

**T.C.**  
**HİTİT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PLATİN ELEKTROT YÜZEYİNİN KROMAT İYONU  
İLE KİSMİ İNHİBİSYONU YÖNTEMİ  
KULLANILARAK MİKRO VE NANO GÖZENEKLİ  
ELEKTROT DİZİLERİNİN HAZIRLANMASI**

**Saadet DİNÇ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE**

**MAYIS 2018**  
**ÇORUM**

Saadet DİNÇ tarafından hazırlanan “Platin Elektrot Yüzeyinin Kromat İyonu İle Kısmi İnhibisyonu Yöntemi Kullanılarak Mikro Ve Nano Gözenekli Elektrot Dizilerinin Hazırlanması” adlı tez çalışması 21/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr.Nilgün SEÇKEN...(Jüri başkanı).....

Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE (Danışman).....

Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE (Üye).....

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/07/2018 tarih ve 2018/176.. sayılı kararı ile Saadet DİNÇ' in Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Doç.Dr. Cengiz BAYKASOĞLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü V.

**TEZ BEYANI**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Saadet DİNÇ



# PLATİN ELEKTROT YÜZEYİNİN KROMAT İYONU İLE KİSMİ İNHİBİSYONU YÖNTEMİ KULLANILARAK MİKRO VE NANO GÖZENEKLİ ELEKTROT DİZİLERİNİN HAZIRLANMASI

Saadet DİNÇ

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2018

## ÖZET

Bu çalışmada ticari olarak temin edilen mikro boyuttaki platin elektrot ile dönüşümlü voltametri (CV) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) yöntemleri uygulanarak yüzey düzgünlüğünün tespit edilmesinde kullanılacak yöntem belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak kaplama için gerekli parametreler optimize edilmiştir. Lazer çekme yöntemi ile mikro ve nano gözenekli platin elektrotlar üretilmiştir. Üretilen elektrotların görüntüleri elde edilmiştir. Ticari olarak temin edilen ve üretilen mikro ve nano elektrotların, ferrosen ortamında alınan voltamogramlarına ait akımlar yardımı ile yaklaşık yarıçap büyüklükleri hesaplanmıştır.

Ticari, mikro ve nano gözenekli platin elektrotlar dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak kromat iyonu kaplaması yapılmıştır. Ticari, mikro ve nanoelektrot dizilerine ait potansiyel-akım değerleri karşılaştırılmıştır. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile nanoelektrotların yüzey görüntüleri alınmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Mikroelektrot, nanoelektrot, doğrusal taramalı voltametri, dönüşümlü voltametri, platin

**PREPARATION OF MICRO AND NANO POROUS ELECTRODE ARRAY BY  
USING PARTIAL INHIBITION METHOD WITH CHROMAT ION AT  
PLATINUM ELECTRODE SURFACE**

Saadet DİNÇ

HITIT UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2018

**ABSTRACT**

In this study, use of a method was determined for the surface smoothness identify by applying cyclic voltammetry (CV) and linear scanning voltammetry (LSV) methods commercially available micro-sized platinum electrode. The parameters needed for coating was optimized using the cyclic voltammetry method. Micro and nano porous platinum electrodes were produced by laser pulling method. Images of the produced electrodes were obtained. Commercially available and produced micro and nano electrodes about radius magnitudes were calculated with the help of the currents from the voltamograms taken in ferrocene environment.

Commercial and micro and nano porous platinum electrodes were coated with chromate ion by cyclic voltammetry method. The potential-currents of commercial, micro and nano electrode arrays were compared. Surface images of nanoelectrodes were obtained by scanning electron microscopy (SEM).

**Key Words:** Microelectrode, nanoelectrode, linear sweep voltammetry, cyclic voltammetry, platinum

## TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, tez aşamasındaki bütün çalışmalarım boyunca üstün bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren danışman hocam Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE'ye teşekkür ederim.

Üstün bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli hocam Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE'ye teşekkür ederim.

Hayatımda desteğini esirgemeyen sevgili eşim Satılmış DİNÇ'e ve kızım Zümra DİNÇ'e sonsuz teşekkür ederim.

Bütün eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yanımda olan, beni bugünlere getiren anneme ve babama teşekkür ederim.

**İÇİNDEKİLER****Sayfa**

ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER.....	x
ŞEKİLLER.....	xi
RESİMLER.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	6
2.1. Elektroanalitik Kimyaya Giriş.....	6
2.1.1. Voltametri Tekniği.....	7
2.1.2. Çalışma elektrotlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	17
2.1.3. Referans elektrot .....	21
2.1.4. Karşıt (Yardımcı) elektrot.....	22
2.1.5. Destek elektrolit.....	22
2.2. Mikroelektrotlar .....	23
2.2.1. Mikroelektrotlarda difüzyon .....	25
2.3. Ultramikroelektrotlar.....	27
2.3.1. Ultramikroelektrotlarda difüzyon .....	27
2.3.2. Ultramikroelektrot çeşitleri.....	29
2.4. NANOelektrotlar .....	30
2.4.1. Nano boyutta elektrotlardaki elektrokimya teorisi .....	33
2.5. Mikro ve Nano Elektrotlarda İnhibisyon .....	35
2.6. Mikro ve Nano Elektrotların Faydaları ve Kaplamasının Faydaları .....	37
2.7. Mikro ve Nano Elektrotların Uygulamaları .....	40

2.7.1. Fiziksel elektrokimya.....	41
2.7.2. Görüntüleme bilimi.....	42
2.7.3. Analitiksel bilim .....	43
2.8. Mikro ve Nano Elektrot Üretimi ve Karakterizasyonu .....	44
2.9. Mikro ve Nano Platin Elektrotların Kaynak Araştırması.....	48
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	53
3.1. Mikro ve Nano Boyutlu Platin Elektrot Üretimi İçin Kullanılan Cihazlar ....	53
3.1.1. P-2000 lazer-esaslı mikropipet çekme cihazı .....	53
3.1.2. BV-10 mikropipet parlatma cihazı .....	53
3.1.3. Mikroskop .....	55
3.2. Elektrokimyasal Ölçme Sistemi .....	56
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması.....	56
3.4. Spektroskopik Cihazlar .....	57
3.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	57
3.5. Yöntem .....	57
4. DENEY SONUÇLARI.....	61
4.1. Platin Çalışma Elektrotu ile Optimizasyon Çalışmaları Sonuçları .....	61
4.1.1. Tarama hızı optimizasyon çalışması sonuçları .....	61
4.1.2. Doğrusal taramalı voltametri (LSV) ve dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi seçimi .....	63
4.1.3. Kaplama çözeltisinin derişiminin optimizasyon çalışması.....	66
4.1.4. Tarama sayısı optimizasyon çalışması.....	70
4.2. Platin Mikroelektrotların Üretim Aşamaları .....	76
4.2.1. Platin mikroelektrotların üretiminde inceltme işlemi sonuçları .....	76
4.2.2. Platin mikroelektrotların üretiminde kaynaştırma işlemi sonuçları.....	78
4.2.3. Platin mikroelektrotların üretiminde kesme işlemi sonuçları .....	78
4.3. Üretilen Platin Mikroelektrotların Cr(VI) Çözeltisi ile Kaplama Öncesi ve Kaplama Sonrası CV Sonuçları.....	80
4.4. Platin Nanoelektrotların Üretim Aşamaları.....	88



4.4.1. Platin nanoelektrotların üretiminde inceltme işlemi sonuçları .....	88
4.4.2. Platin nanoelektrotların üretiminde kaynaştırma işlemi sonuçları .....	89
4.4.3. Platin nanoelektrotların üretiminde çekme işlemi sonuçları.....	90
4.5. Üretilen Platin Nanoelektrotların Cr (VI) Çözeltisi ile Kaplama Öncesi ve Kaplama Sonrası CV Sonuçları.....	93
5. TARTIŞMA.....	101
5.1. Platin Çalışma Elektrotu, Üretilen Platin Mikroelektrot ve Nanoelektrotun Kaplama Öncesi Karşılaştırılması.....	101
5.2. Kaplamanın Elektrotların Boyutuna Etkisi .....	103
5.3. Kaplama Öncesi ve Kaplama Sonrası Akım ve Yarıçap Ölçülerinin Karşılaştırılması .....	106
6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	108
KAYNAKLAR .....	110
ÖZGEÇMİŞ .....	115

