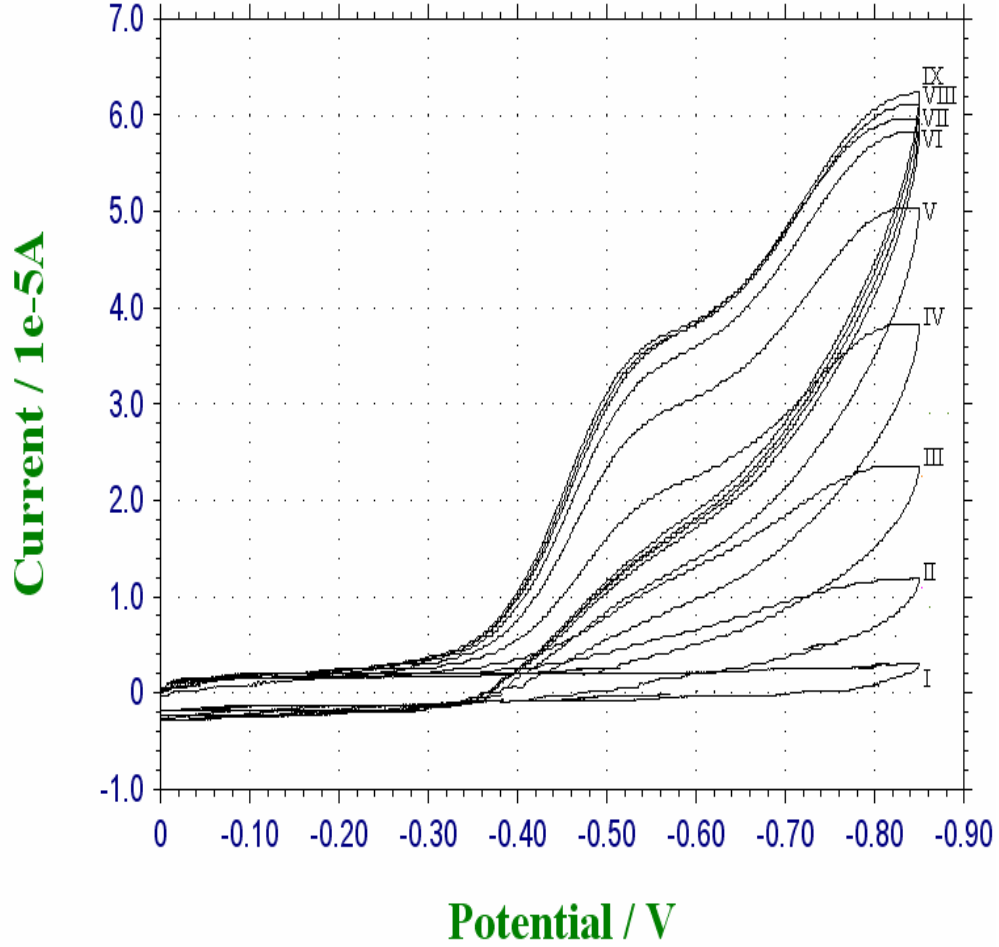
Modifiye elektrotların hazırlanmasında film kalınlığı önemlidir. Yüzeydeki film kalınlığı kaplama için kullanılan çözeltideki polimer derişimi ile değismektedir. Bu amaçla farklı derişimdeki PVF çözeltilerinde üç dakika bekletilip kurutulan elektrot yüzeyinin farklı kalınlıklarda polimer film ile kaplanması sağlanmıştır. O₂ ile doğun hale getirilmiş 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiştir (Sekil 6.22). Bu çalışmada elektrodun film kalınlığının hesaplanmasında kullanılan polimer çözeltisinin derişimi 0,625 mg/mL ile 10 mg/mL arasında değistirilmiştir. Bu derişimlere karşılık gelen film kalınlıkları ise $0,93 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻² ile $1,60 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻² arasındadır. Bu voltamogramlar karşılaştırıldığında O₂' e ait indirgenme pik akımının film kalınlığı ile arttığı fakat çok kalın polimer filmler kullanıldığında pik akımlarının azaldığı gözlenmiştir. Maksimum katodik pik akımı 1,25mg/mL PVF ile kaplanmış camsi karbon elektrot için elde edilmiştir. Bu nedenle PVF ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrodun

hazirlanmasinda $1,37 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻² lik film kalinliginin olustugu 1,25 mg/mL PVF çözültisi kullanilmistir.



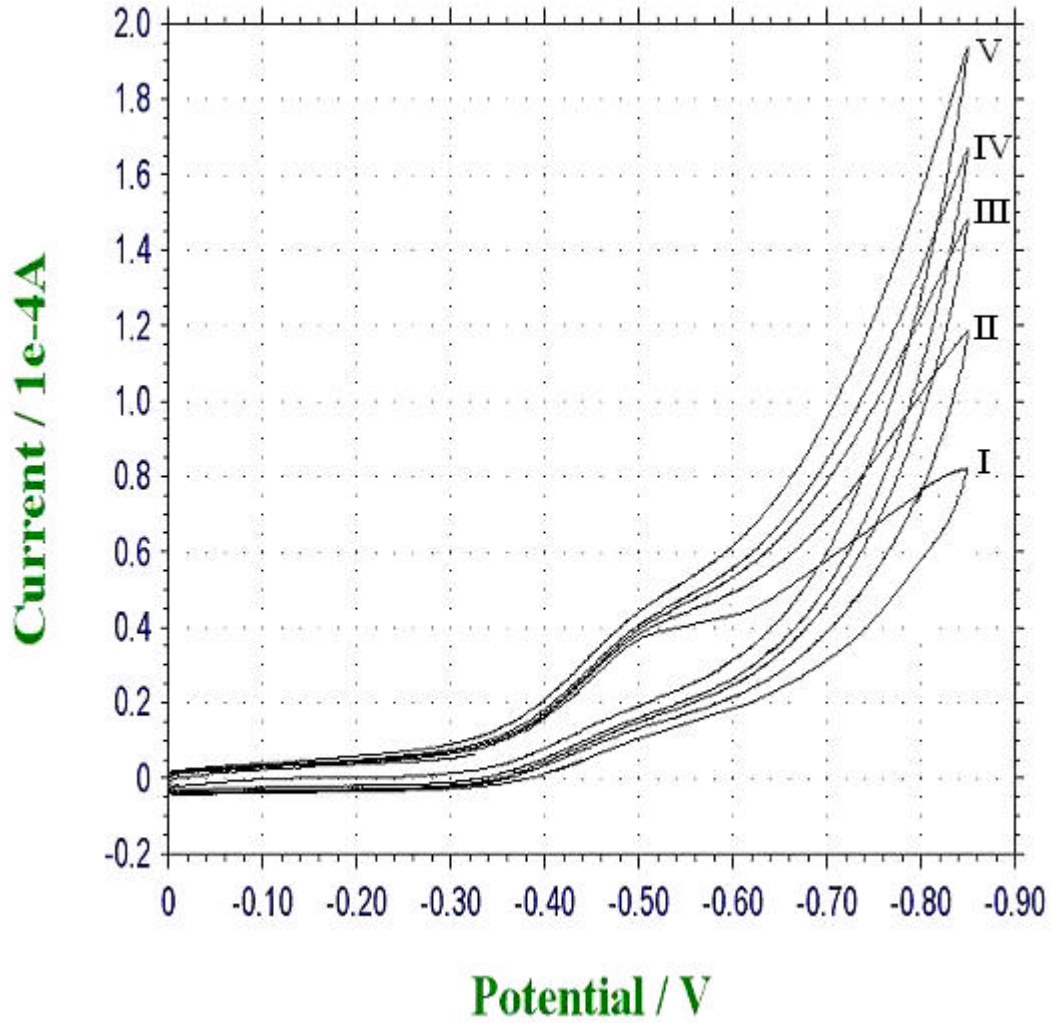
Sekil 6.22. Oksijenle doyun 0,1 M NaClO₄ çözültisinde (I) $0,93 \times 10^{-7}$, (II) $1,37 \times 10^{-7}$, (III) $1,48 \times 10^{-7}$, (IV) $1,50 \times 10^{-7}$, (V) $1,60 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻² film kalinliklarinda PVF-GC elektrotlarda kaydedilen O₂' in indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar (A: 0,0314 cm² , v:100mV/s)

0,1 M NaClO₄ çözültisinde O₂ geçirme süreleri giderek arttirilarak ortamdaki çözünmüs O₂ derisimi degistirilmistir. Bu çözültelerin PVF-GC elektrotteki dönüşümlü voltamogramlari kaydedilmis ve indirgenme pik akimlarinin O₂ derisimi ile orantili olarak degistigi gözlenmistir (Sekil 6.23). Belirli bir O₂ geçirme süresine kadar artan indirgenme piklerinin bir süre sonra sabit kaldigi görülmüştür. Bu noktada çözülti O₂ ile doyun hale geldiginden oksijenin indirgenme pikinde bir artis olmamistir.



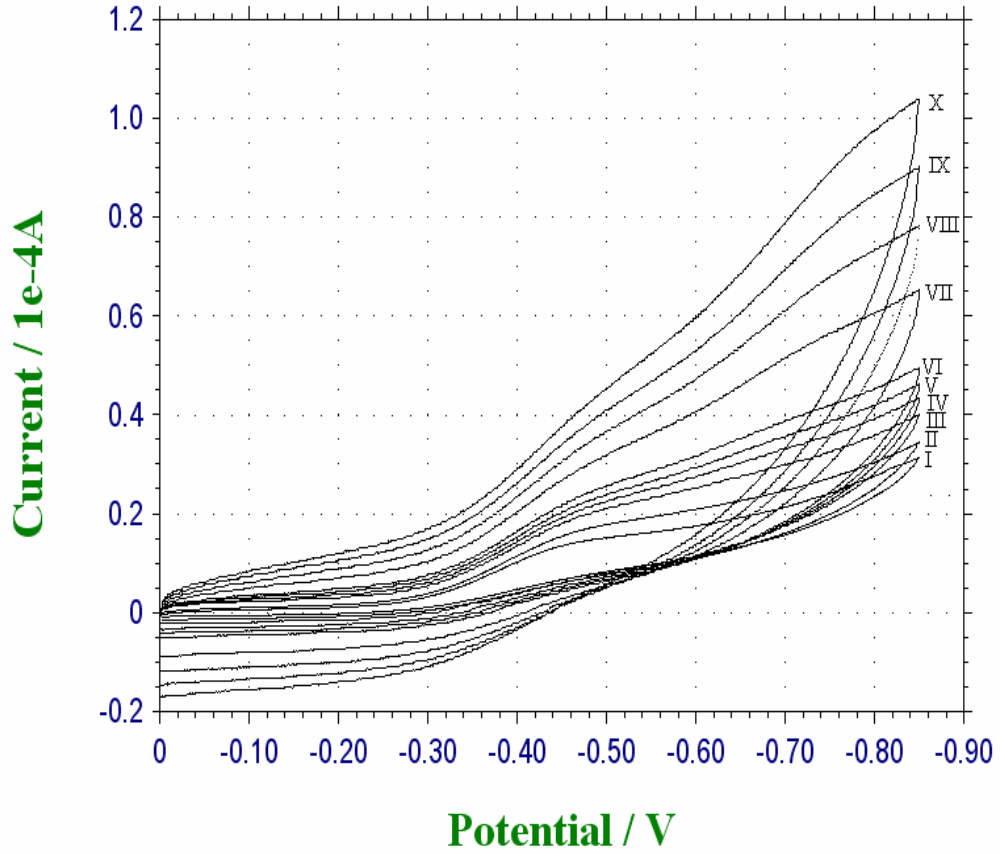
Sekil 6.23. PVF-GC elektrot için (I) 0, (II) 40, (III) 100, (IV) 220, (V) 400, (VI) 640, (VII) 940, (VIII) 1120, (IX) 1360 sn O_2 geçirilmiş 0,1 M $NaClO_4$ çözeltilisinde dönüşümlü voltamogramlar (A: 0,0314 cm^2 , v:100mV/s)

PVF-GC elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogramda ise O_2 indirgenmesine ait -0,55 V ve -0,80 V civarında iki indirgenme piki gözlenmektedir. -0,55 V daki indirgenme pikinin O_2 in H_2O_2 'e iki elektronlu indirgenmesine, -0,80 V civarındaki indirgenme pikinin ise oluşan H_2O_2 ' in iki elektronlu suya indirgenmesine ait olduğu düşünülmüştür. Bu mekanizmanın geçerli olup olmadığını anlamak için O_2 ile doymuş 0,1 M $NaClO_4$ çözeltilisinde dönüşümlü voltametrik davranışı PVF-GC elektrotta incelenmiş ve kararlı hal voltamogramı elde edildikten sonra ortama giderek artan miktarlarda H_2O_2 eklenmiştir ve artan H_2O_2 derisimi ile orantili olarak ikinci pik akiminin arttığı gözlenmiştir. Bu gözlem ikinci indirgenme pikinin O_2 indirgenmesi sonucu oluşan H_2O_2 ' in indirgenmesine ait olduğunu göstermektedir (Sekil 6.24).

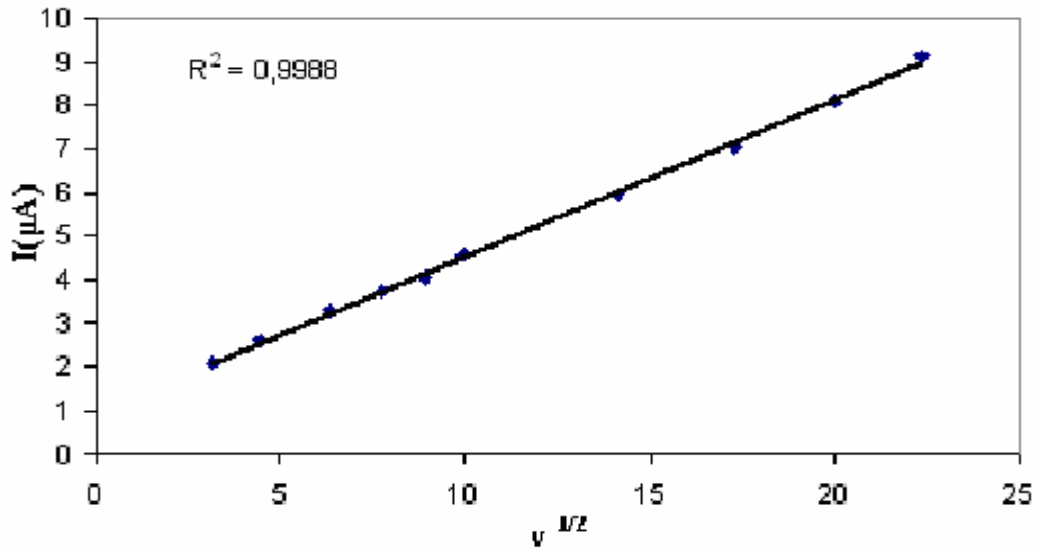


Sekil 6.24. PVF-GC elektrotta kararlı hal voltamogramları elde edildikten sonra 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde (I)0,0015 M (II)0,0030 M (III)0,0060 M (IV)0,0121 M (V)0,0242 M derisimlerde H₂O₂' in eklenmesiyle kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar (A: 0,0314 cm² , v:100mV/s)

PVF-GC elektrotta oksijenin elektrokimyasal indirgenmesine gerilim tarama hızının etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla oksijenle doymuş 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde PVF ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrotta dönüşümlü voltamogramları farklı gerilim tarama hızlarında kaydedilmiştir (Sekil 6.25). Gerilim tarama hızı ile oksijenin indirgenmesine ait pik gerilimleri daha negatif değerlere kayarken pik akımlarının da arttığı gözlemlenmiştir. Gerilim tarama hızının kareköküne karşı oksijenin indirgenmesine ait pik akımlarının grafiği çizilmiş ve bu grafiklerin oldukça doğrusal yani PVF-GC elektrotta da O₂' in indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğu görülmüştür (Sekil 6.26).