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı çözücü-destek elektrolit-elektrot sistemleri için katodik ve anodik sınır potansiyelleri (volt) .....	20
Çizelge 2.2. Pt Nanoelektrotların kararlı hal voltametik karakterizasyonu .....	32
Çizelge 4.1. Üretilen platin mikroelektrotlara ait kaplama öncesi akım, yarıçap ve mikroelektrot alanı .....	87
Çizelge 4.2. Üretilen platin mikroelektrotlara ait kaplama sonrası akım, yarıçap ve mikroelektrot alanı .....	88
Çizelge 4.3. Üretilen nanoelektrotlara ait kaplama öncesi akım, yarıçap ve alanı ....	98
Çizelge 4.4. Üretilen nanoelektrotlara ait kaplama sonrası akım, yarıçap ve alanı ...	99
Çizelge 5.1. Üç tip elektrodun kaplama öncesi akım, yarıçap, alan ve pik potansiyel aralıklarının karşılaştırılması .....	103
Çizelge 5.2. Üç tip elektrodun kaplama sonrası akım, yarıçap, alan ve potansiyel aralıklarının karşılaştırılması .....	106
Çizelge 5.3. Üç tip elektrodun kaplama öncesi ve kaplama sonrası akım ve yarıçaplarının karşılaştırılması .....	106

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2. 1. Üç elektrotlu doğrusal taramalı voltametrik sistem .....	8
Şekil 2.2. Deney hücresi (Türe, 2009) .....	9
Şekil 2.3. Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri .....	9
Şekil 2.4. Doğrusal taramalı voltametri (LSV) .....	11
Şekil 2.5. Bir A türünün bir P türü vermek üzere indirgenmesi için doğrusal taramalı voltamogram .....	12
Şekil 2.6. Dönüşümlü voltametri de potansiyel taraması ve akım eğrisi .....	13
Şekil 2.7. Tersinir bir reaksiyonun akım potansiyel eğrisi .....	15
Şekil 2.8. Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi .....	17
Şekil 2.9. a) Polarize olan (tersinmez) elektrot b) polarize olmayan (tersinir) elektrot .....	18
Şekil 2.10. Referans elektrot .....	21
Şekil 2.11. Karşıt elektrot .....	22
Şekil 2.12. Düzlemsel ve yarıküresel elektrotlar için düzgün akım yoğunluğu ve disk mikroelektrotun düzgün olmayan erişilebilirliğini gösteren şematik diyagram .....	26
Şekil 2.13. Mikroelektrotlarda dönüşümlü voltamogramlar .....	27
Şekil 2.14. Nanoelektrot geometrileri, yarıküresel elektrot, düzgünleştirilmiş disk elektrot ve aşındırılmış disk elektrot .....	32
Şekil 2.15. Nanoelektrot dizileri ya da toplulukları için difüzyon şekli: üstteki dizi her bir elektrot için açısız difüzyon, alttaki ise çakışan difüzyon sistemleridir .....	33
Şekil 2.16. a) Küresel difüzyona karşı düzlemsel difüzyonun tersinir dönüşümlü voltamogramları ve şematik çizimlerinin şekli üzerine elektrot geometrisinin etkisi b) $D=10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ varsayarak farklı akım yarıçapı için tarama hızına karşı pik veya sınır akım eğrisi .....	35
Şekil 2.17. Nanoelektrotları üretmek için üretim yöntemleri .....	47
Şekil 3.1. Lazer-esaslı çekme yöntemi ile nano elektrotların üretim ve video-mikroskopik parlatma şeması .....	60

Şekil 4.1. Pt çalışma elektrotunun farklı tarama hızlarında $10^{-3}$ M ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogramlar.....	62
Şekil 4.2. Pt çalışma elektrotunun $5 \times 10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinde sırasıyla 0,01, 0,1, 1, 5, 10 V/s tarama hızlarında CV yöntemi ile kaplanması. S;10.....	62
Şekil 4.3. Pt çalışma elektrotunun farklı tarama hızlarında $5 \times 10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinde CV yöntemi ile kaplamasının ferrosen ortamında voltametrik tayini.....	63
Şekil 4.4. Pt çalışma elektrotunun $5 \times 10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile LSV yöntemi kullanılarak kaplanması.....	64
Şekil 4.5. Pt çalışma elektrotunun ferrosen ortamında LSV yöntemi ile kaplanmasına ait voltamogram.....	64
Şekil 4.6. Pt çalışma elektrotunun $5 \times 10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinde CV yöntemi ile kaplanması.....	65
Şekil 4.7. Pt çalışma elektrotunun CV yöntemi ile kaplamasının ferrosende voltametrik tayini.....	65
Şekil 4.8. LSV (■) ve CV (□) yöntemi ile yapılan kaplamaların ferrosen ortamında alınan akım ortalamalarının karşılaştırılması.....	66
Şekil 4.9. Pt çalışma elektrotunun $10 \times 10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile CV yöntemi kullanılarak kaplanması.....	67
Şekil 4.10. Pt çalışma elektrotunun $10 \times 10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi kullanılarak CV yöntemi ile kaplamasının ferrosen ortamında voltametrik tayini.....	67
Şekil 4.11. Pt çalışma elektrotunun $15 \times 10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile CV yöntemi kullanılarak kaplanması.....	68
Şekil 4.12. Pt çalışma elektrotunun $15 \times 10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi kullanılarak CV yöntemi ile kaplamasının ferrosen ortamında voltametrik tayini.....	68
Şekil 4.13. Pt çalışma elektrotunun $20 \times 10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile CV yöntemi kullanılarak kaplanması.....	69
Şekil 4.14. Pt çalışma elektrotunun $20 \times 10^{-3}$ M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi kullanılarak CV yöntemi ile kaplamasının ferrosen ortamında voltametrik tayini.....	69
Şekil 4.15. Pt çalışma elektrotunun her bir çözelti kaplamasının akım ortalamaları. $K_2Cr_2O_7$ ; $5 \times 10^{-3}$ (...), $10 \times 10^{-3}$ (+), $15 \times 10^{-3}$ (□), $20 \times 10^{-3}$ (■) M.....	70
Şekil 4.16. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 2 seçilerek CV yöntemi ile kaplanması.....	71
Şekil 4.17. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 2 seçilerek CV yöntemi ile kaplanmasına ait ferrosen ortamındaki voltamogramı.....	71

Şekil 4. 18. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 6 seçilerek CV yöntemi ile kaplanması.....	72
Şekil 4.19. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 6 seçilerek CV yöntemi ile kaplanmasına ait ferrosen ortamındaki voltamogramı. ....	72
Şekil 4.20. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 14 seçilerek CV yöntemi ile kaplanması.....	73
Şekil 4.21. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 14 seçilerek CV yöntemi ile kaplanmasına ait ferrosen ortamındaki voltamogramı. ....	73
Şekil 4.22. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 20 seçilerek CV yöntemi ile kaplanması.....	74
Şekil 4.23. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 20 seçilerek CV yöntemi ile kaplanmasına ait ferrosen ortamındaki voltamogramı. ....	74
Şekil 4.24. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 30 seçilerek CV yöntemi ile kaplanması.....	75
Şekil 4.25. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 30 seçilerek CV yöntemi ile kaplanmasına ait ferrosen ortamındaki voltamogramı. ....	75
Şekil 4.26. Pt çalışma elektrotunun her bir tarama sayısındaki kaplama ortalamaları. S; 2 (○), 6 (●), 10 (+), 14 (□), 20 (■), 30 (×).....	76
Şekil 4.27. Mikro (1) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.....	80
Şekil 4.28. Üretilen platin mikro (1) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram. ....	81
Şekil 4.29. Mikro (1) elektrotun sırasıyla 2. ve 3. kez CV yöntemi ile kaplanması. .	81
Şekil 4.30. Üretilen platin mikro (1) elektrotun 2. (-) ve 3. (...) kaplama öncesi parlatma sonucu ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.....	82
Şekil 4.31. Mikro (2) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.....	82
Şekil 4.32. Üretilen platin mikro (2) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram. ....	83
Şekil 4.33. Mikro (2) elektrotun sırasıyla 2. ve 3. kez CV yöntemi ile kaplanması. .	83
Şekil 4.34. Üretilen platin mikro(2) elektrotun 2. (-) ve 3. (...) kaplama öncesi parlatma sonucu ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.....	84
Şekil 4.35. Mikro (3) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.....	84
Şekil 4.36. Üretilen platin mikro (3) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram. ....	85

Şekil 4.37. Mikro (4) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.....	85
Şekil 4.38. Üretilen platin mikro (4) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram. ....	86
Şekil 4.39. Mikro (5) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.....	86
Şekil 4.40. Üretilen platin mikro (5) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram. ....	87
Şekil 4.41. Nano (1) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması. ....	94
Şekil 4.42. Üretilen platin nano (1) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram. ....	94
Şekil 4.43. Nano (2) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması. ....	95
Şekil 4.44. Üretilen platin nano (2) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram. ....	95
Şekil 4.45. Nano (3) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması. ....	96
Şekil 4.46. Üretilen platin nano (3) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram. ....	96
Şekil 4.47. Nano (4) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması. ....	97
Şekil 4.48. Üretilen platin nano (4) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram. ....	97
Şekil 4.49. Nano (5) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması. ....	98
Şekil 4.50. Üretilen platin nano (5) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram. ....	98
Şekil 5.1. Pt çalışma elektrotun ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.....	102
Şekil 5.2. Üretilen platin mikroelektrotun ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.....	102
Şekil 5.3. Üretilen nanoelektrotun ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.....	103
Şekil 5.4. Platin çalışma elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.....	104
Şekil 5.5. Üretilen platin mikroelektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.....	105
Şekil 5.6. Üretilen platin nanoelektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.....	105

## RESİMLER DİZİNİ

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 3.1. P-2000 lazer-esaslı mikropipet çekme cihazı .....	54
Resim 3.2. BV-10 mikropipet parlatma cihazı .....	55
Resim 3.3. Mikroskop .....	56
Resim 4.1. Lazer-esaslı cihaza ortalanarak yerleştirilmiş borosilikat cam .....	77
Resim 4.2. Mikroelektrot üretimi için borosilikat cam boru içerisine yerleştirilmiş platin telin mikroskop görüntüsü .....	77
Resim 4.3. Mikroelektrot üretim aşamasında inceltme işlemi (Mikroskop görüntüsü) .....	77
Resim 4.4. Mikroelektrot üretim aşamasında kaynaştırma işlemi (Mikroskop görüntüsü) .....	78
Resim 4.5. Mikroelektrot üretim aşamasında kesme işlemi (Mikroskop görüntüsü) .....	79
Resim 4.6. Mikroelektrot üretim aşamasında parlatma işlemi (Mikroskop görüntüsü) .....	79
Resim 4.7. Parlatma işleminden sonra platin mikroelektrotun uç görüntüsü (Mikroskop görüntüsü) .....	79
Resim 4.8. Nanoelektrot üretimi için borosilikat cam boru içerisine yerleştirilmiş platin telin mikroskop görüntüsü .....	89
Resim 4.9. Nanoelektrot üretim aşamasında inceltme işlemi (Mikroskop görüntüsü) .....	89
Resim 4.10. Nanoelektrot üretim aşamasında kaynaştırma işlemi (Mikroskop görüntüsü) .....	90
Resim 4.11. Nanoelektrot üretim aşamasında çekme işlemi (Mikroskop görüntüsü) .....	90
Resim 4.12. Nanoelektrotların mikroskop görüntüsü. ....	91
Resim 4.13. Nano (1) elektrodun SEM görüntüsü .....	91
Resim 4.14. Nano (1) elektrodun uçtaki platinin SEM görüntüsü .....	92
Resim 4.15. Nano (2) elektrodun SEM görüntüsü .....	92
Resim 4.16. Nano (2) elektrodun uçtaki platinin SEM görüntüsü .....	93

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

A	Yüzey alanı
Ag	Gümüş
Au	Altın
C	Derişim
D	Difüzyon katsayısı
$E^0$	Standart elektrot potansiyeli
$E_p^a$	Anodik pik potansiyeli
$E_p^k$	Katodik pik potansiyeli
$E_q$	Denge potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli
F	Faraday sabiti
GC	Camsı karbon
$i$	Elektrik akımı
$i_s$	Sınır akımı
$i_{ss}$	Kararlı durum akımı
$I_p$	Pik akımı
$I_p^a$	Anodik pik akımı
$I_p^k$	Katodik pik akımı
M	Molar
$\mu\text{M}$	Mikromolar
nM	Nanomolar
ms	Milisaniye
$n$	Aktarılan elektron sayısı
$n_a$	Hızı belirleyen basamakta aktarılan elektron sayısı
nA	Nanoamper



mA	Miliamper
$\mu$ A	Mikroamper
nm	Nanometre
mm	Milimetre
$\mu$ m	Mikrometre
pm	Pikometre
Pt	Platin
R	Çözelti direnci
r	Elektrot yarıçapı
S	Tarama sayısı
T	Sıcaklık
t	Zaman
V	Potansiyel
v	Tarama hızı
$\Delta E$	Puls genliği
$\alpha$	Elektron aktarım sayısı

### **Kısaltmalar**

AC	Alternatif Akım
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopisi
BE	Sabit Potansiyel Kulometrisi
CE	Kılcal Elektroforez
CV	Dönüşümlü Voltametri
FIA	Akış Enjeksiyonu Analizi
LSV	Doğrusal Taramalı Voltametri
MOR	Metanol Oksidasyon Reaksiyonu
NEA	Nanoelektrot Dizisi
NEE	Nanoelektrot Topluluğu
SECM	Taramalı Elektrokimyasal Mikroskopisi

SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SF-SECM	Kesme Kuvveti Taramalı Elektrokimyasal Mikroskopisi
SMD	Tek Molekül Belirlemesi
SPNE	Sızdırmaz Tek Platin Nanoelektrot
STM	TaramalıTünelleme Mikroskopisi
TBATFB	Tetrabütil Amonyum Tetrafloroborat
TEM	İletim Elektron Mikroskopu
UME	Ultramikroelektrot



## 1. GİRİŞ

Biyolojik hücrelerin metabolizması ve iletişim mekanizmalarından enerji dönüşümü ve depolamaya yönelik mevcut endüstriyel teknolojilere kadar elektrokimya, geçmiş, şimdiki ve gelecekteki varlığımızla ilgili birçok işlemi yönetir. Yaşamın prensiplerini anlamak için yenilikçi analitik tekniklerle ve yüksek enerjili talebimizi karşılayacak kalıcı stratejiler oluşturmaya katkıda bulunur. Bu ilke ve kavramların çoğu, mikro ve nano ölçekte kimyanın kurallarına dayanır. Örneğin biyolojik hücreler veya nano yapıları materyaller çok küçüktür. Nano elektrotlara ve elektrokimyasal nanosensörlere dayanan analitik yöntemler, bu soruların yanıtlanmasında umut vadeden araçlardır. Tek hücrelerin fizyolojisi incelenebilir veya tek nanopartiküllerde oluşan katalitik reaksiyonlar araştırılabilir. Buna ek olarak, yüksek çözünürlüklü elektrokimyasal görüntüleme, biyolojik sistemlerdeki heterojen elektrokimyasal aktivite ve enerji malzemeleri hakkında bilgi verir. Bu teknikler, geleneksel analitik metodolojiler kullanarak elde edilmesi zor olan bilgileri elde etmeyi amaçlamaktadır (Schuhmann, 2016).

Mikroelektrotlar güçlü karakteristik özelliklerinden dolayı *in vivo* ve *in vitro* ölçümlerde, özellikle tek hücreli analizler ve beyin araştırmaları gibi alanlarda kapsamlı ve yoğun güçlü bir araç olarak kullanılmışlardır (Zhaoyang, 2006).

Mikroelektrotlar, mikrometre dizisinin uç boyutlarında olan ve test edilecek numunede önemli hasara neden olmayacak kadar küçük elektrotlardır. Mikro elektrotlar küçük oldukları için canlı doku uygulamalarında özellikle geniş bir çalışma ortamı sağlarlar. Hücre içi çalışmalarda uç çapları 1 mm den daha küçük olmalıdır. Bu tür elektrotlar temel olarak cam mikropipetler, iyon seçici mikroelektrotlar, katı hal mikroelektrotlar ve enzim mikroelektrotlar olmak üzere dört tiptir. Cam mikropipetler kararlı durum ve alternatif akım (AC) kaynaklı potansiyellerin elde edilmesi için kullanılır. Metal mikroelektrotlar, mekanik kuvvetin gerekli olduğu durumlarda AC potansiyellerinin kaydedilmesi için çok uygundur. Aynı zamanda metal mikroelektrotlar dönüşümlü voltametri ve amperometri için kullanılabilir (Zeuthen, 2005).