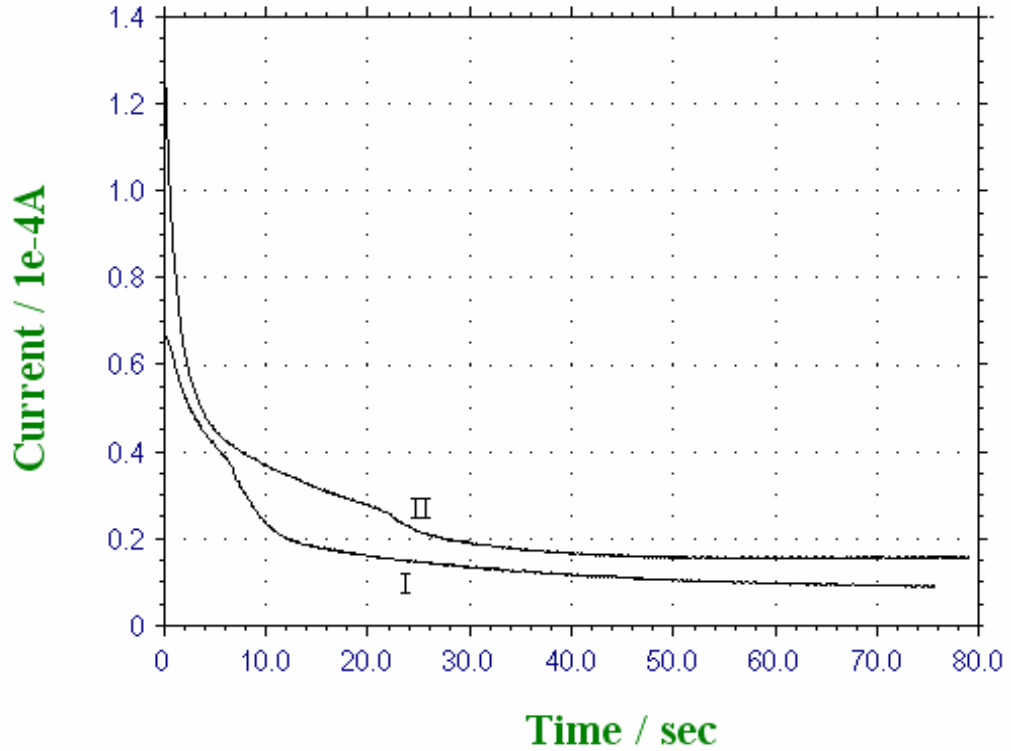


Sekil 6.25. O₂ ile doygun 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde PVF-GC elektrotta (I)10, (II)20, (III)40, (IV)60, (V) 80, (VI) 100, (VII)200, (VIII)300, (IX)400, (X)500 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar

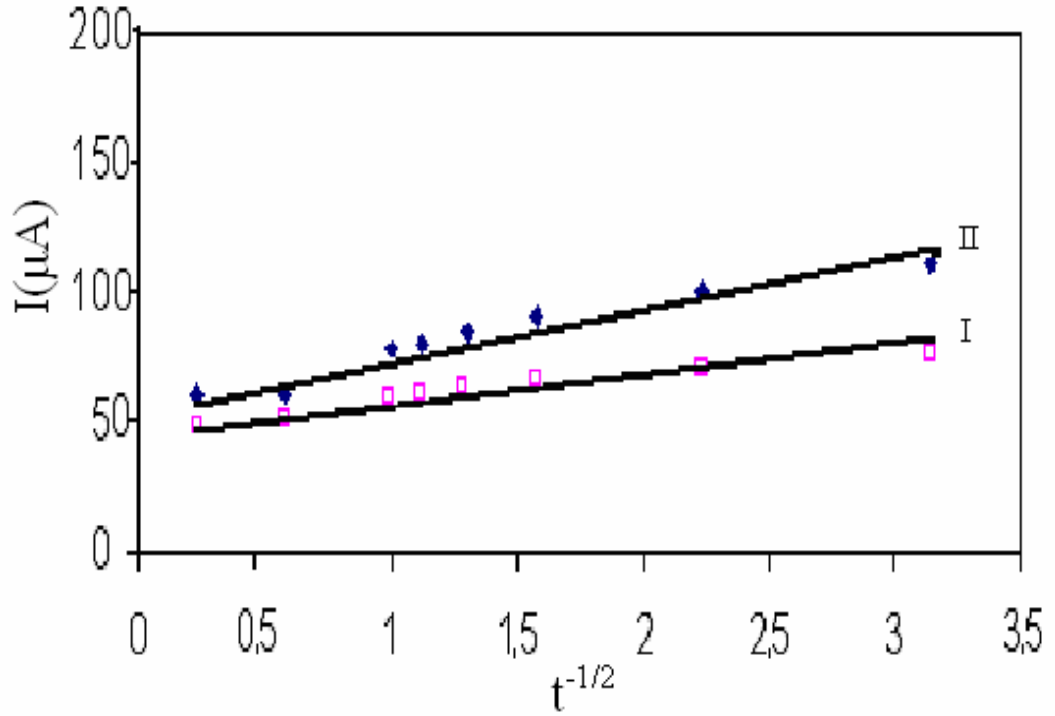


Sekil 6.26. O₂ ile doygun 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde PVF-GC elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramlar için pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi

O_2 ' in PVF-GC elektrotadaki elektrokimyasal indirgenmesi sırasında aktarılan elektron mol sayısının kaplanmamış camsi karbon elektrotadaki elektron mol sayısı ile karşılaştırılması için oksijenle doymuş 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde ve azotla doymuş 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde kronoamperometrik cevap eğrileri PVF-GC elektrotta kaydedilmiştir (Şekil 6.27). Kronoamperometrik çalışmalar birinci indirgenme piki ötesinde (-0,55 V) ve ikinci indirgenme piki ötesinde (-0,80 V) gerilim sabit tutularak yapılmıştır. Net elektroliz akımı, O_2 içeren çözeltilerde ölçülen akım değerlerinden, O_2 içermeyen çözeltilerde ölçülen akım değerlerinin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak Cottrell grafiği ($t^{1/2}$ e karşı I) çizilmiştir (Şekil 6.28). Cottrell grafiğinde elde edilen doğrunun eğimi elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı ile orantılıdır. $C= 1,38 \times 10^{-6}$ M. cm^{-2} , $D=1,67 \times 10^{-5}$ cm^2 (Zagal, 1992) ve $A= 0,0314$ cm^2 ve grafikten elde edilen eğim değerleri -0,55 V ötesi için $19,42 \mu C \cdot s^{-1/2}$ ve -0,80 V ötesi için $28,00 \mu C \cdot s^{-1/2}$ kullanılarak Cottrell eşitliğiyle aktarılan elektron mol sayısı hesaplanmıştır. PVF-GC elektrot için aktarılan elektron mol sayıları sırasıyla $n= 2,02$ ve $n= 2,91$ olarak bulunmuştur.



Sekil 6.27. 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinin PVF-GC elektrotta (I) -0,55 V (II) -0,80 V ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap eğrisi



Sekil 6.28. 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde PVF-GC elektrot için (I) -0,55 V (II)-0,80 V ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap egrilerine ait Cottrell grafikleri

6.4.3. PVF-Ag-GC Elektrotta O₂' in İndirgenmesi

Literatürde elektrot yüzeyinde gümüş biriktirmenin O₂' in indirgenmesinde katalitik etki gösterdiği belirtilmektedir (Kongkanand vd., 2003). Bu nedenle PVF ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrot yüzeyinde gümüş biriktirilerek gümüş biriktirilmiş PVF modifiye elektrotlarda oksijenin indirgenme reaksiyonu incelenmiş ve yüzeyde gümüş biriktirilmesinin O₂' in elektrokimyasal indirgenmesine etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada elektrodun modifiye edilmesi için daha önce belirlenen PVF derisimi ve kaplama süresi değerleri kullanılmıştır.

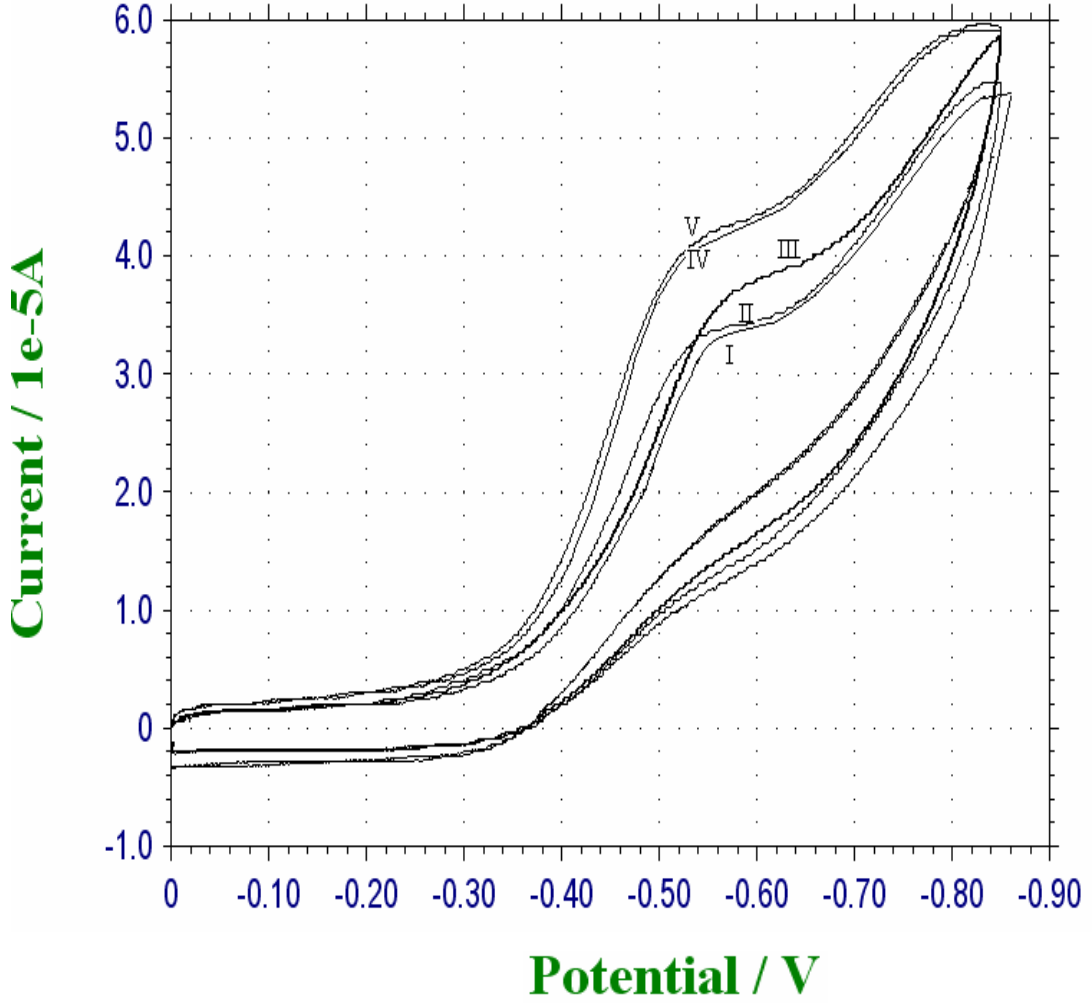
6.4.3.1. Gümüş Biriktirme Süresi

Camsi karbon elektrot metilen klorürde çözülmüş PVF (1,25 mg/mL) çözeltilisinde üç dakika bekletilip kurutularak elektrot yüzeyinin $1,37 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻²

kalinliginda polimer film ile kaplanmasi saglanmistir. PVF kapli camsi karbon elektrot 5 mM AgNO_3 ' in 1 mL' lik çözeltisinde farkli zaman araliklarinda bekletilip oksijenle doygun hale getirilmis 0,1 M NaClO_4 çözeltisinde 0,0 V ile -0,85 V arasinda gerilim taramasi yapilarak dönüşümlü voltamogramlari kaydedilmistir. Elde edilen dönüşümlü voltmogramlardan oksijenin indirgenmesine ait pik akimlarinin karsilastirilmesiyla, gümüş biriktirme süresi ile oksijenin indirgenmesine ait pik akimlarin önemli miktarda degismediği gözlenmistir ve PVF ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrotta gümüş biriktirme süresi 1 dakika olarak kabul edilmistir.

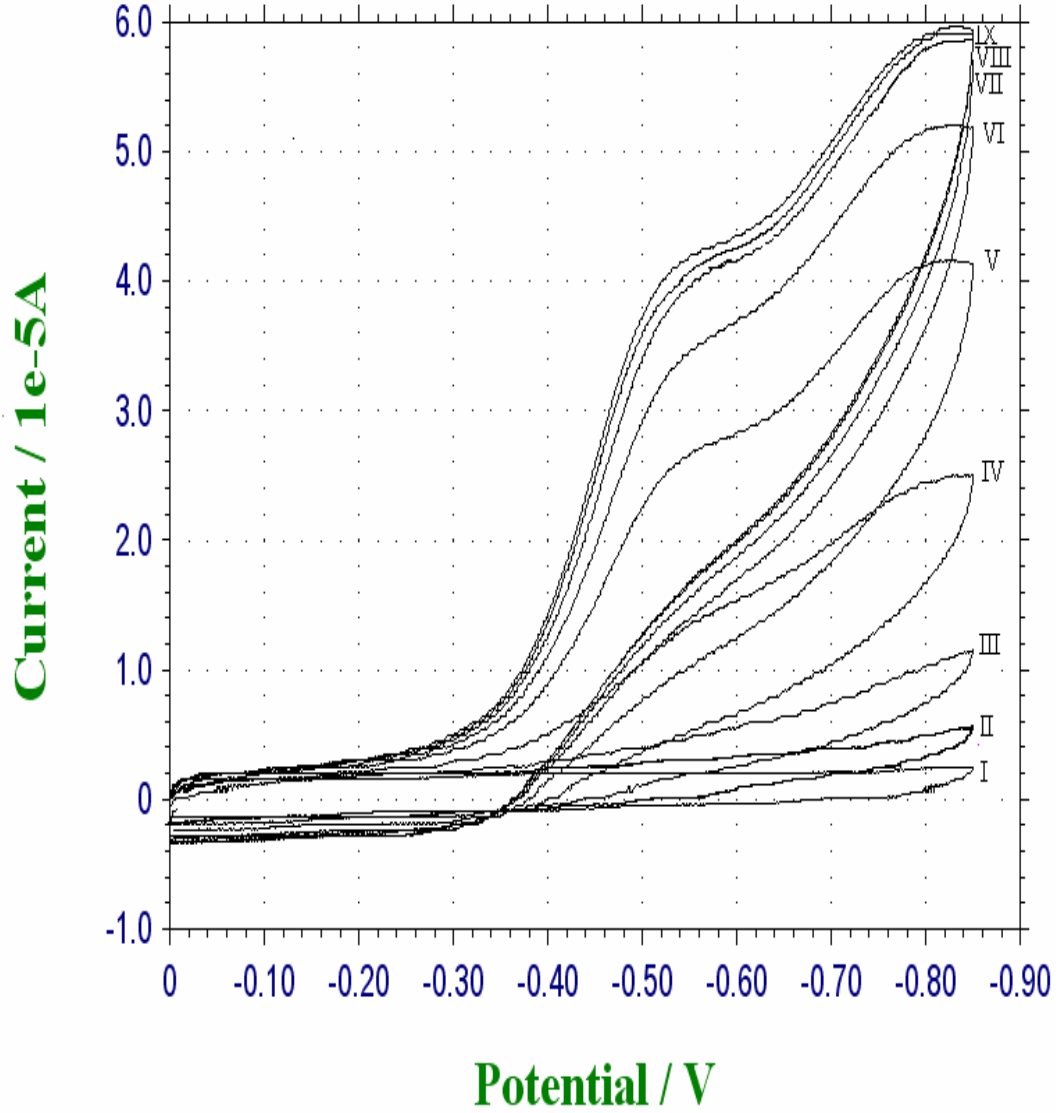
6.4.3.2. Gümüş Derisimi Etkisi

Modifiye yüzeyde biriken gümüş miktarı PVF kapli elektrodun bekletildiği çözeltideki Ag^+ derisimiyle orantilidir. PVF kapli camsi karbon elektrotta Ag^+ iyonunun PVF ile kimyasal etkilesiminin en uygun olduğu biriktirme süresi belirlendikten sonra gümüş biriktirme isleminde kullanılan AgNO_3 çözeltisinin derisiminin oksijenin indirgenmesine etkisi incelenmistir. Bu amaçla, metilen klorürde çözünmüş 1,25 mg/mL PVF çözeltisine daldirilarak 3 dakika bekletildikten sonra elektrodun polimer çözeltisinden çikarilip kurutulmasiyla elektrot yüzeyinin $1,37 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻² kalinliginda polimer film ile kaplanmasi saglanmistir. Hazirlanan bu elektrot farkli derisimde hazirlanan AgNO_3 çözeltilerinden alınan 1 er mL' lik çözeltilerde bir dakika boyunca karistirilarak bekletilmis ve böylece PVF ile modifiye edilmiş elektrotta Ag biriktirilmesi saglanmistir. Bu elektrot distile su ile yikanip oksijenle doygun hale getirilmis 0,1 M NaClO_4 çözeltisinde dönüşümlü voltamogramlari kaydedilmistir (Sekil 6.29). Dönüşümlü voltmogramlardaki oksijenin indirgenmesine ait pik akimlari karsilastirildiginda, pik akimlarinin Ag^+ derisimiyle orantili olarak arttigi daha yüksek Ag^+ derisimlerinde ise oksijenin indirgenmesine ait pik akimlarinda bir degisiklik olmadigi gözlenmistir. PVF-Ag-GC elektrotta O_2 ' in indirgenme pik akimlari 5 mM Ag^+ derisiminden daha büyük derisimlerde önemli bir degisiklik göstermemistir. Bu nedenle bundan sonraki çalismalarda gümüş biriktirmede 5 mM' lik AgNO_3 çözeltisi kullanilmistir.



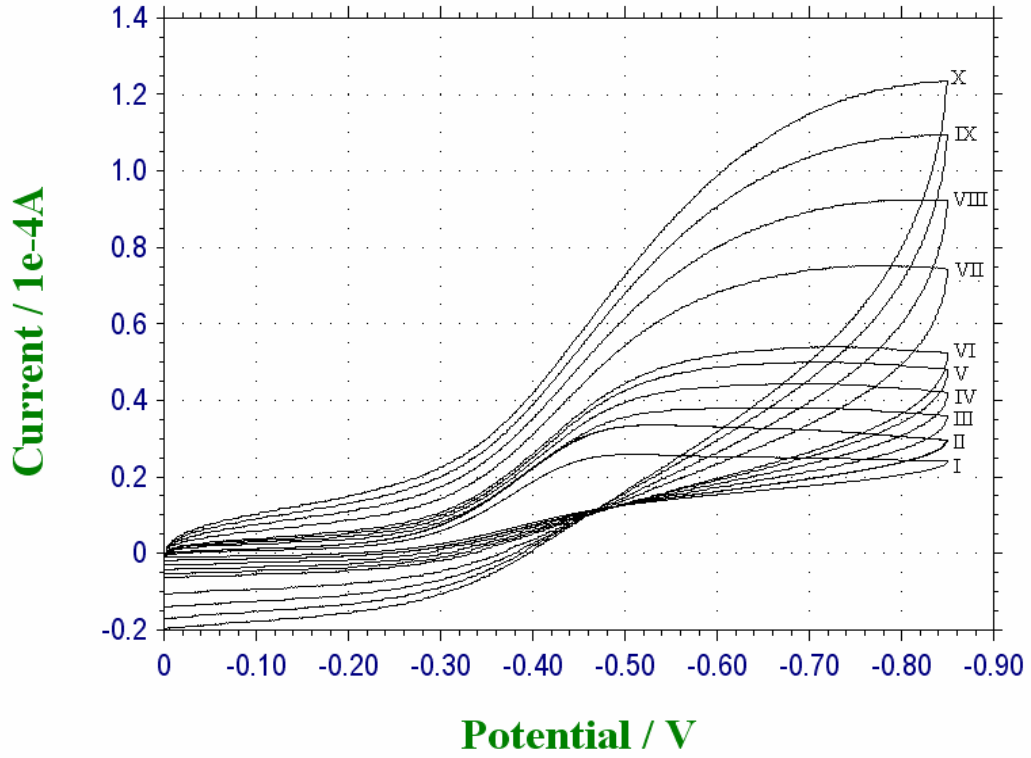
Sekil 6.29. (I)0,005 mM, (II)0,05 mM, (III)0,5 mM, (IV)5mM, (V)50mM AgNO_3 çözeltisinde 1 er dakika bekletilip gümüş biriktirilmiş PVF-GC elektrodun oksijenle doygun 0,1 M NaClO_4 çözeltisinde oksijenin indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramları (A: $0,0314 \text{ cm}^2$, v:100mV/s)

PVF kaplanmış gümüş biriktirilmiş camsi karbon elektrot kullanılarak 0,1 M NaClO_4 çözeltisinden oksijen geçirme sürelerinin artırılmasıyla ortamdaki çözünmüş oksijen derisimi değiştirilerek bu çözeltilerin dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Sekil 6.30). Bu voltamogramların karşılaştırılması ile oksijene ait indirgenme piklerinin oksijen derisimi ile orantili olarak arttığı, ortam oksijen ile doygun hale geldikten sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. PVF kaplanmış gümüş biriktirilmiş camsi karbon elektrotta 0,1 M NaClO_4 çözeltisinde kaydedilen oksijenin indirgenme piklerinin incelenmesiyle, PVF ile modifiye edilmiş karbon elektrodada göre az da olsa pozitif potansiyellere kaydığı ve pik akımlarının PVF-GC elektrodada göre bir miktar daha büyük olduğu gözlenmiştir.

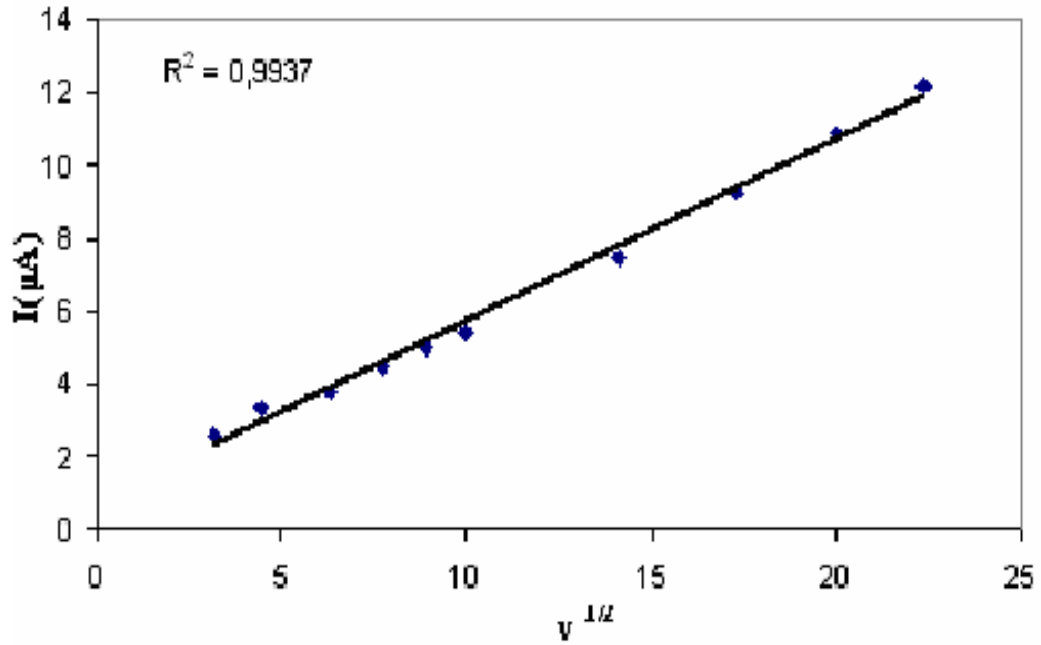


Sekil 6.30. PVF-Ag-GC elektrot için (I) 0 (II) 40, (III) 100, (IV) 220, (V) 400, (VI) 640, (VII) 940, (VIII) 1120, (IX) 1360 sn O_2 geçirilmiş 0,1 M $NaClO_4$ çözeltilisinde dönüşümlü voltamogramları (A: $0,0314 \text{ cm}^2$, v:100mV/s)

PVF-Ag-GC elektrotta oksijenin indirgenmesine gerilim tarama hızının etkisi araştırılmıştır. Farklı gerilim tarama hızlarında kaydedilen voltamogramların incelenmesiyle, gerilim tarama hızının artmasıyla oksijene ait indirgenme pik akımlarının arttığı gözlemlenmiştir (Sekil 6.31). Tarama hızının kareköküne karşı oksijenin indirgenmesine ait pik akımlarının grafiğinin oldukça doğrusal olduğu görülmüştür (Sekil 6.32). Bu sonuç, PVF-Ag-GC elektrotta oksijenin indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

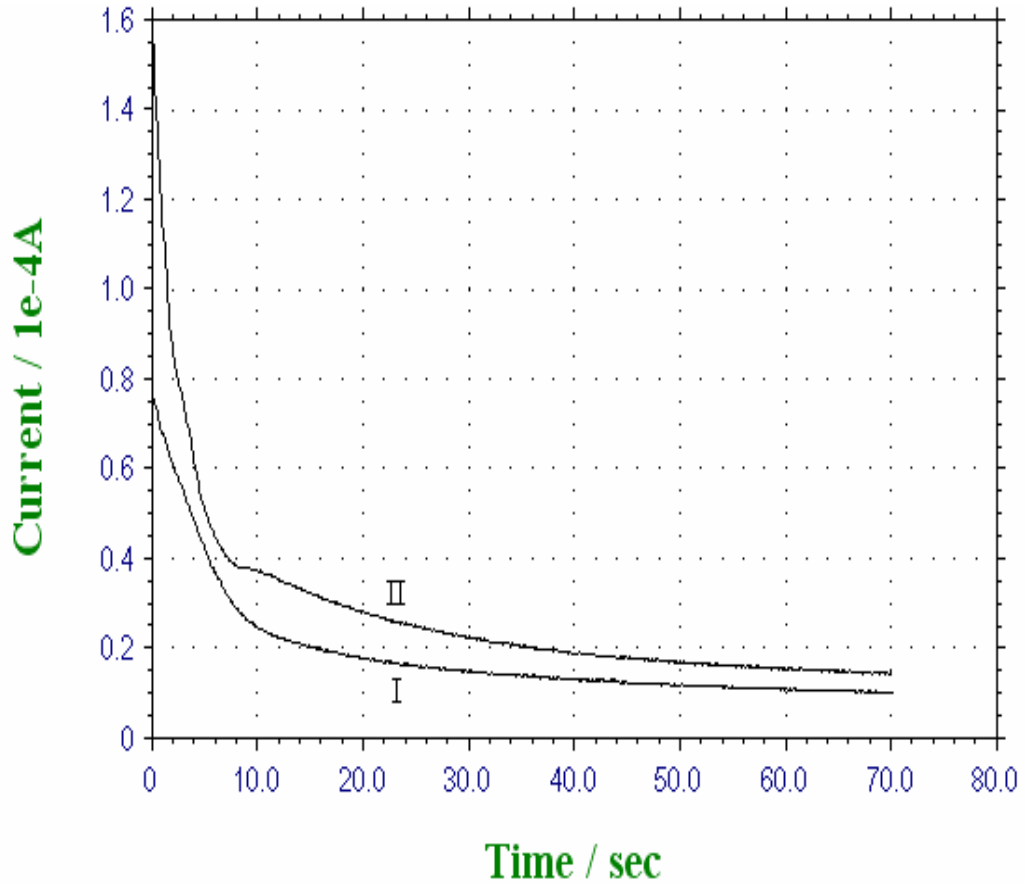


Sekil 6.31. O₂ ile doygun 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde PVF-Ag-GC elektrotta (I)10, (II)20, (III)40, (IV)60, (V)80, (VI)100, (VII)200, (VIII)300, (IX)400, (X)500 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları

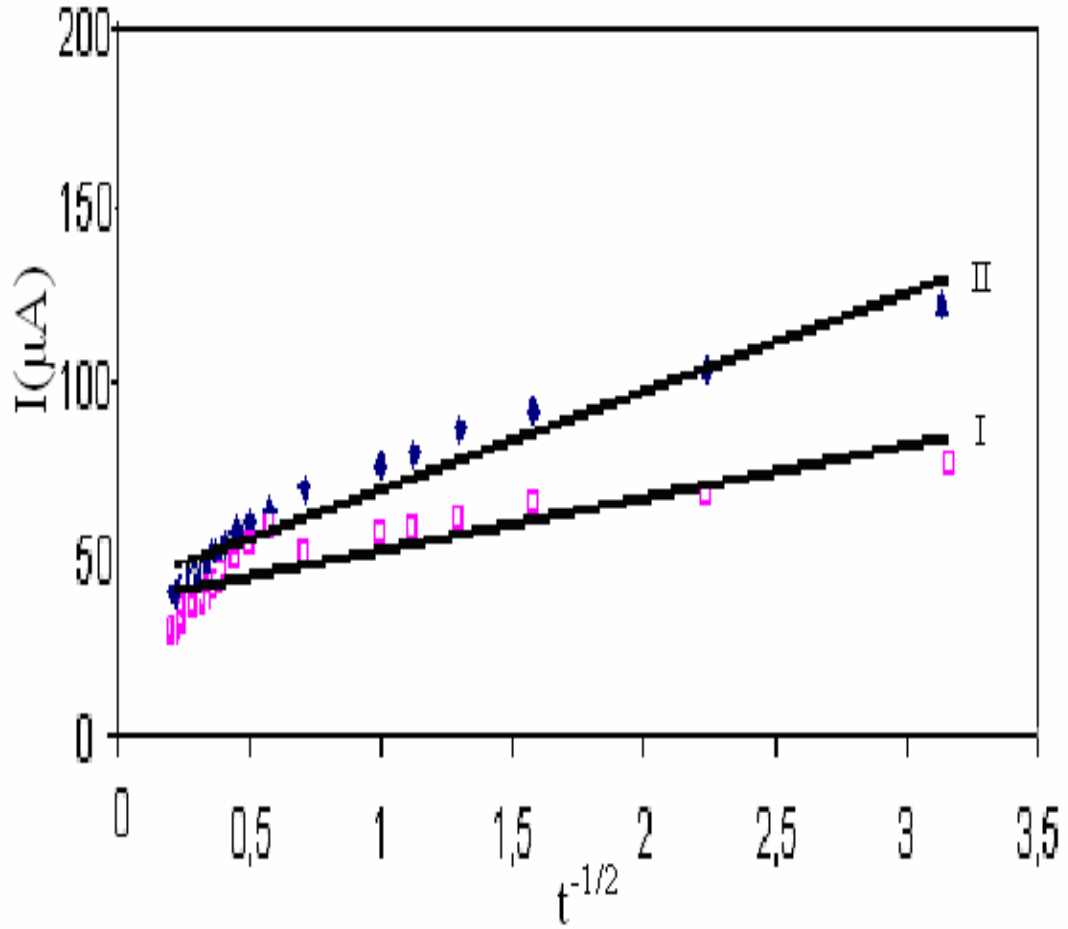


Sekil 6.32. O₂ ile doygun 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde PVF-Ag-GC elektrotlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramları için pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi

Oksijenle doymun 0,1 M NaClO_4 çözeltisinde PVF-Ag-GC elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda oksijenin indirgenmesine ait -0,55 V ve -0,80 V civarında iki pik gözlenmiştir. Kronoamperometrik çalışmalar bu iki indirgenme pik potansiyelinin ötesinde gerilim sabit tutularak oksijenli ve oksijensiz ortamda yapılmıştır (Sekil 6.33). Net elektroliz akımı, O_2 içeren çözeltilerde ölçülen akım değerlerinden, O_2 içermeyen çözeltilerde ölçülen akım değerlerinin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak Cottrell grafikleri ($t^{1/2}$ ye karşı I) çizilmiştir (Sekil 6.34). $C= 1,38 \times 10^{-6} \text{ M.cm}^{-2}$, $D=1,67 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2}$ (Zagal, 1992) ve $A= 0,0314 \text{ cm}^2$ ve grafikten elde edilen eğim değerleri -0,55 V ötesi için $19,57 \mu\text{C.s}^{-1/2}$ ve -0,80 V ötesi için $36,22 \mu\text{C.s}^{-1/2}$ kullanılarak Cottrell eşitliğiyle aktarılan elektron mol sayısı hesaplanmıştır. PVF-Ag-GC elektrot için aktarılan elektron mol sayıları sırasıyla $n= 2,03$ ve $n= 3,76$ olarak bulunmuştur.



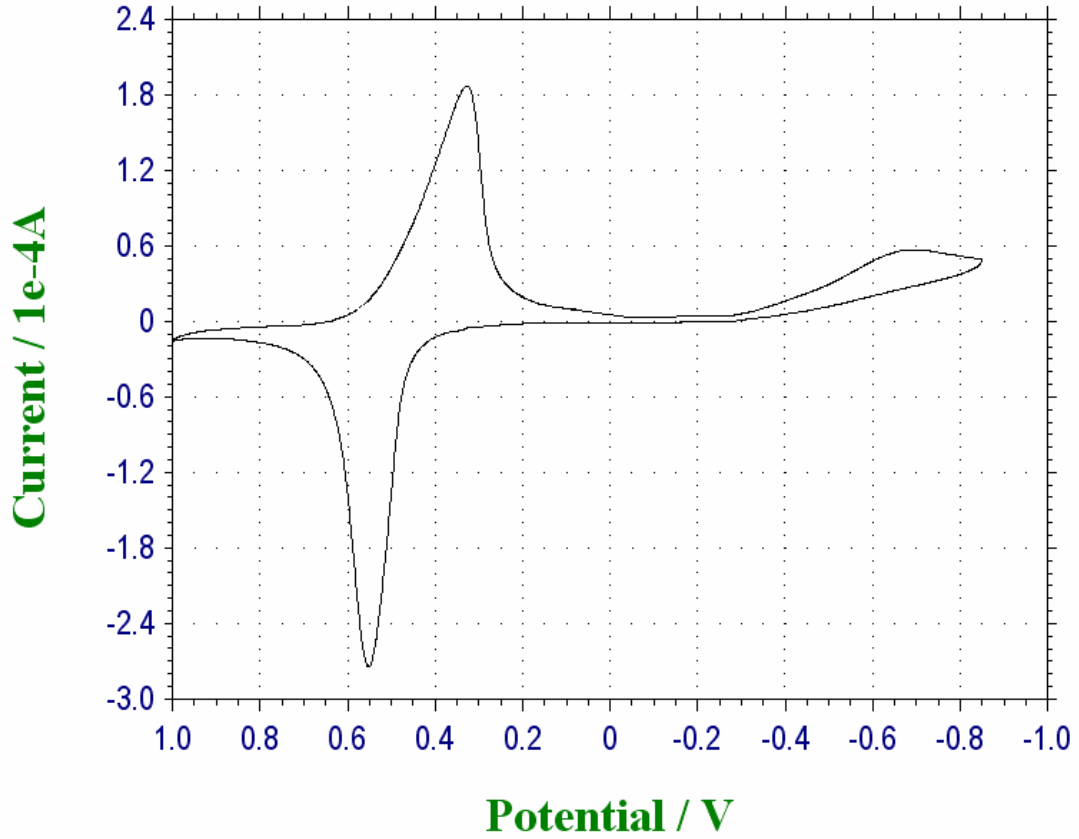
Sekil 6.33. 0,1 M NaClO_4 çözeltisinde PVF-Ag-GC elektrotta (I) -0,55 V (II) -0,80V ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap eğrisi



Sekil 6.34. 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde PVF-Ag-GC elektrot için (I) -0,55 V (II)-0,80 V ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap egrilerine ait Cottrell grafikleri.

6.4.4. PVF⁺ClO₄⁻ Kaplı GC Elektrotta O₂' in İndirgenmesi

O₂ ile doymuş 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin PVF-GC elektrotta anodik-katodik bölgede dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiş ve oksijenin indirgenmesine ait tek pik gözlenmiştir (Sekil 6.35). Anodik gerilim taraması sırasında PVF anodik bölgede PVF⁺ a yükseltgenmektedir. Bu nedenle O₂' in indirgenmesi PVF⁺ClO₄⁻ kaplanmış GC elektrotta da incelenmiştir.