Özellikle son yıllarda redoks sistemlerinin çeşitli elektrokimyasal özelliklerinin

araştırılmasında, mikro elektrot olarak adlandırılan çapı yaklaşık 10 µm civarında olan çalışma elektrotları kullanılmaktadır. Bu tür elektrotlarla elektroaktif parçacıkların elektrot yüzeyine difüzyonu, bilinen diğer voltametrik elektrotlardan farklı olarak küreseldir. Difüzyon olayının farklılaşması sonucu mikroelektrotlar ile elde edilen akım değerleri çok farklı teorik eşitliklerle ifade edilmektedir. Bilinen elektrotlar ile pik şeklinde elde edilen voltamogramlar mikro elektrotlar ile sigmoidal bir görünüme sahip olur. Bu sigmoidal eğriler yardımıyla elektroaktif maddenin difüzyon katsayısı, aktarılan elektron sayısı vb. kinetik parametreler daha kolay bir şekilde belirlenmektedir.

Mikrometre veya daha küçük boyut olarak tanımlanan mikroelektrotlar, 1980'li yılların başından itibaren araştırmalarda dikkate değer bir ilgi görmüştür. Bu tür elektrotların küçük alanlardaki elektroaktif türlerin kimyasal bileşiminin araştırılmasında yararlı olabileceği açıktır. Günümüzde, nöronlar arasında bilgi aktaran kimyasal maddeler, nörotransmitterlerin dinamik değişim saptamak için yaşayan beyin içinde kullanılacak mikroelektrotlar geliştirilmiştir.

Voltametrik elektrotlar, tek biyolojik hücrelerdeki kimyasal olayları araştırmak için kullanılacak küçük bir boyutta üretilebilirler. Çok düşük hacimlerde değişimlerin ölçülmesi ihtiyacı biyolojik sistemler ile sınırlı değildir. Örneğin, sıvı kromatografik ayırımlar için açık uçlu boru şekilli sütunlar, yüksek çözünürlük avantajı sağlar, ancak iç çapları 15 µm kadar küçük olabileceğinden ayrılan piklerdeki malzeme miktarı çok azdır. Bu nedenle, bu kolonlar küçük hacimlerde düşük değişimlerde kullanılabilen dedektörler gerektirir. Jorgenson ve arkadaşları (1986) bir karbon teli ile sütun sonuna kadar 10 µm çaplı, silindirik bir elektrot yerleştirilmesiyle bunun gerçekleştirilebileceğini göstermişlerdir (Kissinger, 1996).

Nano terimi çok küçük sayıları daha kolay ifade etmek için kullanılan bir önektir. Modern kimyanın bir çok alanı çok küçük ölçekli yapılar üzerine odaklanmaktadır ve aslında moleküler bilim tümüyle nanometre ölçektir. Naoelektrokimyayı incelemek için seçilen malzeme nano anlamını tanımlayan gerekli keyfiliği ortaya koyar. Burada nano zaman, hacim veya kütle karşı olarak elektrokimyasal olaylar ve elektrotların bir boyut ölçeği anlamına gelir. Hala moleküler kimyanın çoğu boyutları yüklü veya iletken maddelerin önemli bir vücudunu oluşturur gibi 1-1000

nm aralığında uygundur. Örneğin mikro ve nanopartiküller, kolloidler, emülsiyonlar ve aerosoller bu kapsamdadır. İletken maddelerin topolojisi aerogeller ve kserogeller gibi modern örnekler olan mezo gözenekli malzemelerle nanoskopik boyutlar olabilir. Biyoanaliz, kataliz, elektrokataliz ve nano malzemelerin nanopartikül uygulamaları olarak önemli konular vardır. Örneğin fullerenler, karbon nanotüpler ve karbon ağlar, yarı iletken nanopartiküller, nanoelektrotlar ve nanogözeneklerin dizileri gibi. Bunların içinde ilgi, nanometrelerin uç boyutlarına sahip olan metal nanopartiküllere doğru artmaktadır. 10 nm veya daha düşük boyut aralığı bu sınırlarda olduğundan birçok önemli gelişmeler son 15 yılda daha çok ilgi görmüştür.

Ayrıca gerçekten küçük özel olabilen bir malzeme üretirken, kendi büyüklüğü, şekli ve kimyasal bileşiminin gösterilmesi gerekir. Bu nedenle daha çok üretim ve karakterizasyondaki gelişmelere yer verilmiştir. Küçük boyutlu belli geometriye sahip etkileşim halindeki yapılar (nanogözenekler gibi) ve diğer maddelerin boyutları üretilen malzemenin ölçülerine bağlıdır. Kimya ve elektrokimyanın geniş çalışma aralığında bileşim uydurulabilir ve/veya küçük parça/elektrot/gözenek yüzeyi kullanılabilirliği ve özelliklerin aralığını daha ileri genişletmeye uygun değildir (Murray, 2008).

Nanoelektrotlar, nanometre aralığında kritik boyuttaki elektrotlar olarak tanımlanabilir. Bu aralıktaki kritik boyut elektrokimyasal cevabı kontrol eden boyut anlamındadır. Böylece mikrometreden küçük herhangi bir elektrot nanoelektrot olarak görülebilir. Öte yandan bir mikroelektrot veya ultramikroelektrot, bir elektrokimyasal deneydeki difüzyon tabakasının büyüklüğünden daha küçük elektrot olarak da görülebilir (Arrigan, 2004).

Elektrotun kritik boyutu elektriksel çift tabakanın kalınlığına veya moleküler boyuta eşit seviyeye kadar düştüğünde, deneysel davranış daha büyük elektrotlardaki davranıştan sapmaya başlar. Bu nokta nanoelektrotlar ve mikroelektrotlar arasındaki ayırma noktası olarak görülebilir. Genellikle nanobilim ve nanoteknolojinin diğer özellikleri yanında ilgilenilen uzunluk aralığı 1 nm ile 100 nm olarak ifade edildiğinden dolayı, nanoelektrotların kritik boyutu bu aralıktaki değerler olarak da alınabilir. Nanoelektrotların geliştirilmesi için esas itici kuvvetlerden birisi, kritik boyutu moleküler boyutlara yakın elektrotlar üretmektir. Nanoelektrotların üretimi

ile ilgili mevcut durumda temel çıkış noktaları, araç gereçlerin hazırlanması ve nanoelektrotların elektrokimyasal performansının anlaşılmasıdır.

Nanoboyuttaki elektrotlar mikroskobik etkilerin ortaya çıkmasıyla, yerinde derişimlerin ölçülmesi, mikro akış sistemlerinde veya çok dar elektroforez kılcal borularda tayin yapılması ve oldukça küçük hacimli örneklerin analizi için önemli analitik avantajlar sunmaktadırlar.

Nanoelektrotlar, elektrokimyasal bilim dışında enerji dönüşüm ve depolama, sensör gelişimi ve çevre bilimi gibi birçok alanda da önemlidir. Nanoboyutta elektrokimya araştırmaları ile daha önceki yöntemler uygulanarak bulunamayan sonuçlara ulaşılır. Metal nanoparçacıklar çok farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip malzemeler ve nanoboyuttaki elektrokimya yöntemleri, yeni elektrokatalitik malzemeler geliştirmek amacıyla da kullanılabilir. Nanoboyutta elektrot/prob kullanmak heterojen elektrot/çözelti ara yüzeyinin çok daha iyi anlaşılması için önemli bilgiler sunar.