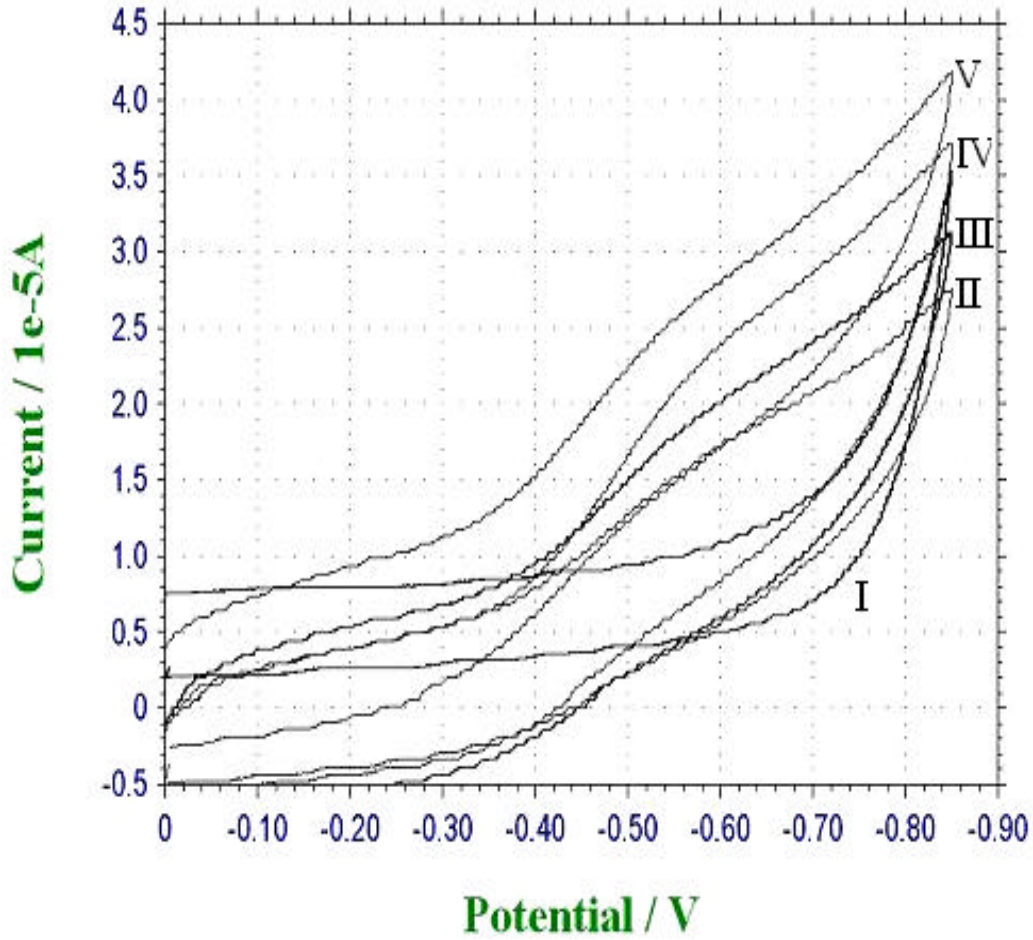


Sekil 6.35. O₂ ile doygun 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinin PVF-GC elektrotta dönüşümlü voltamogramı

Gerilim kontrollü elektrolizle camsi karbon elektrodun modifiye edilmesi , 0,1 M TBAP içeren metilen klorürdeki 0,5 mg/mL PVF çözeltilisinin +0,7 V' daki anodik elektrolizi ile yapılmıştır. Bu yöntemle GC elektrot PVF⁺ClO₄⁻ in elektroçöktürülmesiyle modifiye edilmiştir. Bu ortamda yapılan sabit gerilimli elektroliz sırasında polimerin yükseltgenmesi sağlanmıştır. O₂ ile doygun 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinde PVF⁺ClO₄⁻ ile modifiye edilmiş elektrotta farklı kaplama kalınlıklarının etkisi katodik bölgede dönüşümlü voltametrik olarak incelenmiştir (Sekil 6.36). Anodik-katodik bölgede elde edilen voltamogramda olduğu gibi PVF⁺ClO₄⁻ ile modifiye edilmiş elektrotta da katodik bölgede oksijenin indirgenmesine ait tek pik elde edilmiştir. Bu gözlem sonucunda oksijenin indirgenme reaksiyonunu PVF merkezlerinin katalizlediği görülmüştür.

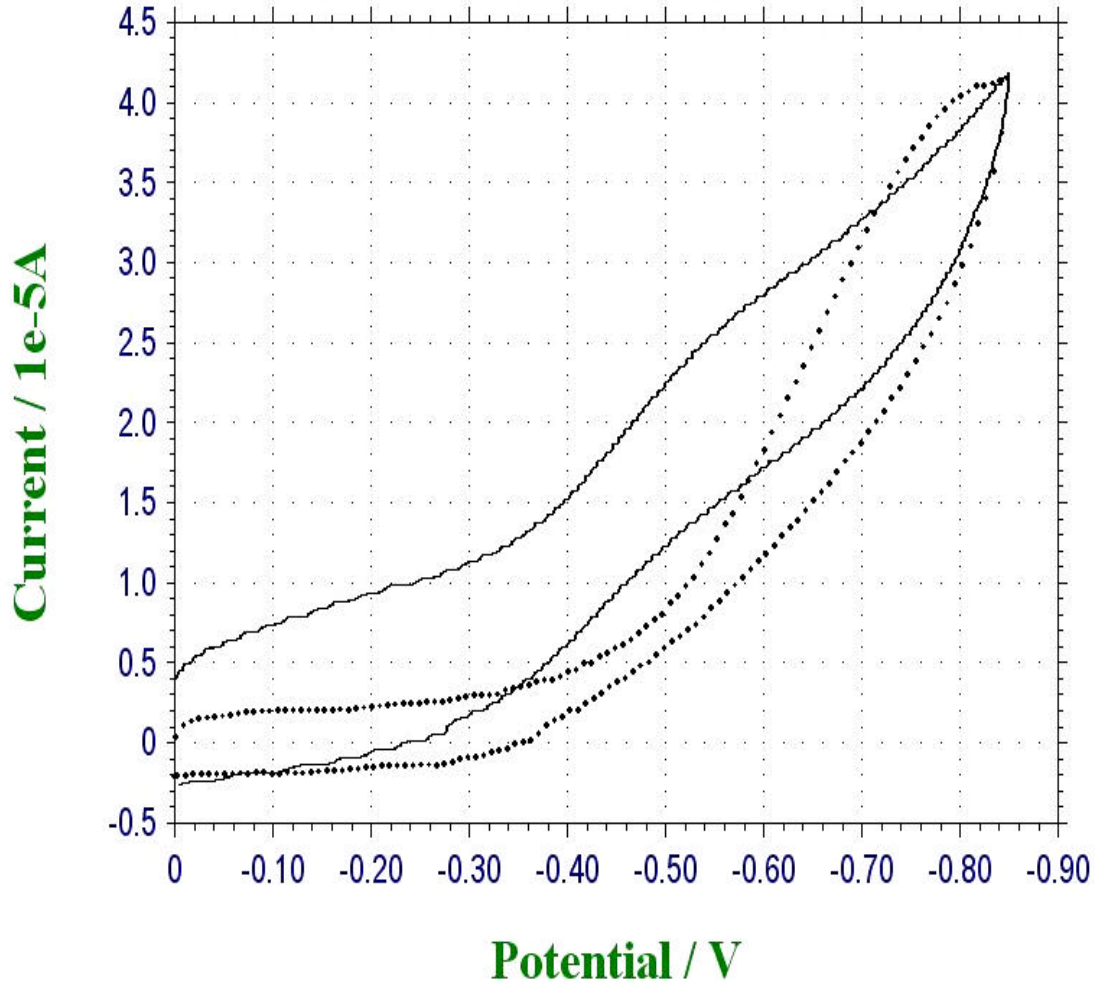
Farklı film kalınlıklarında polimer ile kaplanmış PVF⁺ClO₄⁻-GC elektrotların voltamogramları kaydedilmiştir (Sekil 6.36). Bu voltamogramların incelenmesiyle

$3,96 \times 10^{-6}$ mol PVF.cm⁻² polimer film kalınlığında oksijenin indirgenme pik akımının en yüksek değerde olduğu gözlenmiştir.



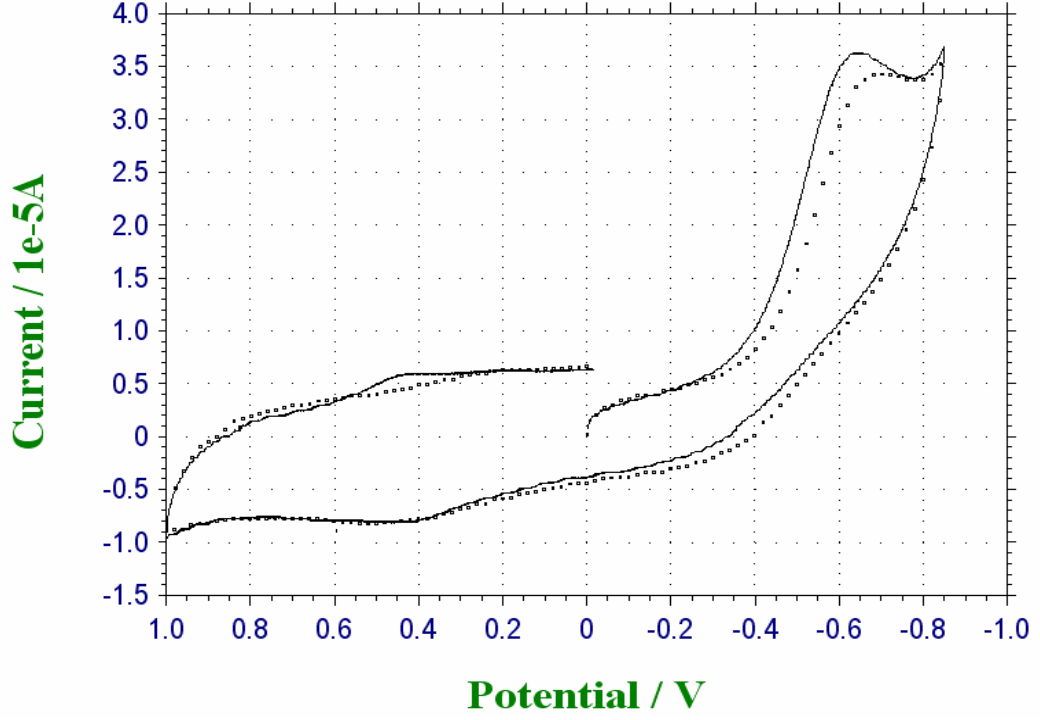
Sekil 6.36. O₂ ile doymuş 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde (I) $6,40 \times 10^{-6}$ mol PVF.cm⁻², (II) $5,08 \times 10^{-6}$ mol PVF.cm⁻², (III) $1,08 \times 10^{-6}$ mol PVF.cm⁻², (IV) $4,92 \times 10^{-6}$ mol PVF.cm⁻², (V) $3,96 \times 10^{-6}$ mol PVF.cm⁻² polimer film kalınlıklarına sahip PVF⁺ClO₄⁻-GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramlar

$3,96 \times 10^{-6}$ mol PVF.cm⁻² kalınlığında polimer film ile kaplanmış PVF⁺ClO₄⁻-GC elektrot ile GC elektrodun oksijenin indirgenmesine ait voltamogramları (Sekil 6.37) de görülmektedir. Oksijenin indirgenme pik potansiyelleri bu iki elektrotta incelendiğinde modifiye edilmemiş GC elektrotta -0,85 V civarında iken, PVF⁺ClO₄⁻-GC elektrotta -0,65 V' da gözlenmiştir. Bu sonuç PVF⁺ClO₄⁻ ile modifiye edilmiş GC elektrotta pik potansiyelinin daha pozitif potansiyellere kaydığını göstermektedir.

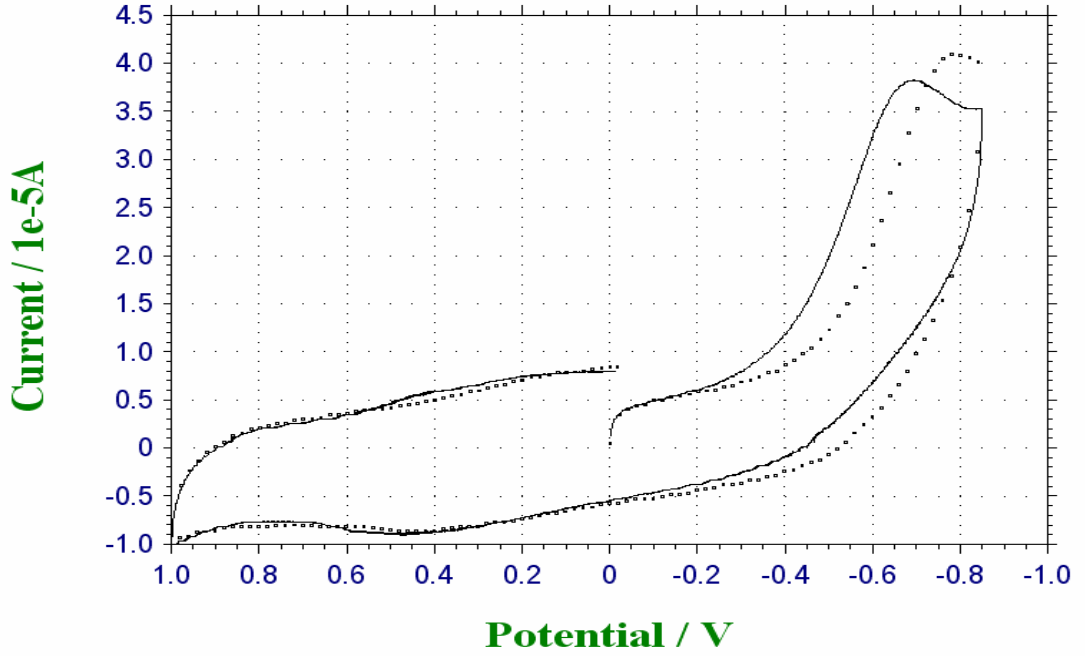


Sekil 6.37. O₂ ile doymun 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde (? ? ?) GC elektrotta ve (—) $3,96 \times 10^{-6}$ mol PVF.cm⁻² polimer film kalınlıgına sahip PVF⁺ClO₄⁻-GC elektrotta dönüşümlü voltamogramlar.

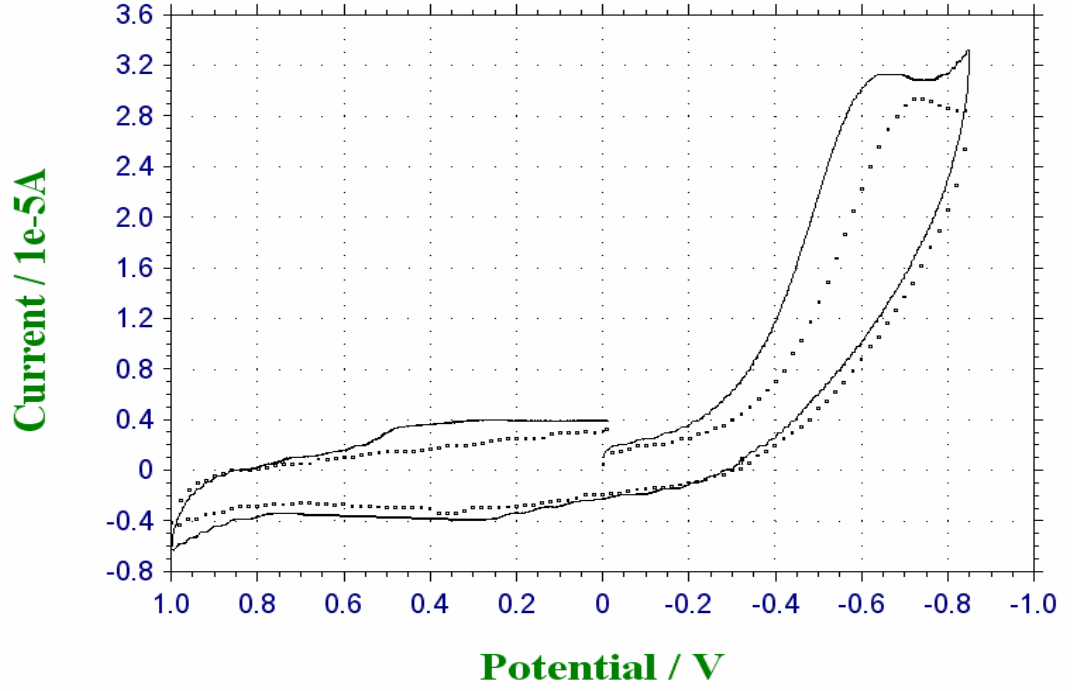
PVF ile modifiye edilmiş GC elektrotta anodik-katodik gerilim taraması yapılarak dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde oksijenin indirgenmesine ait tek indirgenme piki gözlenmiştir. Diğer bir çalışma ise farklı pH' lardaki tampon çözeltilerde yapılmıştır. pH 3 ile pH 12 arasındaki tampon çözeltilerde anodik-katodik gerilim taraması ile elde edilen GC ve PVF-GC elektrotlarda kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar şekil 6.38-6.43 de görülmektedir. PVF kaplı GC elektrotlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlardaki O₂' in indirgenmesine ait pik potansiyellerinin, GC elektrottakine göre bir miktar daha pozitif potansiyellere kaydığı fakat pik akımlarının fazla değişmediği gözlenmiştir.



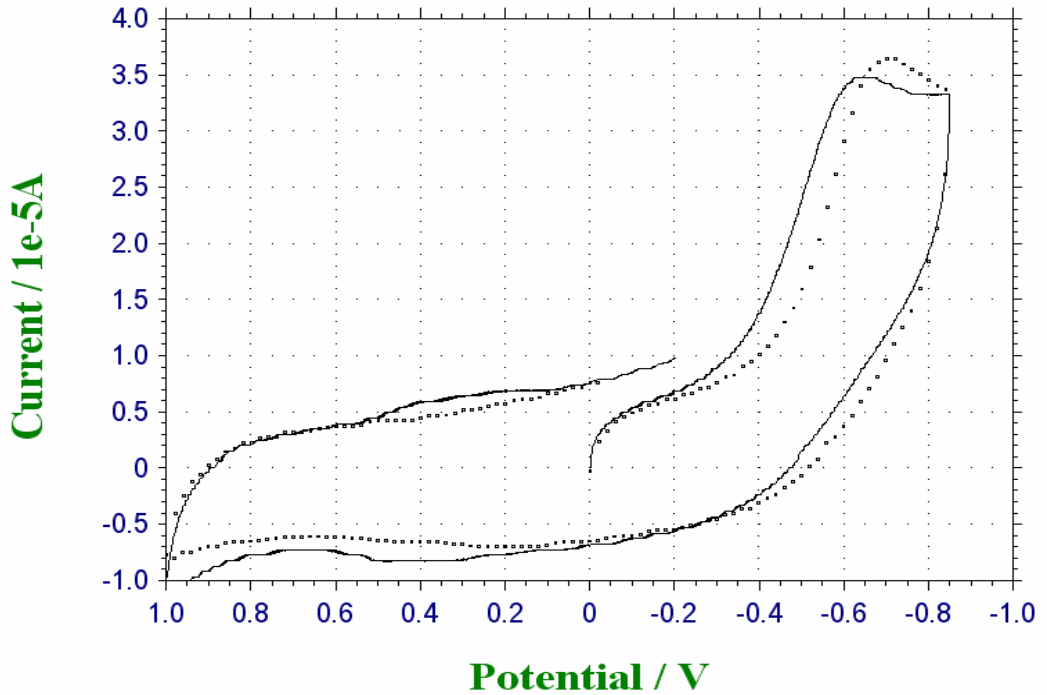
Sekil 6.38. O_2 ile doymun 0,1 M pH 3 fosfat tamponunda (???) GC elektrotta ve (—)PVF-GC modifiye elektrotta oksijenin indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar.