Bu çalışmada amaç platin mikro ve nano elektrot üretimi yapılarak kromat kaplama sonucunda platin mikro ve nano elektrot dizilerini oluşturmaktır. Öncelikle ticari olarak temin edilen platin (2mm) çalışma elektrodu ile parlatma aşamasından sonra ferrosen içinde hem dönüşümlü voltametri (CV) hem de doğrusal taramalı voltametri (LSV) teknikleri kullanılarak yüzey düzgünlüğü karşılaştırılmıştır. Uygun bir derişimde standart bir medyatörün sulu ve/veya organik çözeltisi kullanılmıştır. Medyatör olarak genellikle hızlı ve tersinir elektron transferi yapabilen ferrosen metanol, hekzaamin rutenyum (III) klorür (RuHex), ferrosen veya potasyum ferrisiyanür bileşikleri kullanılabilir. Bu çalışmada medyatör olarak ferrosen çözeltisi kullanılmıştır. Ferroseni medyatör olarak kullanmamızın sebebi, ferrosenin suda çözünmeyip asetonitrilde çözünmesi, diğer medyatörlere göre ucuz olması, hızlı ve tersinir elektron transferi yapabilesidir. Kullanılacak teknik belirlendikten sonra dönüşümlü voltamogram üzerinde tarama hızı ve tarama sayısı optimize edilmiştir. Son olarak krom (IV) iyonunun (potasyum dikromat) kaplama işlemi için derişim oranları belirlenmiştir. Bu optimizasyon işlemlerinden sonra mikro ve nano elektrot üretimine geçilmiştir. Üretilen elektrotların mikroskop görüntüleri alınmıştır.

Parlatma işleminden sonra ferrosen ile yüzey düzgünlüğü ve dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile yaklaşık yarıçapları hesaplanmıştır. Karakterize edilen kaplama şekli kullanılarak mikro ve nano elektrot dizileri oluşturularak tekrar ferrosen içinde CV tekniği ile akım-potansiyel ölçümleri alınarak kaplama öncesi ve kaplama sonrası karşılaştırılmıştır.

Son olarak, üretilen nano elektrotların görüntüsü alınarak, hem yüzeyin görüntüsü taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınmış hem de daha kesin yarıçap ölçüleri bulunmuştur.



## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Elektroanalitik Kimyaya Giriş

Elektrokimyanın genel tanımı maddenin (atom, iyon, molekül vb) elektrik enerjisi ile etkileşmesini inceleyen bilim dalıdır. Alessandro 1800 yılında, bir voltaik yığın olarak bilinen ilk pili, asit çözeltilerine batırılmış kağıtlarla ayrılmış bakır ve çinko disk yığınlarını değiştirmek suretiyle üretmiştir. Sürdürülebilir bir elektrik akımı keşfiyle, şu anda elektrokimya olarak bilinen bilim alanının hızla gelişmesine katkıda bulunmuştur. 1835 yılına gelindiğinde, Michael Faraday, elektron kimyasının kesin tanımlanmasının neredeyse imkansız olduğu anot, katot, elektrot, elektrolit ve iyon kavramlarını tanımlamıştır (Zoski, 2007).

Elektroanalitik kimya, bir elektrokimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ve maddelerin elektrokimyasal özelliklerine dayanan kalitatif ve kantitatif analiz yöntemlerini kapsamaktadır. Tüm elektroanalitik yöntemleri bağlayan ince çizgi heterojenliktir. Bir elektrotu bir çözelti ile temas ettirme işlemi bir faz sınırı oluşturur. Bu faz sınırı farklı özdeş çözünen molekülleri 'elektrottan uzakta olanlar ve topluca elektrokimya olarak bilinen büyüleyici karşılıklı etkileşimlere katılabilecek kadar yakın olanlar' olmak üzere iki şekilde ayırır. Çoğu spektroskopik yöntemin aksine, elektrokimyasal ölçümler, elektrot-çözelti ara fazları gibi oldukça homojen olmayan bir ortamda sadece sınırlı kısa süreler içinde alınır.

Elektroanalitik metotlar ile elektrot/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen olayların kimyasal etkileşimler, yük transferi, difüzyonel kütle aktarımı, adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon, homojen faz kimyasal reaksiyon, konveksiyon ve çözünme elektrokimyasal verileri yorumlanabilir (Kissinger, 1996).

Elektrokimyasal prosesler, kendiliğinden meydana gelen ve elektrik üreten kimyasal reaksiyon veya bir elektrik akımından oluşan kimyasal bir reaksiyonu içeren proseslerdir. Bir redoks reaksiyonunda, bir atom veya iyonun yükseltgenme derecesi elektron transferi sonucu değişir.

Bir elektrokimyasal reaksiyonda yer alan elementler, sahip oldukları elektron sayısı ile karakterize edilirler. Bir iyonun yükseltgenme basamağı, nötr haline göre aldığı



veya verdiği elektron sayısıdır. Eğer bir atom veya iyon, bir reaksiyonda bir elektron verirse yükseltgenme basamağı seviyesi yükselir, ya da tam tersine, elektron alırsa yükseltgenme basamağı düşer. Yükseltgenme ve indirgenme aynı anda meydana geldiği reaksiyonlar redoks reaksiyonları olarak bilinir.

Elektroanalitik tekniklerin, diğer analitik tekniklere göre birçok üstünlükleri vardır. Birkaç örnek vermek gerekirse:

1. Elektroanalitik tekniklerle bir maddenin veya iyonun toplam miktarının yanında istenilen yükseltgenme basamağı da bulunur.
2. Elektroanalitik kimyada kullanılan cihazlar diğer analitik cihazlara karşın kolay ve ekonomiktir.
3. Elektroanalitik teknikler, iyon derişimi değil aktivitesinin tayininde kullanılır.
4. Elektroanalitik tekniklerde numune hazırlama işleminin basittir.
5. Az miktarda numune ile kısa sürede çalışılabilir.

Elektrot potansiyelinin değişmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adı voltametridir. Potansiyeli değişen elektrot çalışma elektrodudur. Kullanılan çalışma elektrodu damlayan civa elektrodu ise metot polarografi; camsı karbon, grafit, platin, altın, vb. elektrotlar ise metot voltametri adını alır (Gökmeşe, 2004).

### **2.1.1. Voltametri Tekniği**

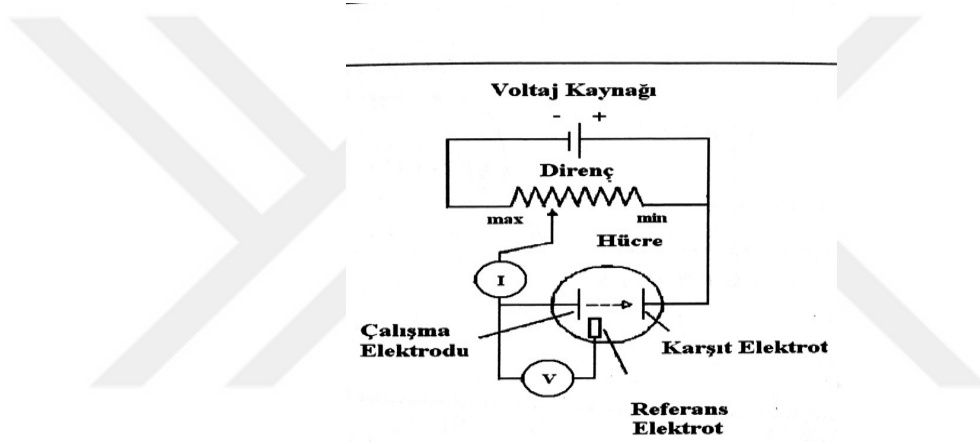
Voltametri, bir çalışma elektrodunun polarize olduğu (pozitif veya negatif olarak yüklendiği) şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesi ile analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar (Skoog, 2004). Voltametrinde çalışılan elektrotların yüzey alanları küçük olması polarizasyonu artırıcı yönde etki yapar. Bu tip elektrotlara "mikroelektrotlar" denir (Skoog, 1981).

Voltametri derişim polarizasyon etkilerini azaltmak veya tamamen gidermek için gerekli durumların sağlanması açısından elektrogravimetri ve kulometriden farklılıklar göstermektedir. Voltametrinde analit çok az miktarda kullanılırken elektrogravimetri ve kulometri yöntemlerinde maddenin tamamı başka bir hale

dönüştürülür.

Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının araştırılması ve yüzeydeki adsorpsiyon olaylarının araştırılmasında, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Skoog, 2004).

Elektrokimyasal ölçme sistemi, voltametrik ölçümlerin yapıldığı bir hücre ve bu hücrenin bileşenleri olan destek elektrolit, çalışma elektrodu, referans (karşılaştırma) elektrot ve bir karşıt (yardımcı) elektrottan oluşur. Bu sistem Şekil 2.1’de verilmiştir.



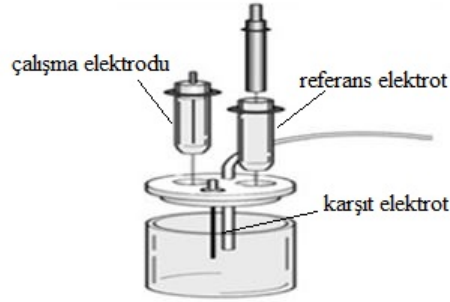
**Şekil 2.1.** Üç elektrotlu doğrusal taramalı voltametrik sistem

Bu sistemde hücreye uygulanan potansiyel düzgün bir şekilde arttırılır ve potansiyel-akım (V-I) eğrisi (voltamogram) elde edilir. Örnek bir deney hücresi Şekil 2.2’de verilmiştir.

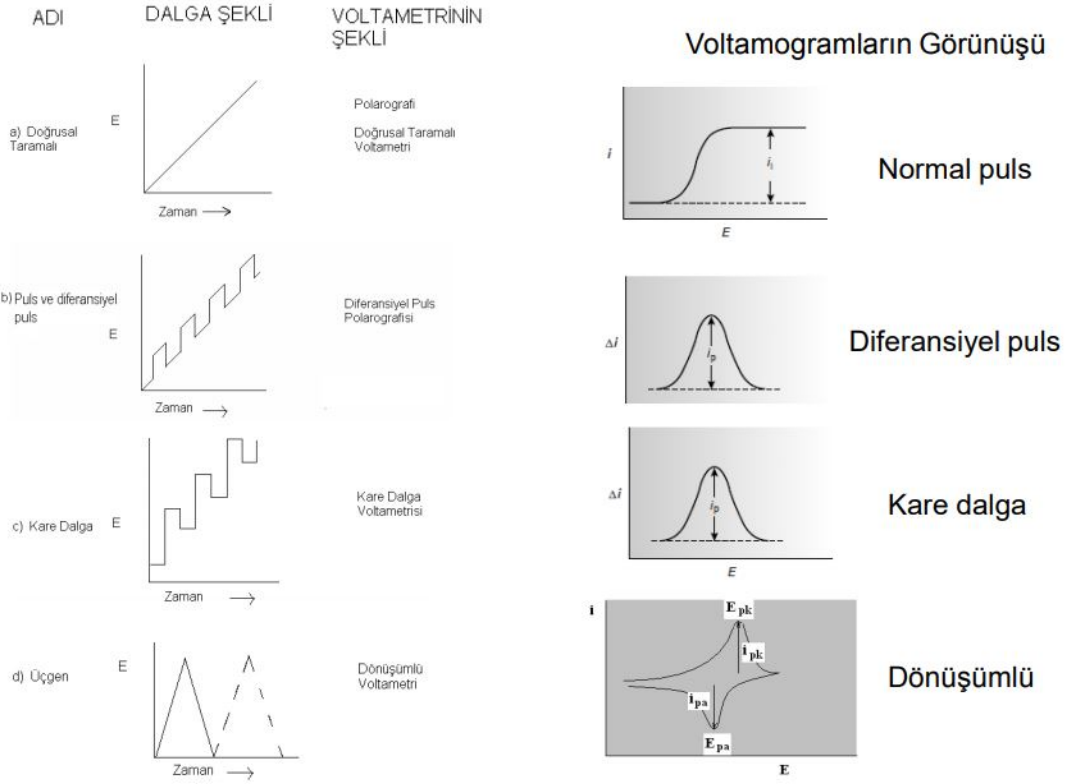
Voltametrik hücre için cam, kuartz veya teflon kaplar kullanılmaktadır. Kullanılan kabın özelliği, kirlenme ve adsorpsiyon olaylarının en az gözlendiği malzemeden yapılmış olmasıdır.

Voltameride çalışma elektrodunun voltajı zamana göre düzenli bir şekilde değiştirilirken, akım ölçülür ve potansiyel-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denir. Şekil 2.3a’da doğrusal taramalı voltametri (LSV); uyarma sinyali hücreye uygulanan doğru akım potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde arttırıldığı gösterilmektedir. Aynı zamanda, hücrede oluşan akım uygulanan

potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilmektedir.



Şekil 2.2. Deney hücresi (Türe, 2009)



Şekil 2.3. Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

Dönüşümlü voltametrde (CV) ise Şekil 2.3d'de görülen üçgen sinyallerde bir maksimum ve bir minimum arasında potansiyel değişmektedir. Art arda tekrarlanan artma ve eksilme sürecinde, potansiyelin bir fonksiyonu olarak akım ölçülmektedir (Skoog, 2004).

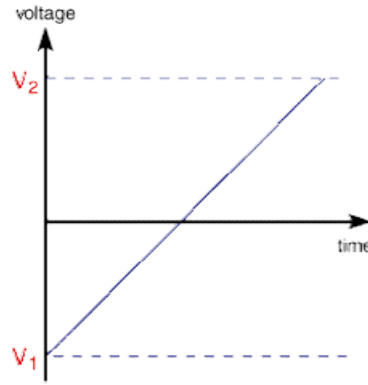
Voltametrde doğrusal tarama veya dönüşümlü voltametri en geçerli yöntemdir. Bir deneysel çalışmada, basit bir düzenek ile deneysel çalışmada özel bir dikkat gösterilmeden geniş bir potansiyel aralığında çok fazla bilgi içeren akım cevabı alınır. Başka bir avantaj ise çözeltilen elektrot yüzeyine elektroaktif türe ulaşılmadığında, voltamogramların etkili alanlarını değerlendirilerek elektrot yüzeyinde bulunan toplam elektroaktif türe ait miktarı belirlenebilir. Bununla birlikte voltamogramların kantitatif analiziyle ilgili birkaç araştırma bulunmaktadır (Koichai, 1983).

#### 2.1.1.1. Doğrusal taramalı voltametri (LSV)

Doğrusal tarama, klasik olan uyarma şeklidir. Elektrokimyasal hücreye uygulanan doğru akım potansiyeli 2 V veya 3 V'dan fazla olarak zamanın fonksiyonu şeklinde doğrusal olarak arttırılır. Bu sırada hücrede oluşan akım zamanın ve dolayısıyla uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Potansiyostatta (çalışma elektrodunun değerini sabit değerde tutan) reosta hareket ettirilerek istenen potansiyel sağlanır. Voltamogram, reostayı (bir iletkenin direncini değiştiren alet) hareket ettirerek çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki potansiyelin bir fonksiyonu olan akımı kaydederek elde edilir. Bağımsız değişkenin mikroeletrodun referans elektroda karşı potansiyeli olduğunu yani mikroeletrot ile karşı elektrot arasında potansiyel olmadığını vurgulamak önemlidir. Polarografi ve hidrodinamik voltametri bu uygulamaya dayanır (Skoog, West, Holler,1996).

Elektroliz reaksiyonlarının kinetikleri ve taşınım özelliklerini incelemek için doğrusal taramalı voltametri (LSV) kullanılır. LSV de potansiyel adım ölçümleri yerine sabit bir potansiyel kullanılır. Bununla birlikte LSV'de potansiyel aşağıda gösterildiği gibi alt sınırdan üst sınıra taşınır.

Potansiyel tarama hızı ( $v$ ) hattın eğiminden hesaplanır (Şekil 2.4). Açıkça tarama süresi değiştirilerek potansiyel aralığını taramak için harcanan süre değiştirilir.



**Şekil 2.4.** Doğrusal taramalı voltametri (LSV)

Kaydedilen doğrusal tarama voltamogramlarının özellikleri aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- Elektron transfer reaksiyonu ve reaksiyon hızı
- Elektroaktif türe ait kimyasal reaktivite
- Potansiyel tarama oranı

Doğrusal tarama voltametri ölçümlerinde akım cevabı, potansiyel basamak ölçümlerinin aksine potansiyel yerine zamanın bir fonksiyonu olarak çizilir. Doğrusal taramalı voltamogramlar, genellikle sigmoidal eğriler verir. Bunlar voltametrik dalga olarak bilinir. Keskin artıştan sonraki sabit akıma sınır akımı ( $i_s$ ) denir (Şekil 2.5'te Z noktası). Bu akım analitin kütle aktarım yoluyla elektrot yüzeyine taşınma hızı tarafından belirlenir. Sınır akımı, genellikle analit derişimiyle doğru orantılıdır. Aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

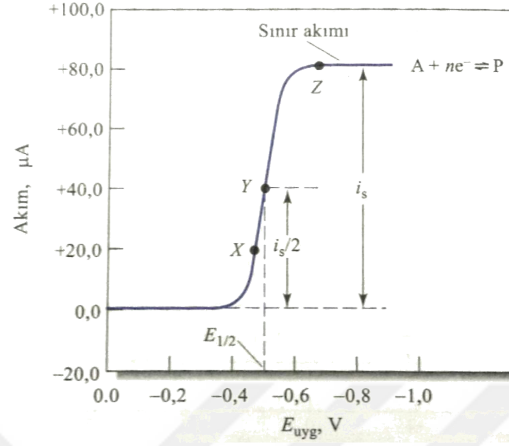
$$\dot{I}_s = k \cdot C_A \quad (2.1)$$

$C_A$ , analit derişimi ve  $k$  bir sabit değerdir. Nicel doğrusal taramalı voltametri bu ilişkiye dayanır (Skoog, 2004).