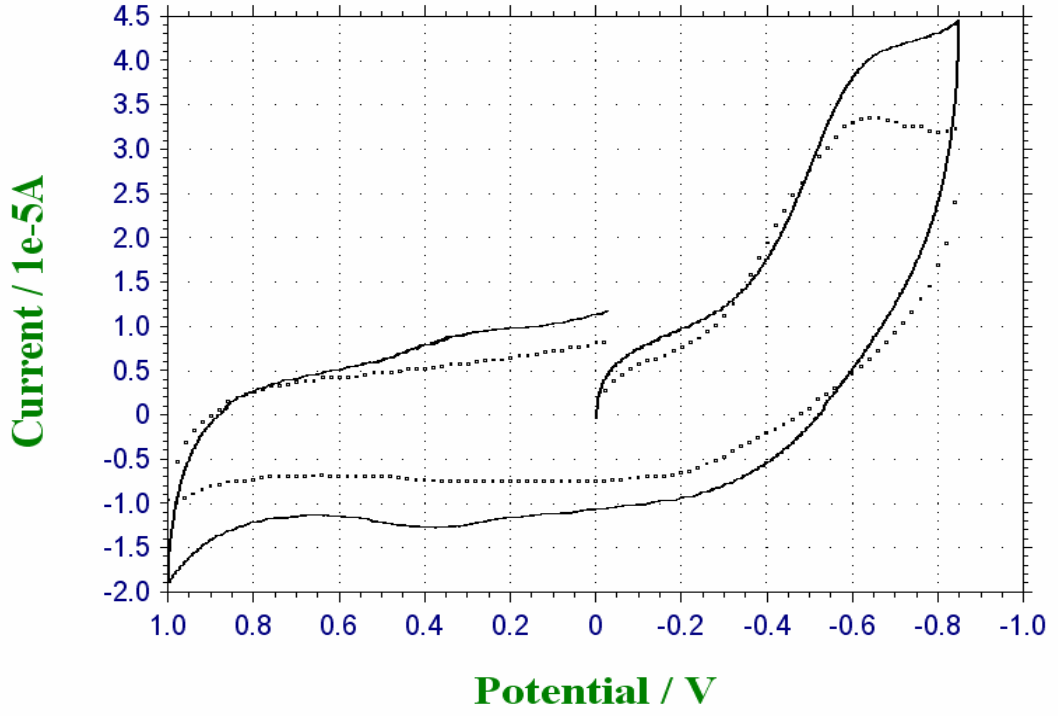
Sekil 6.39. O_2 ile doymun 0,1 M pH 5 fosfat tamponunda (???) GC elektrotta ve (—)PVF-GC modifiye elektrotta oksijenin indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar.



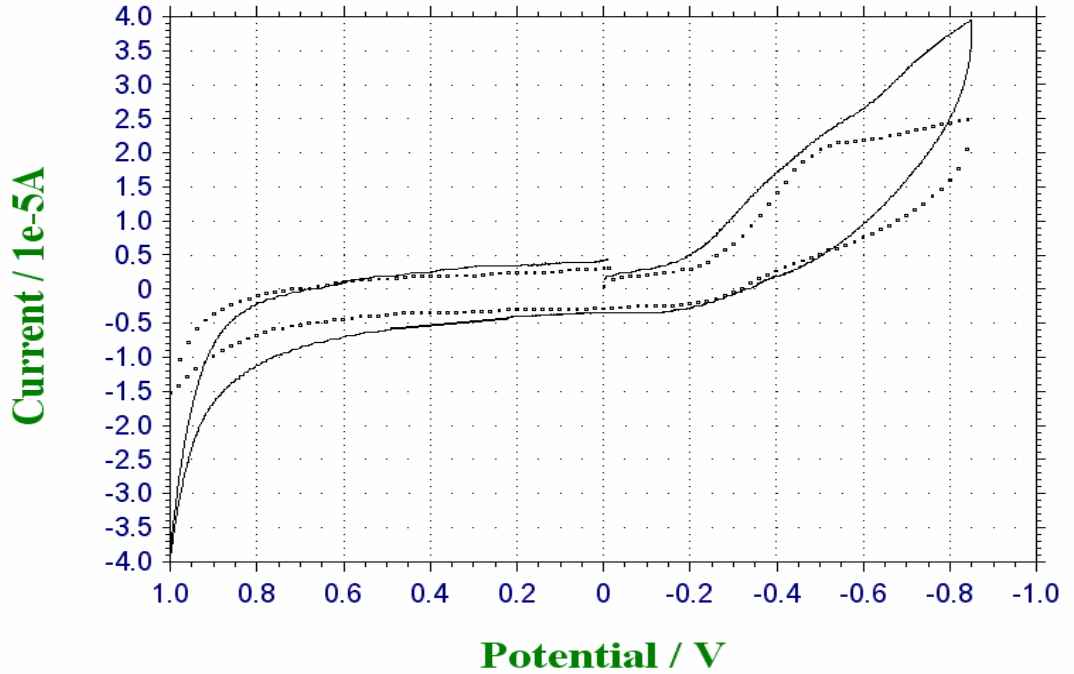
Sekil 6.40. O₂ ile doymun 0,1 M pH 6 fosfat tamponunda (? ? ?) GC elektrotta ve (—)PVF-GC modifiye elektrotta oksijenin indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar



Sekil 6.41. O₂ ile doymun 0,1 M pH 7 fosfat tamponunda (? ? ?) GC elektrotta ve (—)PVF-GC modifiye elektrotta oksijenin indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar



Sekil 6.42. O₂ ile doygun 0,1 M pH 9 fosfat tamponunda (? ? ?) GC elektrotta ve (—)PVF-GC modifiye elektrotta oksijenin indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar

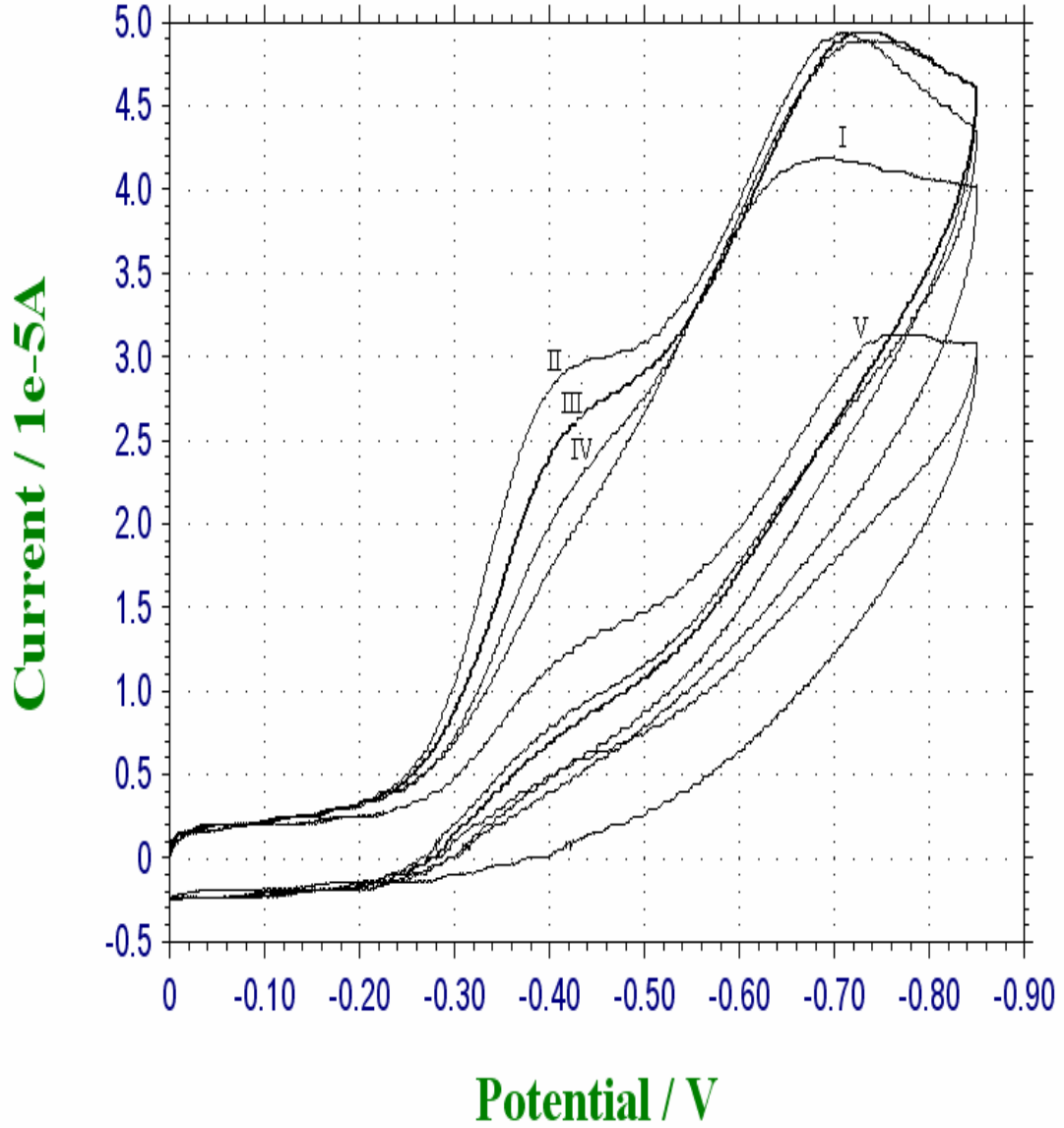


Sekil 6.43. O₂ ile doygun 0,1 M pH 12 fosfat tamponunda (? ? ?) GC elektrotta ve (—)PVF-GC modifiye elektrotta oksijenin indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar

6.4.5. Oksijenin İndirgenmesine Ortam pH' inin Etkisinin İncelenmesi

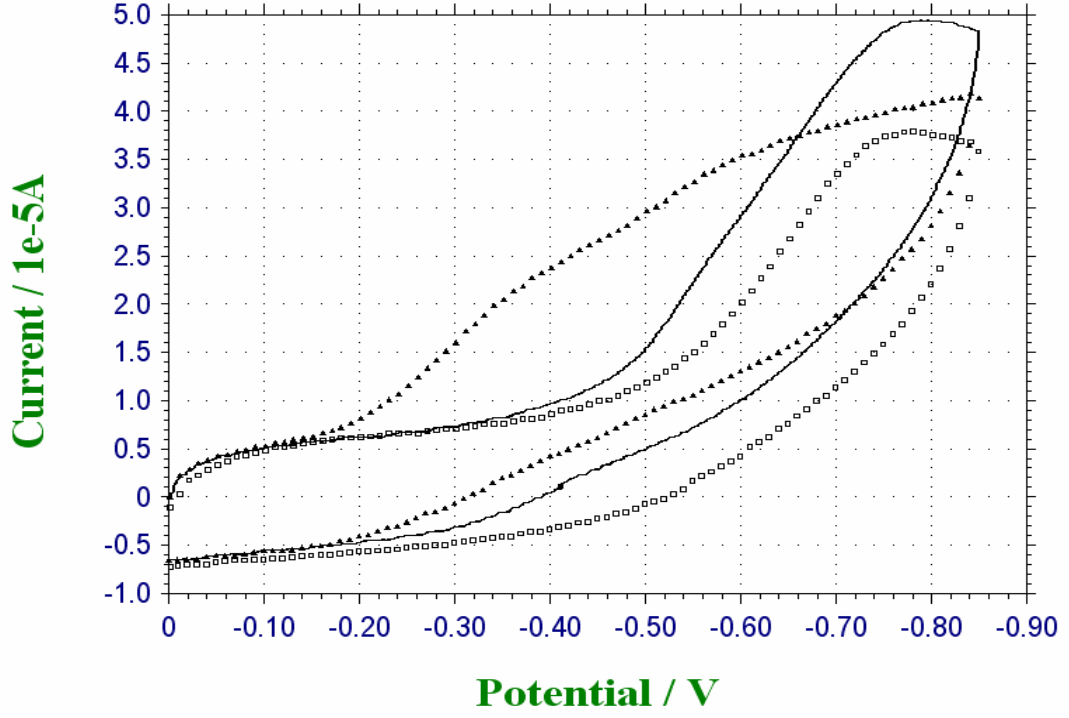
Oksijenin indirgenme mekanizması elektrot materyaline olduğu kadar ortam pH'ına da bağlıdır. Bu çalışmada modifiye edilmemiş GC elektrotta ve polivinilferrosen (PVF) ile modifiye edilmiş GC elektrotta oksijenin indirgenme reaksiyonu pH 3 ile pH 12 arasında değişen tampon çözeltilerde dönüşümlü voltametik ve kronoamperometrik yöntemle incelenmiştir.

Çalışmanın daha önceki aşamalarında olduğu gibi camsi karbon elektrot farklı derisimlerde hazırlanan PVF çözeltilerinde bekletilerek elektrot yüzeyindeki polimer film kalınlığının etkisi fosfat tamponunda incelenmiştir. PVF de kaplama süresi olarak daha önce 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde belirlenmiş olan 3 dakika kullanılmıştır. PVF çözeltisinde bekletilen camsi karbon elektrot çıkarılıp kurutulduktan sonra O₂ ile doymuş hale getirilmiş 0,1 M pH 7 fosfat tamponunun dönüşümlü voltametik davranışı incelenmiştir. 0,0 V ile -0,85 V arasında gerilim taraması yapılmıştır ve -0,55 V ile -0,80 V da oksijenin indirgenmesine ait pikler elde edilmiştir. Bu piklere ait akımlar karşılaştırıldığında maksimum pik akımı 1,25 mg/mL PVF ile kaplanmış camsi karbon elektrot için elde edilmiştir (Şekil 6.44). Farklı pH larda hazırlanan 0,1 M fosfat tamponunun dönüşümlü voltametik ve kronoamperometrik davranışının incelemesinde PVF (1,25mg/mL) çözeltisinde üç dakika bekletilmesi ile camsi karbon elektrot yüzeyinin $1,37 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻² kalınlığında polimer film ile kaplanması sağlanmıştır. PVF kaplı camsi karbon elektrotta Ag⁺ katyonunun PVF ile kimyasal etkileşiminin en uygun olduğu biriktirme süresi ve derisimi 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde daha önce belirlenmişti. Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında PVF-GC elektrotta gümüş biriktirme süresi olarak bir dakika ve Ag⁺ derisimi için 5 mM' lik AgNO₃ çözeltisi kullanılmıştır.

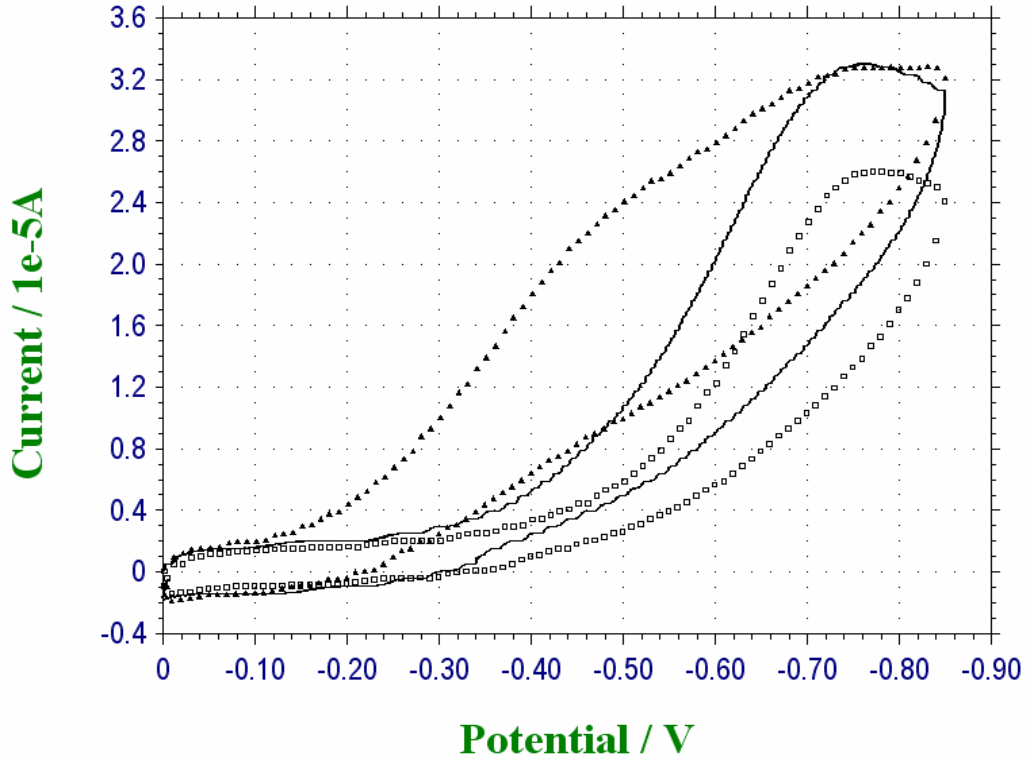


Sekil 6.44. O_2 ' le doygun 0,1 M pH 7 fosfat tamponunda (I) $0,93 \times 10^{-7}$, (II) $1,37 \times 10^{-7}$, (III) $1,48 \times 10^{-7}$, (IV) $1,50 \times 10^{-7}$, (V) $1,60 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻² film kalinliklarında PVF-GC elektrotlarda kaydedilen O_2 ' in indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar (A: 0,0314 cm² , v:100mV/s)

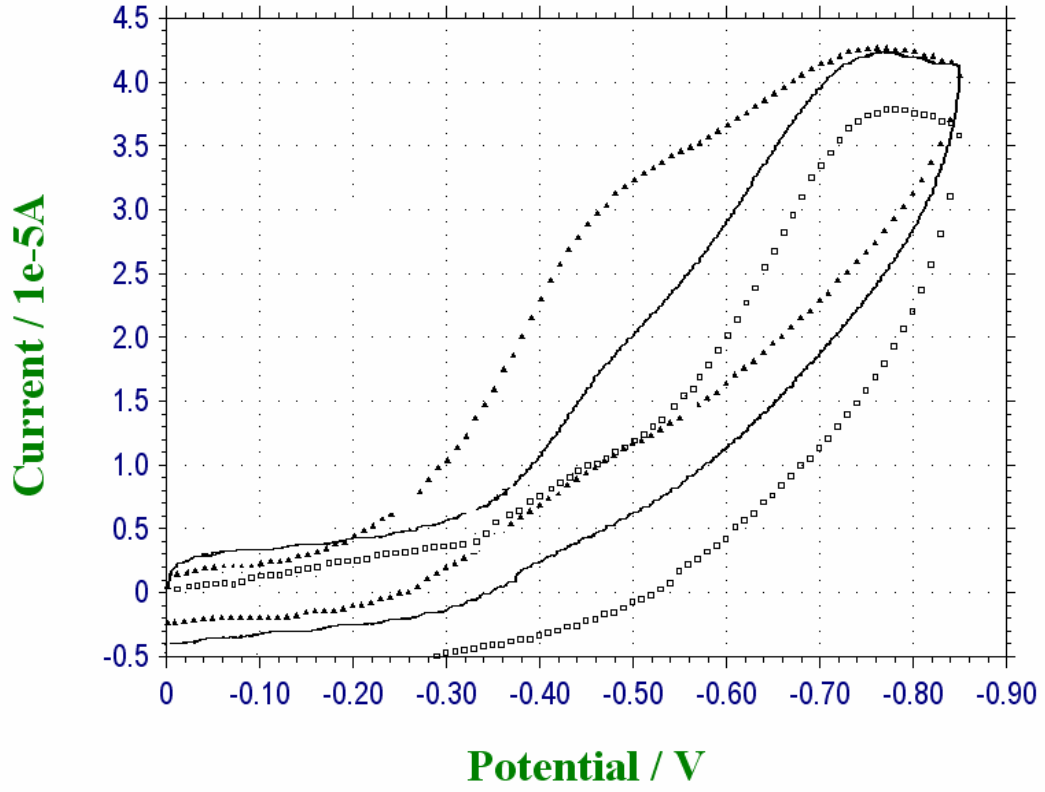
pH 3 ile pH 12 arasında değişen farklı pH' larda 0,1 M fosfat tamponları hazırlanmıştır. Her bir pH değerinde GC, PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesi incelenmiştir. Bunun için oksijenle doygun 0,1 M fosfat tamponunun sırasıyla GC elektrotta, PVF ile modifiye edilmiş ve PVF kaplanmış gümüş biriktirilmiş elektrotlarda dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Sekil 6.45, Sekil 6.46, Sekil 6.47, Sekil 6.48, Sekil 6.49, Sekil 6.50, Sekil 6.51).