#### 2.1.1.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV) elektrokimyasal reaksiyonlarda kalitatif bilgi vermek için en yaygın kullanılan tekniktir. Elektroanalitik çalışmalarda çoğunlukla ilk yapılan deneydir. Özellikle elektroaktif türlerin redoks potansiyeline hızlı bir

belirleme ve ortamın redoks proseslerine etkisinin uygun değerlendirilmesini sunar (Wang, 2000).



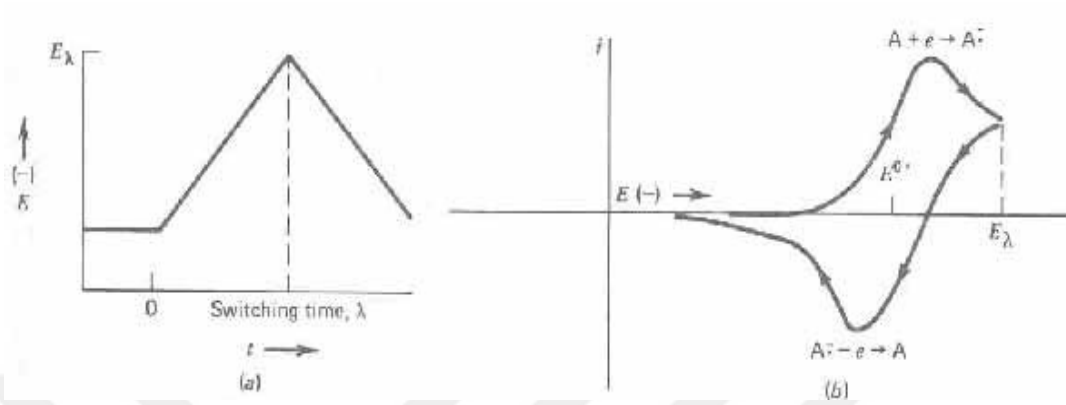
**Şekil 2.5.** Bir A türünün bir P türü vermek üzere indirgenmesi için doğrusal taramalı voltamogram. Sınır akımı  $i_s$ , analit derişimi ile orantılıdır ve nicel analizde kullanılır. Yarı-dalga potansiyeli ( $E_{1/2}$ ), yarı reaksiyonun standart potansiyeli ile ilişkilendirilebilir ve o türün nitel tanınmasında kullanılır. Yarı-dalga potansiyeli  $i = i_s/2$  olması için uygulanması gereken potansiyeldir (Skoog, 2004)

Dönüşümlü voltametri redoks tepkimelerinin incelenmesinde, reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında ve modifiye yüzeylerin oluşturulmasında kullanılmaktadır. Ayrıca elektroaktif türlerin hem redoks potansiyellerinin hem de redoks süreci sırasında ortam koşullarının bir şekilde değerlendirilmesi için hızlı bir konum sağlamaktadır.

Dönüşümlü voltametrinde tarama bir üçgen biçimindedir; potansiyel, doğrusal olarak pik noktasına kadar artırılır ve aynı hızda, başlangıç noktasına kadar düşürülür. Devir bir saniyenin kesirlerinden birkaç saniyeye kadar zaman içinde tamamlanır (Şekil 2.6). Dönüşümlü voltametrinde geniş bir potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme olaylarının gözlenmesi esas alınır.

Akım, potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 10 mV/s'den birkaç yüz V/s'ye kadar değiştirilebilir. Çok yüksek tarama hızlarında (birkaç bin V/s) çift tabaka yüklenmesi ve IR problemleri ortaya çıkar. Ancak mikroelektrot kullanıldığı

zaman bu tür problemler minimuma indirilir.



**Şekil 2.6.** Dönüşümlü voltametri potansiyel taraması ve akım eğrisi. a) Dönüşümlü potansiyel taraması, b) Tarama sonucunda elde edilen voltamogram

Dönüşümlü voltametri tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi kinetik veriler de bulunabilir (Gökmeşe, 2004).

Dönüşümlü voltametri uygulanan potansiyel, ileri ve geri yönlerde tarama yapılırken akım ölçülür. Taramanın ters döndüğü potansiyellere dönüş potansiyeli denir. Herhangi bir deneyde dönüş potansiyelleri, bir veya daha çok türün difüzyon kontrollü yükseltgenme-indirgenme basamaklarını incelemesi mümkün olacak şekilde seçilir. Negatif potansiyelle doğru tarama yapılıyorsa buna ileri tarama; pozitif yönde yapılıyorsa geri tarama denir. İleri ve geri yönde tarama sonucunda katodik ( $i_p^k$ ) ve anodik ( $i_p^a$ ) pik akımı sonuçları elde edilir. Tarama süreleri 1 ms veya daha kısa sürelerde başlayabilir; 100 s veya daha uzun sürelere çıkabilir (Skoog, 2004).

Dönüşümlü voltametri tekniği, organik ve anorganik kimyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektroaktif türler içeren sistemleri incelemek için kullanılan ilk tekniktir. Bu yöntemde çoğunlukla platin mikro elektrot kullanılmaktadır.

### 2.1.1.3. Tersinir sistem

Dönüşümlü voltametri de elektron aktarım reaksiyonlarının tersinir olabilmesi için Eşitlik 2.2'e (Nernst eşitliği) uyması gerekmektedir.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 2,303 RT/nF \quad (2.2)$$

Hızlı bir şekilde gerçekleşen elektron aktarımının tersinir sistemde verilen eşitliğe göre, 25°C'de elektron aktarım sayısı n olarak alındığında, anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark ( $\Delta E_p$ ) 0,0592/n V değerine eşit olmalıdır.

Tersinir sistemde elektrokimyasal tepkime için formal indirgenme potansiyeli  $E^0$  Eşitlik 2.3'e göre bulunur;

$$E^0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (2.3)$$

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile tersinir bir sistem (25°C'da) için pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile bulunur.

$$i_{pa} = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} AC_0 D_0^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

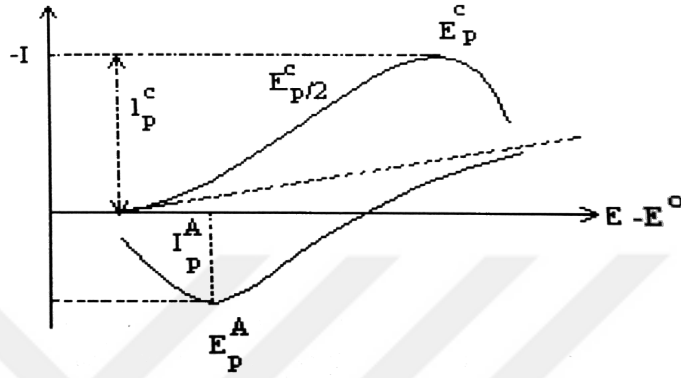
Bu eşitlikte  $i_p$ ; pik akımı, n; aktarılan elektron sayısı, A; elektrot alanı, C; derişim ( $\text{mol cm}^{-3}$ ), D; difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) ve v; tarama hızıdır ( $\text{Vs}^{-1}$ ).

Dönüşümlü voltametri verileri ile tersinirlik testi yapılabilir. Tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğe geçirildiğinde, grafik doğrusal bir grafik elde edilir ve orijinden geçtiği görülürse sistem tersinir denilir. Buna ilaveten bir sistemin tersinir olması için gerekli bazı özellikler vardır. Bu özelliklerin uygulandığı kriterler şunlardır (Gökmeşe, 2004).