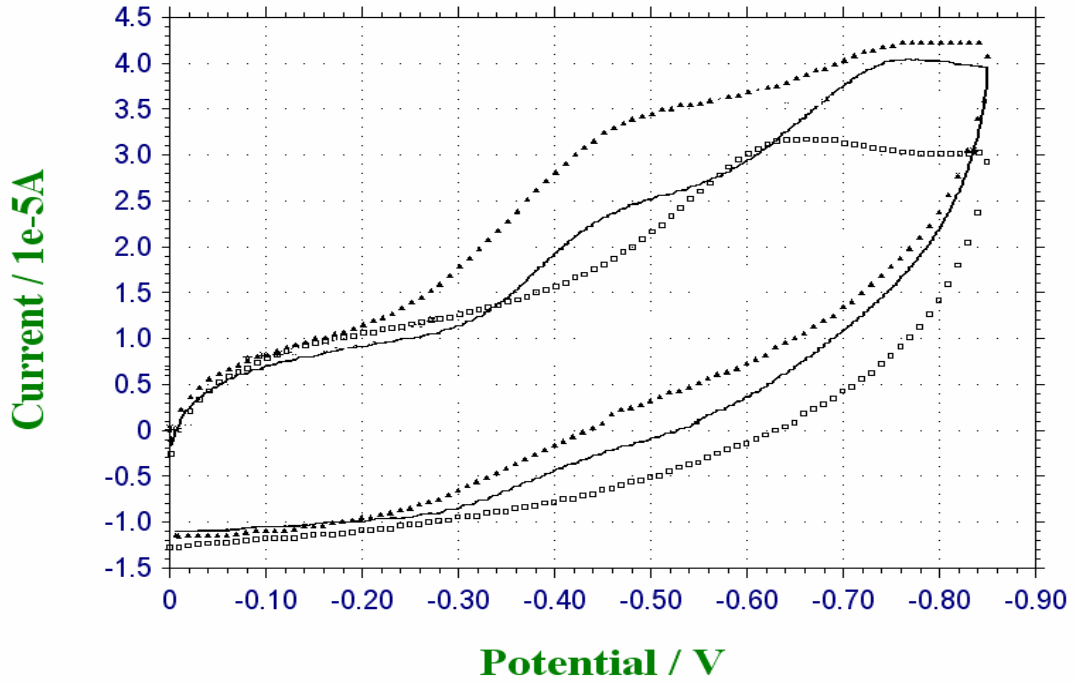
Sekil 6.45. Oksijenle doygun pH 3 fosfat tamponunda (□)GC, (▲)PVF-Ag-GC, (—)PVF-GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramlar (A: 0,0314 cm², v:100mV/s)



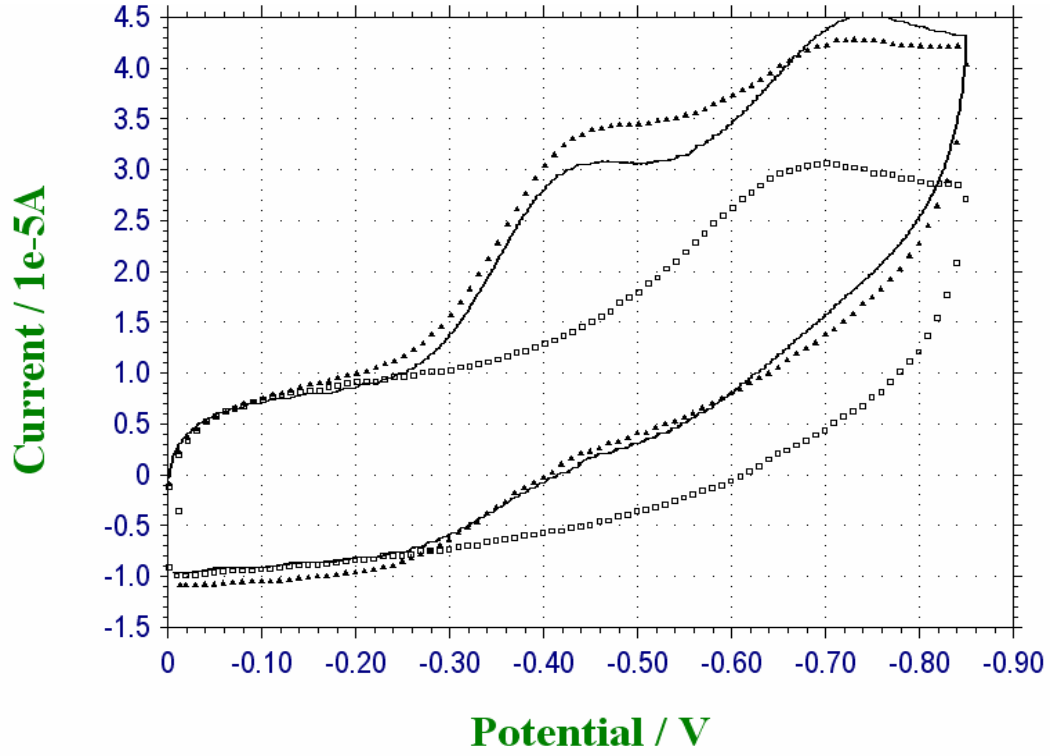
Sekil 6.46. Oksijenle doygun pH 5 fosfat tamponunda (□)GC, (▲)PVF-Ag-GC, (—)PVF-GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramlar (A: 0,0314 cm², v:100mV/s)



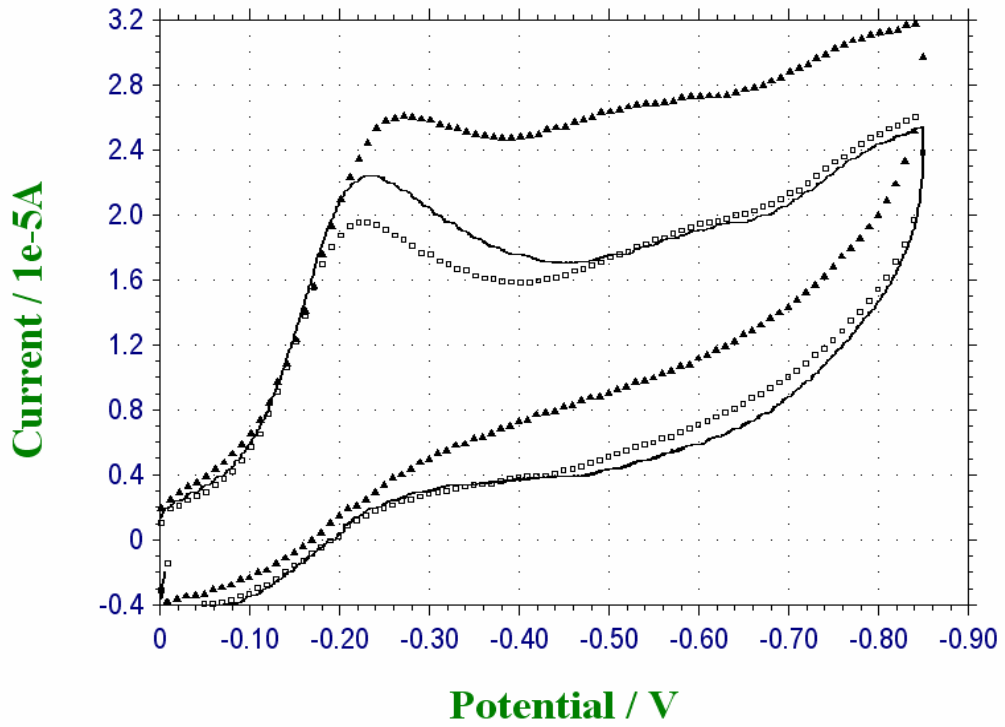
Sekil 6.47. Oksijenle doygun pH 6 fosfat tamponunda (●)GC, (□)PVF-Ag-GC, (—)PVF-GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramlar (A: 0,0314 cm², v:100mV/s)



Sekil 6.48. Oksijenle doygun pH 7 fosfat tamponunun (●)GC, (□)PVF-Ag-GC, (—)PVF-GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramlar (A: 0,0314 cm², v:100mV/s)

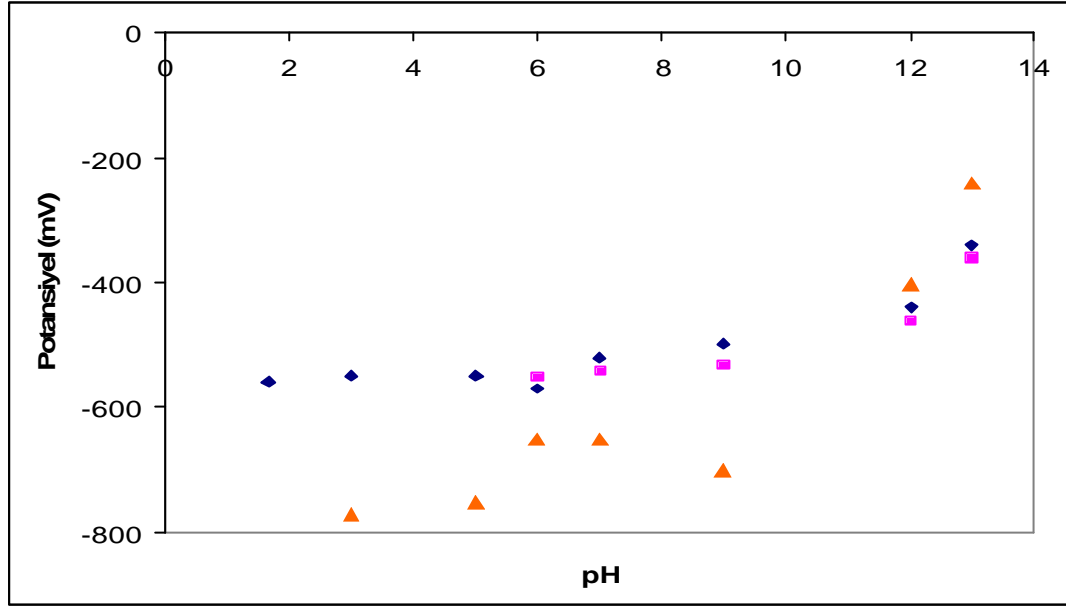


Sekil 6.49. Oksijenle doygun pH 9 fosfat tamponunda (▲)GC, (■)PVF-Ag-GC, (—)PVF-GC elektrotlarda dönüslü voltamogramlar (A: 0,0314 cm², v:100mV/s)



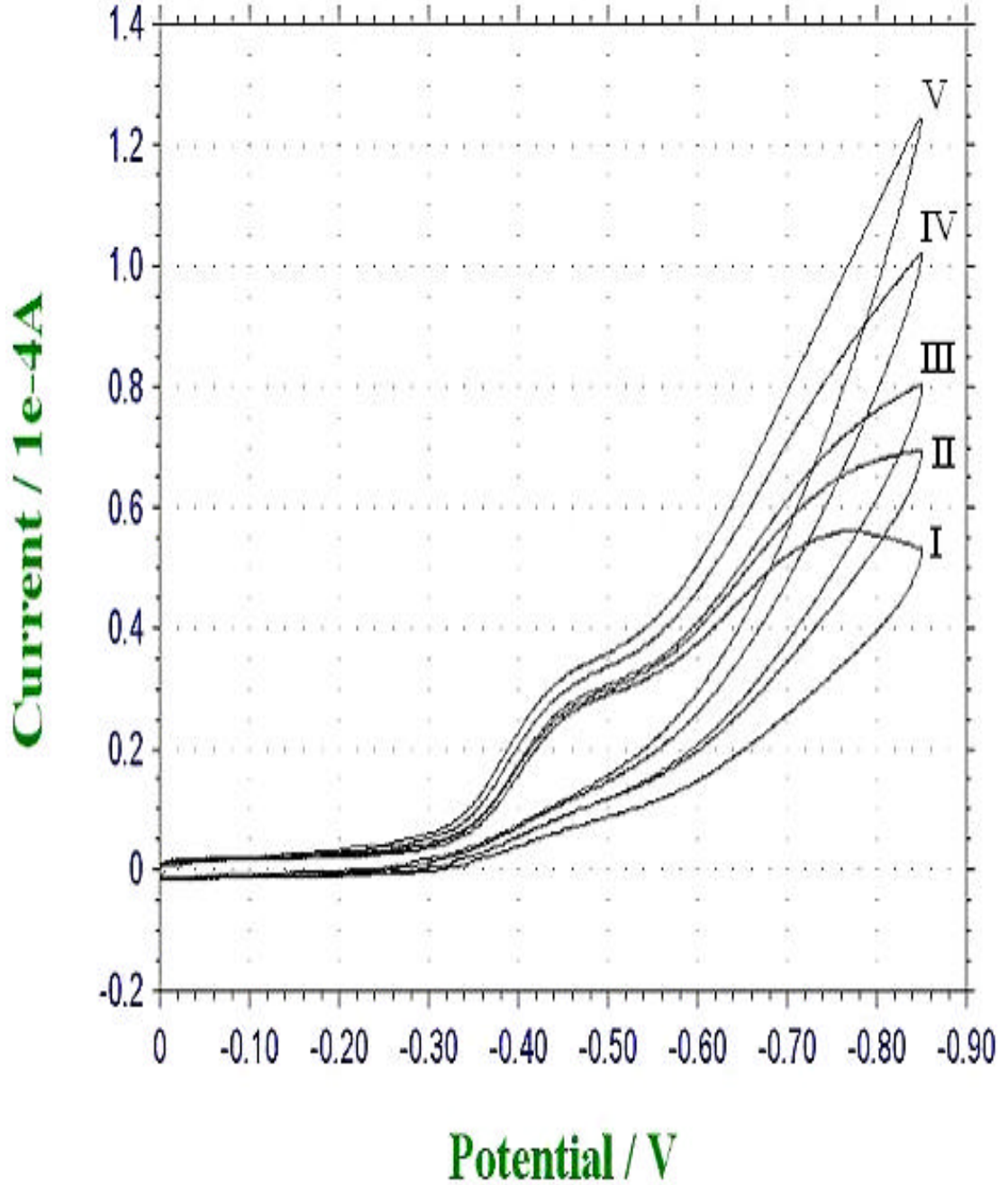
Sekil 6.50. Oksijenle doygun pH 12 fosfat tamponunda (▲)GC, (■)PVF-Ag-GC, (—)PVF-GC elektrotlarda dönüslü voltamogramlar (A: 0,0314 cm², v:100mV/s)

Her bir pH degerinde GC, PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesine ait pik potansiyel degerleri incelenmistir. pH degerinin artmasiyla pik potansiyel degerlerinin daha pozitif gerilimlere kaydigi görülmüştür (Sekil 6.51).



Sekil 6.51. ? PVF-Ag-GC, | PVF-GC, ? GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesine ait pik potansiyelinin ortam pH ile degisimi

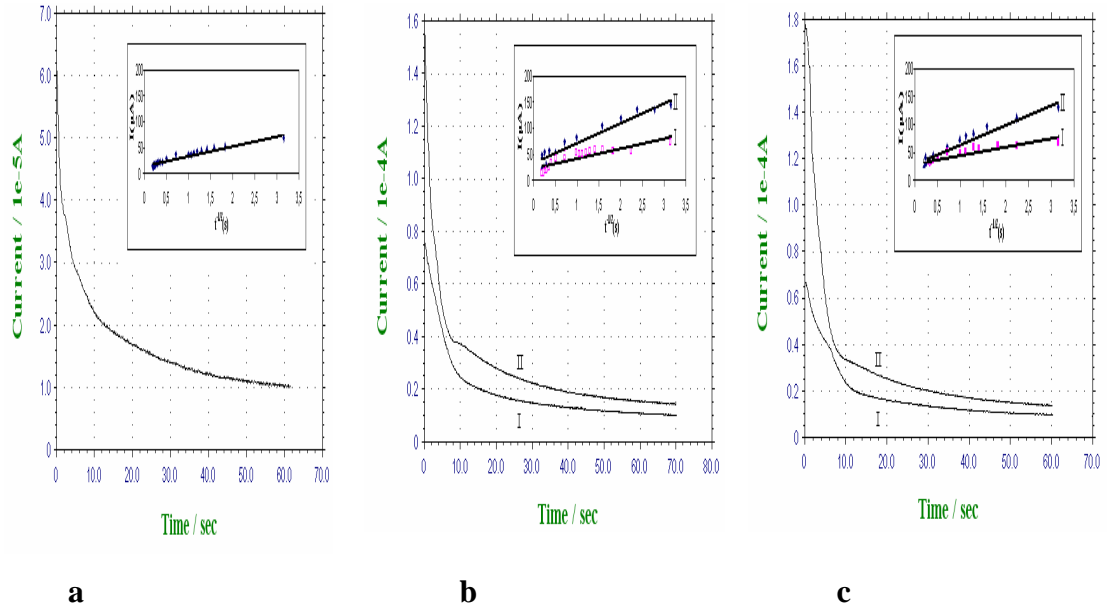
PVF-GC elektrotta çok asidik bölgede tek indirgenme piki gözlenirken pH 6' dan itibaren iki indirgenme piki gözlenmektedir. PVF-Ag-GC elektrotta ise pH 3' den itibaren iki indirgenme piki gözlenmiştir. pH 7 fosfat tamponunda PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotlarda kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda ise O_2 indirgenmesine ait -0,55 V ve -0,80 V civarında iki indirgenme piki gözlenmektedir. -0,55 V daki indirgenme pikinin O_2 ' in H_2O_2 ' e iki elektronlu indirgenmesine, -0,80 V civarındaki indirgenme pikinin ise oluşan H_2O_2 ' in iki elektron daha alarak suya indirgenmesine ait olduğu düşünülmüştür. Bu mekanizmanın geçerli olup olmadığını anlamak için O_2 ile doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tamponunun dönüşümlü voltametrik davranışı PVF-GC elektrotta incelenmiş ve kararlı hal voltamogramı elde edildikten sonra ortama giderek artan miktarlarda H_2O_2 eklenmiştir. Artan H_2O_2 derisimi ile orantili olarak ikinci pik akımının arttığı gözlenmiştir. Bu gözlem ikinci indirgenme pikinin O_2 indirgenmesi sonucu oluşan H_2O_2 ' in indirgenmesine ait olduğunu göstermektedir (Sekil 6.52).



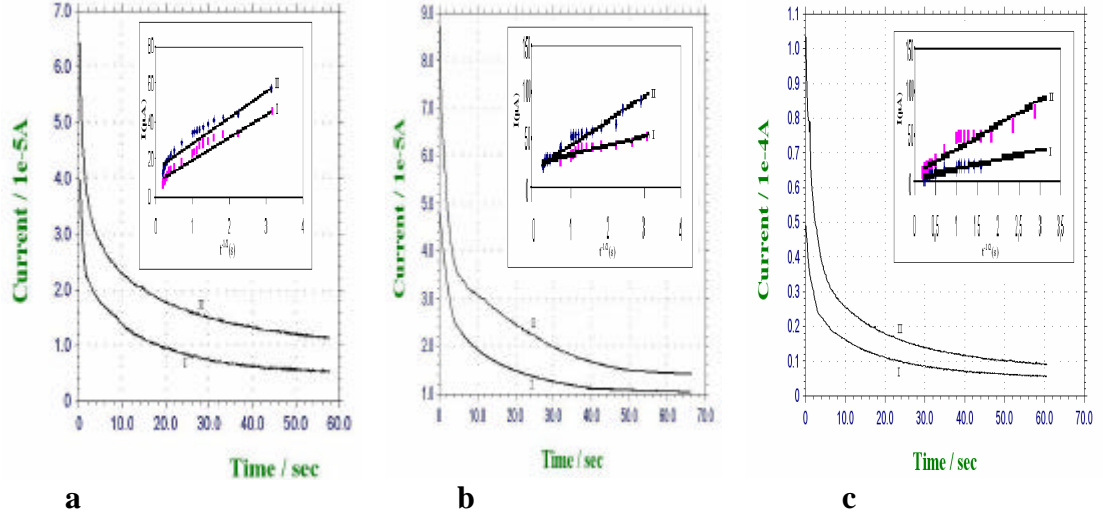
Sekil 6.52. PVF-GC elektrotta kararlı hal voltamogramları elde edildikten sonra 0,1 M fosfat tamponunda (I)0,0015 M (II)0,0030 M (III)0,0060 M (IV)0,0121 M (V)0,0242 M derisimlerde H_2O_2 ' in eklenmesiyle kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar (A: 0,0314 cm^2 , v:100mV/s).

O_2 ' in elektrokimyasal indirgenmesi pH 7 ve pH 12 tampon çözeltilerde kronoamperometrik yöntemle de incelenmiştir. GC, PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotta oksijenle doymun 0,1 M fosfat tamponunun ve azotla doymun 0,1 M fosfat tamponunun kronoamperometrik davranışları incelenmiştir. Kronoamperometrik

çalısmalar GC elektrot için indirgenme piki (-0,80 V) ötesinde, PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotlar için ise birinci indirgenme piki ötesinde (-0,55 V) ve ikinci indirgenme piki ötesinde (-0,80 V) gerilim sabit tutularak yapılmıştır. Net elektroliz akımı, O₂ içeren çözeltilerde ölçülen akım değerlerinden, O₂ içermeyen çözeltilerde ölçülen akım değerlerinin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak Cottrell grafiği ($t^{-1/2}$ e karşı I) çizilmiştir (Sekil 6.53.a, 6.53.b, 6.53.c, 6.54.a, 6.54.b, 6.54.c). Çizilen her bir grafik için bulunan eğimler karşılaştırıldığında -0,80 V' da yapılan kronoamperometrik deneylerden elde edilen eğimlerin -0,55 V' da yapılan deneylerden elde edilen eğimlerin yaklaşık iki kati olduğu belirlenmiştir. C= 1,1 mM (pH 12), 1,3 mM (pH 7), (Anson vd., 1992), D=1,67×10⁻⁵ cm².s⁻¹ (Janda, 1989) ve A= 0,0314 cm² ve grafikten elde edilen eğimler kullanılarak Cottrell eşitliğiyle aktarılan elektron mol sayısı hesaplanmıştır. GC elektrot, PVF-GC elektrot ve PVF-Ag-GC elektrot için aktarılan elektron mol sayısı çizelge 6.2 ve 6.3' de verilmiştir.



Sekil 6.53. 0,1 M pH 7 fosfat tamponunda **a.** GC elektrotta (-0,80 V), **b.** PVF-GC elektrotta ((I)-0,55 V, (II)-0,80 V), **c.** PVF-Ag-GC elektrotta ((I)-0,55 V, (II)-0,80 V) ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap eğrileri ve Cottrell grafikleri



Sekil 6.54. 0,1 M pH 12 fosfat tamponunda **a.** GC elektrotta ((I)-0,55 V, (II)-0,80 V), **b.** PVF-GC elektrotta ((I)-0,55 V, (II)-0,80 V), **c.** PVF-Ag-GC elektrotta ((I)-0,55 V, (II)-0,80 V) ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap egrileri ve Cottrell grafikleri

6.5. O₂' in İndirgenme Reaksiyonuna Modifiye Yüzeyin Etkisi

O₂' in indirgenme reaksiyonu GC, PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotlarda incelenmiştir. Sekil 6.55 deki voltamogramlardan görüleceği gibi GC elektrotta O₂' in indirgenmesine ait -0,85 V civarında bir pik gözlenmektedir. Bu indirgenme piki literatürde verilen mekanizmaya göre O₂' in peroksite iki elektronlu indirgenmesine aittir.

Karbon elektrotlarda O₂ in indirgenme reaksiyonu için literatürde önerilen mekanizma aşağıda verilmiştir:



reaksiyon (6.6) yi izleyen basamakta ya disproporsinasyon

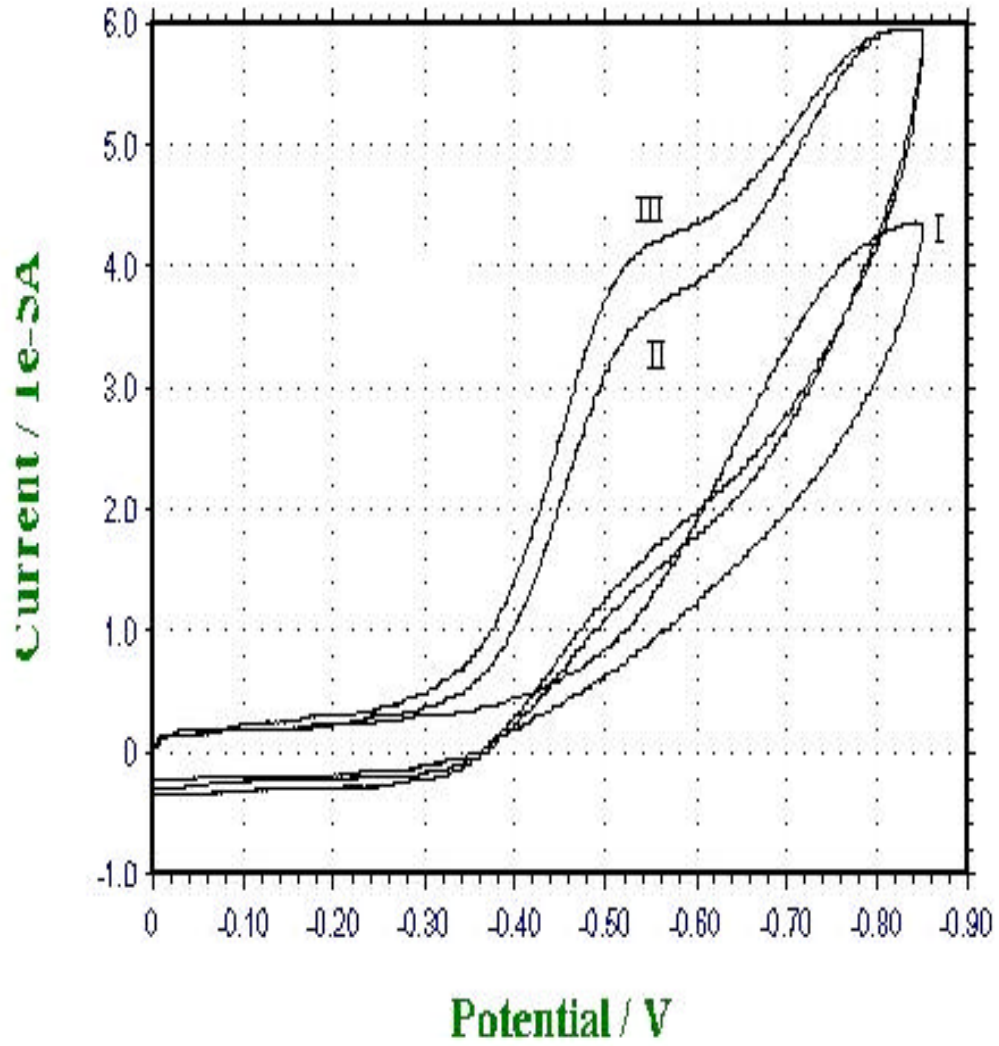


ya da elektrokimyasal indirgenme



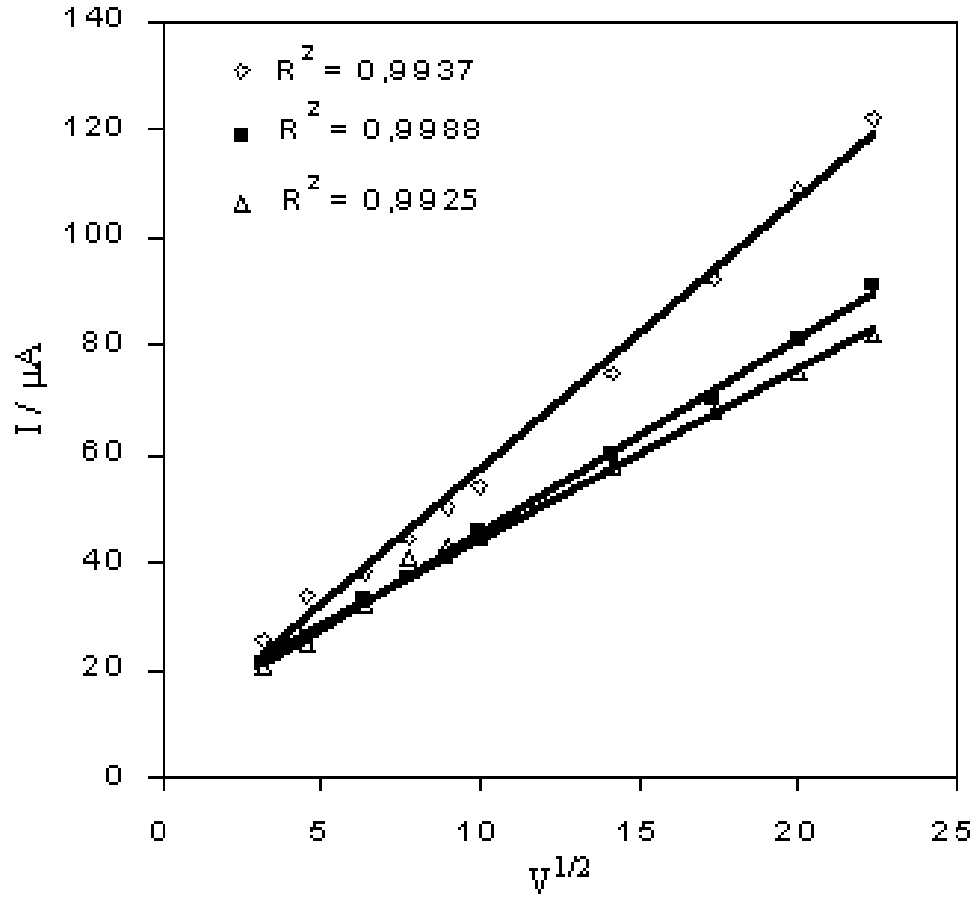
Reaksiyon (6.6) hız belirleyen basamak olarak önerilmiştir.

PVF-GC elektrot ve PVF-Ag-GC elektrotlarda kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda ise O_2 in indirgenmesine ait -0,55 V ve -0,80 V civarında iki indirgenme piki gözlenmektedir. -0,55 V daki indirgenme pikinin O_2 ' in peroksit'e iki elektronlu indirgenmesine, -0,80 V civarındaki indirgenme pikinin ise oluşan peroksitin iki elektron daha alarak suya indirgenmesine ait olduğu düşünülmüştür. Bu mekanizmanın geçerli olduğunu H_2O_2 eklenmesiyle ikinci pik akımının artması göstermiştir. O_2 ' in elektrokimyasal indirgenmesi PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotlarında iki basamaklı dört elektronlu indirgenme mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Şekil 6.55 deki voltamogramlardan görüldüğü gibi PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotlarının O_2 in indirgenmesinde iki önemli katalitik etkisi vardır. (1) O_2 ' in indirgenme piki daha pozitif gerilimlere kaymaktadır, (2) Pik akımları GC elektrotta gözlenene göre daha büyüktür ve iki indirgenme piki gözlenmektedir. PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotlarda O_2 ' in iki elektronlu indirgenmesine ait pik geriliminin daha pozitif gerilimlere kaymasının modifiye yüzeyin mekanizmada verilen (6.6) numaralı reaksiyonda gösterilen ve adsorplanmış türün reaksiyonunu içeren basamağı kolaylaştırması nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Yaptığımız başka bir çalışmada ise hidrojenperoksit içeren 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları kaplanmamış camsi karbon elektrotta ve PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotta incelenmiştir. Hidrojen peroksitin indirgenmesine ait pik akımı PVF-GC elektrotta GC elektrotdakinin 1,64 kati, PVF-Ag-GC elektrotta ise 2,30 kati olduğu görülmüştür. Yani PVF modifiye elektrotlar hidrojen peroksitin indirgenmesinde katalitik etki göstermektedir. Modifiye elektrotlarda ikinci indirgenme pikinin gözlenmesinin sebeplerinden biri, birinci indirgenme gerilimlerinin daha pozitif gerilimlere kayması, diğeri ise modifiye yüzeyin hidrojen peroksitin indirgenmesinde katalitik etki göstermesidir.



Sekil 6.55. O_2 ile doyun 0,1 M $NaClO_4$ çözeltilisinde (I) GC, (II) PVF-GC, (III) PVF-Ag-GC elektrotlarda dönüşümlü voltamogramlar

O_2 ' in elektrokimyasal indirgenmesi GC, PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotlarda farklı tarama hızlarında da incelenmiştir. Tarama hızı ile oksijenin indirgenmesine ait pik akımlarının arttığı gözlenmiştir. Gerilim tarama hızının kareköküne karşı pik akımlarının grafiği çizilmiştir ve bu grafiklerin oldukça doğrusal olduğu görülmüştür (Sekil 6.56). Bu doğrusal davranış elektrokimyasal işlemlerin O_2 ' in difüzyonu tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.



Sekil 6.56. O₂ ile doymuş 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde (◇) GC, (■) PVF-GC, (△) PVF-Ag-GC elektrotlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar için pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi

O₂' in elektrokimyasal indirgenmesi kronoamperometrik yöntemle de incelenmiştir. GC, PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotlar kullanılarak indirgenme pik potansiyellerinin ötesinde gerilim sabit tutularak oksijenli ve oksijensiz ortamda kronoamperometrik cevap eğrileri kaydedilmiştir. Net elektroliz akımı, O₂ içeren çözeltilerde ölçülen akım değerlerinden, O₂ içermeyen çözeltilerde ölçülen akım değerlerinin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak Cottrell grafiği ($t^{-1/2}$ e karşı I) çizilmiştir. Cottrell grafiğinde elde edilen doğrunun eğimi elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı ile orantılıdır. Bu eğim ve diğer parametrelerden yararlanılarak Cottrell eşitliği yardımıyla aktarılan elektron mol sayıları hesaplanmıştır (Çizelge 6.1).

Çizelge 6.1. O₂ ile doymun 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde GC, PVF-GC, PVF-Ag-GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesi sırasında aktarılan e⁻ mol sayısı

	<i>Cottrell Grafiginin Egimi</i>		<i>Aktarılan e- mol sayısı(n)</i>	
	-0,55 V	-0,8 V	-0,55 V	-0,8 V
GC	-	19,61	-	2,04
PVF-GC	19,42	28,00	2,02	2,91
PVF-Ag-GC	19,57	36,22	2,03	3,76

Oksijenin indirgenme mekanizması elektrot materyaline olduğu kadar ortam pH'ına da bağlıdır. Bu çalışmada modifiye edilmemiş GC elektrotta, polivinilferrosen (PVF) ile modifiye edilmiş GC elektrotta, PVF kaplı gümüş biriktirilmiş GC elektrotta; oksijenin indirgenme reaksiyonu pH 3 ile pH 12 arasında değişen tampon çözeltilerde dönüşümlü voltametik ve kronoamperometrik yöntemle incelenmiştir. Oksijenin indirgenme reaksiyonu modifiye elektrotlarda 4-elektronlu indirgenme, kaplanmamış camsi karbon elektrotta ise 2-elektronlu indirgenme ile gerçekleşmektedir.

Çizelge 6.2. O₂ ile doymun 0,1 M pH 7 fosfat tamponunda GC, PVF-GC, PVF-Ag-GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesi sırasında aktarılan e⁻ mol sayısı

	<i>Cottrell Grafiginin Egimi</i>		<i>Aktarılan e- mol sayısı(n)</i>	
	-0,55V	-0,8 V	-0,55V	-0,8 V
GC	-	18,57	-	2,04
PVF-GC	16,63	32,19	1,83	3,54
PVF-Ag-GC	18,78	34,46	2,07	3,80

Çizelge 6.3. O₂ ile doymun 0,1 M pH 12 fosfat tamponunda GC, PVF-GC, PVF-Ag-GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesi sırasında aktarılan e⁻ mol sayısı

	<i>Cottrell Grafiginin Egimi</i>		<i>Aktarılan e- mol sayısı(n)</i>	
	-0,50 V	-0,80 V	-0,50 V	-0,80 V
GC	11,87	13,60	1,54	1,77
PVF-GC	10,27	26,97	1,34	3,51
PVF-Ag-GC	10,81	27,60	1,41	3,59

pH 3 ile pH 5 arasındaki pH' larda GC ve PVF-GC elektrotta -0,75 V civarında tek indirgenme piki, PVF-Ag-GC elektrotta -0,40 V ve -0,75 V civarında oksijenin indirgenmesine ait iki indirgenme piki gözlenmiştir.

pH 6 ile pH 9 arasındaki pH' larda GC elektrotta -0,70 V civarında tek indirgenme piki, PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotlarda ise -0,50 V ve -0,75 V civarında O₂' in indirgenmesine ait iki indirgenme piki gözlenmiştir. pH 12 de ise birinci indirgenme pikinin daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir.

Tüm pH' lardaki O₂' in indirgenmesine ait akımlar her üç elektrot açısından karşılaştırıldığında PVF-Ag-GC ve PVF-GC elektrottaki akımların birbirine yakın fakat temiz elektroda göre çok büyük olduğu gözlenmiştir. Oksijenin indirgenme pik potansiyelinin artan pH' la daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir.

7.SONUÇLAR

Bu çalışmada; Ag^+ iyonlarının elektrokimyasal davranışı camsi karbon elektrotta incelenmiş ve PVF-GC elektrotta kimyasal indirgeme yoluyla gümüşün biriktirilebileceği bulunmuştur. Yüzeyde biriktirilen gümüş miktarı biriktirmede kullanılan $AgNO_3$ çözeltisinin derisimiyle orantılıdır. Farklı derisimlerdeki $AgNO_3$ çözeltilerinde bekletilmiş PVF-Ag-GC elektrotlara ait dönüşümlü voltamogramların incelenmesiyle; daha yüksek derisimdeki gümüş çözeltisinde bekletilen PVF-Ag-GC elektrottaki PVF' in yükseltgenme pik akımının daha düşük fakat Ag' e ait yükseltgenme pik akımının daha büyük olduğu bulunmuştur. Gümüş iyonları önderistirme sırasında gümüşe indirgenirken, PVF ise PVF^{+} a yükseltgenmektedir. Önderistirme sırasında asil etkili olan PVF merkezleridir. Bu işlem sırasında PVF merkezlerinin bir kısmının PVF^{+} a yükseltgenmesinden dolayı az sayıda PVF merkezi kaldığından, PVF' e ait yükseltgenme pik akımının daha düşük olduğu bulunmuştur.

PVF ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrodun hazırlanmasında en iyi film kalınlığı $1,37 \times 10^{-7}$ mol PVF.cm⁻² olarak bulunmuştur.

PVF-GC elektrotta gümüş biriktirme süresi olarak bir dakikanın uygun olduğu bulunmuştur.

Oksijenin indirgenme reaksiyonu 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde GC elektrotta -0,85 V' da tek adımda 2-elektronlu gerçekleşirken; PVF-GC elektrotta ve PVF-Ag-GC elektrotta -0,55 V' da, 2-elektronlu ve -0,80 V' da da 2-elektronlu olmak üzere iki adımda toplam 4-elektronlu olarak gerçekleştiği dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri kullanılarak bulunmuştur.

PVF kaplı GC elektrotta anodik-katodik gerilim taraması yapıldığında oksijene ait tek indirgenme piki gözlenmiştir (gerilim taraması sırasında anodik bölgede PVF' in yükseltgenmesi ile PVF^+ oluşmaktadır). $PVF^+ClO_4^-$ ile modifiye edilmiş camsi karbon elektrotta yapılan çalışmalarda da oksijenin indirgenmesine ait tek

indirgenme piki bulunmustur. Bu sonuclara g6re O_2 ' in iki adimli 4-elektronlu indirgenmesinin gerceklesebilmesine yuzeydeki PVF merkezleri aracilik etmektedir.

PVF-GC ve GC elektrotlarda anodik-katodik gerilim taramasiyla farkli pH' larda kaydedilen donusümlü voltamogramların incelenmesiyle; PVF-GC elektrotta indirgenme pik potansiyellerinin GC elektrottakine g6re daha pozitif potansiyellere kaymasına ragmen pik akimlarında fazla bir degisim olmadigi bulunmustur.

Oksijenin indirgenme reaksiyonu GC, PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotlarda farkli pH' lardaki fosfat tamponlarında çalisilmistir. Çok asidik bölgede PVF-GC elektrotta tek indirgenme piki, pH 6' dan itibaren iki indirgenme piki bulunmustur. PVF-Ag-GC elektrotta ise hem asidik hem de bazik bölgede iki indirgenme piki bulunmustur. Bütün pH' larda modifiye elektrotlarda gözlenen pik akimleri kaplanmamis çamsi karbon elektrotta gözlenenlerden daha büyüktür ve oksijenin indirgenmesinde aktarilan elektron mol sayilari da modifiye elektrotlar için daha büyük bulunmustur. Bütün bu sonuclar PVF-GC ve PVF-Ag-GC elektrotların oksijenin indirgenmesinde katalitik etkisi oldugunu göstermektedir.

8. KAYNAKLAR

- Aso, B. C., Kunitake, T., and Nakashima, T., 1969. Cationic Polymerization and Copolymerization of Vinylferrocene, *Die Makromolekulare Chemie*, 124,232-240.
- Choi, Y., Jeon, S., Park, J., Chjo, K., 1997. Electrocatalytic reduction of dioxygen by quadruply aza bridged closely interfaced cofacial bis(5,10,15,20-tetraphenylporphyrin)s in various pH solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 42, 1287-1293.
- Daum, P., Lenhard, J. R., Rolinson, D., Murray, R. W., 1980. Diffusional charge transport through ultrathin films of radiofrequency plasma polymerized vinylferrocene at low temperature, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4649-4653.
- Dekanski, A., Stevanovic, J., Stevanovic, R. V., Jovanovic, M., 2001. Glassy carbon electrodes II. Modification by immersion in AgNO_3 , *Carbon* 39, 1207-1216.
- D'Eramo, F., Silber, J. J., Arevalo A. H., Sereno, L. E., 2000. Electrochemical detection of silver ions and the study of metal-polymer interactions on a polybenzidine film electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 494, 60-68.
- Dilleen J.W., Sprules S.D., Birch B.J., Haggett G.D., 1998. Electrochemical Determination of Silver in Photographic solutions Using Fixed-Volume Single-Use Sensors, *Analyst.*, Vol. 123, Iss.12, P.2905-2907.
- Domenech, A., Alarcon, J., 2002. Determination of hydrogen peroxide using glassy carbon and graphite/polyester composite electrodes modified by vanadium-doped zirconias, *Anal. Chem. Acta*, 452, 11-22.
- El-Deab, M. S., Ohsaka, T., 2003. Quasi-reversible two-electron reduction of oxygen at gold electrodes modified with a self-assembled submonolayer of cysteine, *Electrochem. Commun.*, 5, 214-219.
- El-Deab, M. S., Ohsaka, T., 2002. An extraordinary electrocatalytic reduction of oxygen on gold nanoparticles-electrodeposited gold electrodes, *Electrochem. Commun.*, 4, 288-292.
- Gülce, H., 1993. Polivinilferrosen Modifiye Elektrodunun Sulu ve Susuz ortamlardaki Elektrokimyasal Davranisi, Hacettepe Ün. Fen Bil. Enst, Doktora Tezi, 111 s, Ankara.
- Gülce, H., Özyörük, H., Yildiz, A., 1994-a. Electrochemical reduction of anthracenes on poly(vinylferrocenium) coated Pt electrodes in acetonitrile, *Phys. Chem.*, 98, 228-233.

- Gülce, H., Özyörük, H., Yildiz, A., 1994-b. Electrochemical oxidation of anthracenes on poly(vinylferrocenium) coated Pt electrodes in acetonitrile, *Phys. Chem.*, 98, 828-832.
- Gülce, H., Özyörük, H., Çelebi, S.S., Yildiz, A., 1995-a. Amperometric enzyme electrode for aerobic glucose monitoring prepared by glucose oxidase immobilized in poly (vinylferrocenium), *Journal of Electroanalytical Chem.*, 397, 217-223.
- Gülce, H., Özyörük, H., Çelebi, S.S., Yildiz, A., 1995-b. Amperometric enzyme electrode for sucrose determination prepared from glucose oksidase and invertase co-immobilized in poly (vinylferrocenium), *Journal of Electroanalytical Chem.*, 397, 217-223.
- Gülce, H., Özyörük, H., Yildiz, A., 1995. Electrochemical response of poly(vinylferrocenium)-coated Pt electrodes to some anions in aqueous Media, *Electroanalysis*, 7, 178-183.
- Gülce, H., Ataman, I., Gülce, A., Yildiz, A., 2002. A new amperometric enzyme electrode for galactose determination, *Enzyme and Microbial Tech.*, 30, 41-44.
- Gülce, H., Gülce, A., Yildiz, A., 2002. A novel two-enzyme amperometric electrode for lactose determination, *Analytical Sciences*, 18, 147-150.
- Gülce, H., Gülce, A., Kavanoz, M., Coskun, H., Yildiz, A., 2002. A new amperometric enzyme electrode for alcohol determination, *Biosensors&Bioelectronics*, 17, 517-521.
- Gülce, H., Aktas, Y.S., Gülce, A., Yildiz, A., 2003. Polyvinylferrocenium immobilized enzyme electrode for choline analysis, *Enzyme and Microbial Tech.*, 32, 895-899.
- Hillman, A. R. and Loveday, D. C., 1991. A general approach to the interpretation of electrochemical quartz crystal microbalance data part II. Chronoamperometry: Temporal resolution of mobile species transport in polyvinylferrocene films, *J. Electroanal. Chem.*, 300, 67.
- Hillman, A. R. and Hughes, N. A. and Bruckenstein, S., 1992. Solvation phenomena in polyvinylferrocene films: effect of history and redox state, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 74.
- Hu, S., 1999. Electrocatalytic reduction of molecular oxygen on a sodium montmorillonite-methyl viologen carbon paste chemically modified electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 463, 253-257.

- Hu, S., Xu, C., He, Y., Meng, L., Cui, D., 2000. Electrocatalytic reduction of dioxygen at the surface of glassy carbon electrodes modified by calix(6)arene-methyl viologen. *Microchem. Journal.* 65, 311-317.
- Inzelt, G., and Bacskai, J., 1992. Electrochemical quartz crystal microbalance study of the swelling of poly(vinylferrocene) films, *Electrochimica Acta*, 37, 647.
- Ju, H., Shen, C., 2001. Electrocatalytic reduction and determination of dissolved oxygen at a poly(nile blue) modified electrode, *Electroanalysis*, 13, 789-793.
- Kavanoz, M., Gülce, H., Yildiz, A., 2004. Anodic stripping voltammetric determination of gold on a polyvinylferrocene coated glassy carbon electrode, *Turkish Journal of Chem.*, 28, 287-297.
- Khorasani-Motlagh, M., Noroozifar, M., Ghaemi, A., Safari, N., 2004. Iron(III) octaethylporphyrin chloride supported on glassy carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction, *J.Electroanal. Chem.*, 565, 115-120.
- Kongkanand A., Susumu K., 2003. Oxygen reduction at silver monolayer islands deposited on gold substrate. *Electrochem. Com.* 5, 133-137.
- Labar, C., Lamberts, L., Anodic stripping voltametry with carbon paste electrodes for rapid Ag(I) and Cu(II) determinations. *Talanta* 44, 733-742.
- Lane, R. F. and Hubbard, A. T., 1973. Electrochemistry of Chemisorbed Molecules. I. Reactants Connected to Electrodes Through Olefinic Substituents, *J.Phys. Chem.* , 77,1401-1410.
- Li, Y., Lenigk, R., Wu, X., Gruendig, B., Dong, S., Renneberg, R., 1998. Investigation of oxygen and hydrogen peroxide reduction on platinum particles dispersed on poly(o-phenylenediamine) film modified glassy carbon electrodes, *Electroanalysis*, 10, 671-676.
- Lorenzo E.,Abruna H.D., 1992 Determination of Silver with Polymer-Modified Electrodes, *J.Electroanal. Chem.*, Vol.328,Iss.1-2,P.111-125.
- Murray, R.W., Ewing, A. G., Durst, R. A., 1987. Chemically modified electrodes molecular design for electroanalysis, *Anal. Chem.*, 59, 379A-390A.
- Peerce, P. J. And Bard, A. J., 1980. Polymer films on electrodes part II. Film structure and mechanism of electron transfer with electrodeposited poly(vinylferrocene), *J.Electroanal. Chem.*, 112, 97-115.

- Peerce, P. J. And Bard, A. J., 1980. Polymer films on electrodes part I. The application of poly(vinylferrocene)-coated platinum electrodes as reference electrodes in acetonitrile, *J.Electroanal. Chem.*, 108, 121-125.
- Peerce, P. J. And Bard, A. J., 1980. Polymer films on electrodes part III. Digital simulation for cyclic voltametry electroactive polymer film and electrochemistry of poly(vinylferrocene) on platinum, *J.Electroanal. Chem.* 114, 89-115.
- Oyama, N. And Anson, F. C., 1980. Electrostatic binding of metal complexes to electrode surfaces coated with highly charged polymeric films, *J.Electrochem. Soc.*, Accelerated brief communication, 127, 247.
- Oyama, N. And Anson, F. C., 1980. Electrostatic binding of metal complexes to electrode surfaces coated with highly charged polymeric films, *J.Electrochem. Soc.*, Accelerated brief communication, 127, 249.
- Ramirez, G., Trollund, E., Isaacs, M., Arijo, F., Zagal, J., Costamagna, J., Aguirre, M.J., 2002. Electroreduction of molecular oxygen on poly-iron-tetraaminophthalocyanine modified electrodes, *Electroanalysis*, 14,540-545.
- Salimi, A., Eshghi, H., Sharghi, H., Golabi, S. M., Shamsipur, M., 1999. Electrocatalytic reduction of dioxygen at the surface of glassy carbon electrodes modified by some anthraquinone substituted podands, *Electroanalysis*, 11, 114-119.
- Shirota, Y., Kakuta, T. And Mikawa, H., 1984. Electrochemical oxidation poly(vinylferrocene) with cocurrent precipitation on the electrode;precipitation of an electrically conducting polymer, *Macromol Chem.*, 5, 337.
- Song, F., Shiu K. K., 2001. Preconcentration and Electroanalysis of Silver Species at Polypyrrole Film Modified Glassy Carbon Electrodes, *J.Electroanal. Chem.*, 498, 161-170.
- Sen, S., Gülce, A., Gülce, H., 2004. Polyvinylferrocenium modified Pt electrode for the design of amperometric choline and acetylcholine enzyme electrodes, *Biosensors & Bioelectronics*, 19, 1261-1268.
- Tse, Y., Janda, P., Lam, H., Zhang, J., Pietro, W. J., Lever, A. B. P., 1997. Monomeric and polymeric tetra-aminophthalocyanatocobalt(II) modified electrodes:electrocatalytic reduction of oxygen, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, Vol.1, 3-16.
- Umana, M., Rolinson, D. R., Nowak, R., Daum, P., Murray, R. W., 1980. X-Ray photoelectron spectroscopy of metal, metal oxide and carbon electrode surfaces chemically modified with ferrocene and ferricenium, *Surface science*, 101, 295.

ÖZGEÇMİS

Adi Soyadı : Özlem GÖKDOĞAN

Doğum Yeri : Eskisehir

Doğum Yılı : 24.12.1976

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise : 1987-1994 Konya Meram Anadolu Lisesi

Lisans : 1994-2000 O.D.T.Ü Müh. Fak. Kimya Mühendisliği

Yabancı Dil : İngilizce

İs Deneyimi

2001- : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü
Arastırma Görevlisi