- $\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n \text{ mV}$
- $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$
- $|i_p^a / i_p^k| = 1$



- $E_p$ ,  $v$  den bağımsızdır.
- $I_p \propto v^{1/2}$
- $E_p'$  den daha negatif veya daha pozitif potansiyellerde  $I^2 \propto t'$  dir.



Şekil 2.7. Tersinir bir reaksiyonun akım potansiyel eğrisi (Geref, 1993)

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gerekir. Bir veya birkaçı geçerli değilse sistem tersinir değildir.  $I_p$  ve  $E_p$ 'nin  $v$  ile ilişkisi yeteri kadar geniş bir tarama hızı aralığında test edilmelidir. Bu kriterlerden biri veya birkaçı geçerli değil ise elektrot reaksiyonu tersinmez veya kabul edilenden daha kompleks bir mekanizmaya sahip olduğu düşünülür (Gökmeşe, 2004).

#### 2.1.1.4. Tersinmez sistem

Tersinmez sistemlerde elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Elektron aktarım hızı yüksek olduğunda sistem tersinir gibi görülebilir. Tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile kendini belli eder.  $\Delta E_p$  değerinin büyümesi tersinmez bir sistemin göstergesi olabilir.

Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda geri taramada pik gözlenmez. Böyle elektrot tepkimelerinde ileri yöndeki pik akımı potansiyel tarama hızı arttığı zaman geri yöne kayar. Tersinmez sistemler için pik akımı Eşitlik 2.5 ile verilir.

$$i_p = 2,99 \times 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (2.5)$$

Burada  $\alpha$ ; transfer katsayısı,  $n_a$ ; hızı belirleyen basamakta aktarılan elektron sayısı,  $n$ ; aktarılan elektron sayısı,  $A$ ; elektrot yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ ),  $C_0$ ; derişim ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $D_0$ ; difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $v$ ; tarama hızı ( $\text{V}/\text{s}$ ) anlama gelmektedir.

Tersinmez sistemlerde de dönüşümlü voltametri verilerinden tersinirlik testi yapılabilir. Sistemin tersinmez olabilmesi için aşağıdaki ölçütlerin tümüne uyması gerekmektedir (Mercan, 2010).

- Geri yöndeki potansiyel taramasında pik gözlenmez.
- $I_p \propto v^{1/2}$
- Tarama hızındaki 10 birimlik artışa karşılık potansiyel kayması  $30/\alpha n$ 'dir.
- Tarama hızı 10 kat artarsa  $|E_p - E_{p/2}| = 48/\alpha n$  mV'dur.

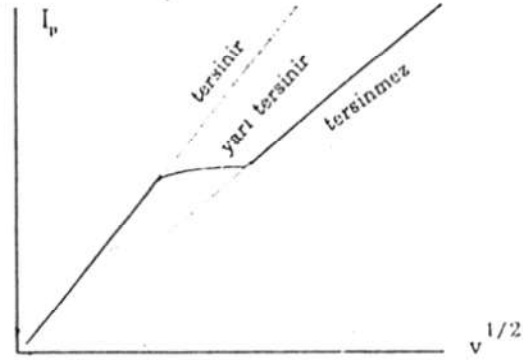
Tamamen tersinmez bir sistemin en önemli belirtisi anodik pikin gözlenmemesidir. Ancak anodik pikin gözlenmeyişi mutlaka elektron aktarım basamağının tersinmez olduğunu göstermez. Örneğin elektron basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyonda da aynı durum gözlenir. Oluşan ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme gözlenmeyebilir (Gökmeşe, 2004).

### 2.1.1.5. Yarı tersinir sistem

Sistem yarı tersinir olduğunda akım, hem elektron aktarımı hem de kütle aktarımının katkısıyla oluşur. Yarı tersinir sistem kriterleri şunlardır (Mercan, 2010):

- $I_p$ ,  $v^{1/2}$  ile artar ancak doğrusal değildir.
- $I_p^a/I_p^k = 1$ 'dir (eğer  $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$  ise).
- $\Delta E_p > 59/n$  mV ve  $\Delta E_p$ ,  $v$  ile artar.
- $E_p^k$ ,  $v$ 'nin artması ile negatif değerlere kayar.

Şekil 2.8'de yarı tersinir sistem gösterilmiştir.



**Şekil 2.8.** Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi

## 2.1.2. Çalışma elektrotlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri

### 2.1.2.1. Elektriksel çift tabaka

Elektrotların iyon akımını elektron akımına dönüştürme işlemi, elektrotların içinde buldukları sıvı ortamda ve elektroda yakın olan arayüzde gerçekleşir. Elektroda uzak bölgede çözelti homojen, elektroda yakın bölgede ise heterojendir. Bu bölgede iyonlar ve çözücü molekülleri çözelti içerisindeki davranışlarından farklı özellik gösterirler. Bu arayüzün elektrot tarafında akım taşıyıcı olarak elektronlar ve elektrolit tarafında ise katyon ve anyonlar bulunur. Elektrolit içinde kullanılan elektrolit malzemesinden katyonların bulunduğu durum da göz önüne alınarak elektrot atomlarının elektrotlarını kaybederek elektrolit içinde katyon durumuna gelmesi veya tersine elektrolit içindeki elektrot malzemesinden olan katyonların, elektrottan elektron alarak elektrot yüzeyinde birikmesi işlemleri ile karşılaşılır. Elektrottan akım çekilmediği sürece kimyasal birer reaksiyon durumunda olan bu iki işlem, birbirini dengeleyerek sürüp gider (Onur, 1996).

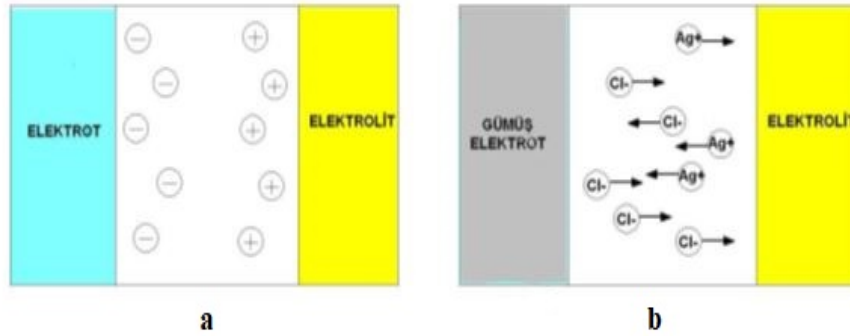
Elektrotların yarı-hücre potansiyellerini ölçmek kolay değildir. Çünkü elektrolitin elektrottan uzaktaki referans potansiyelde olan noktasına batırılacak olan referans elektrotunun da bir yarı hücre potansiyeli olacaktır. Bu yarı-hücre potansiyeli ölçülecek elektrot ile referans elektrot arasına bağlanacak büyük iç dirençli bir voltmetre, ancak bu iki elektrotun yarı hücre potansiyellerinin farkını gösterecektir.

Voltmetre, herhangi bir anda iki elektrot arasındaki potansiyel farkını (voltaj) ölçer. Ölçülen potansiyel, hücre reaksiyonunun dengeye doğru ilerleme meylinin bir ölçüsüdür (Skoog, 2004).

### 2.1.2.2. Tersinir ve tersinmez elektrotlar

Teorik olarak elektrotlar, polarize olan ve polarize olmayan elektrotlar olarak ikiye ayrılabilir. Polarize olan elektrotlarda, elektrot-elektrolit ara yüzünde akım geçişi sınırlıdır ve elektrot bir kapasitör gibi davranır. Tamamıyla polarize olan elektrotlardan akım geçirildiği zaman elektrot-elektrolit ayırım bölgesinden gerçek bir şarj transferi olmaz. Elektrot-elektrolit ayırım bölgesinden geçen akım yer değiştirme akımıdır.

Bu elektrotlarda çözelti içinde metalin kendi iyonları yoktur. Bu şekilde tamamıyla polarize olan elektrotlara tersinmez elektrot denir. Şekil 2.9’da örnek bir tersinmez elektrot görülmektedir. Tersinmez (tam polarize olan) bir elektrot sisteminde hissedilir bir akım başlatılmak için oldukça büyük potansiyel farkları gerekebilir. Dolayısıyla bu tip elektrotlar tercih edilmez (Onur, 1996).



**Şekil 2.9.** a) Polarize olan (tersinmez) elektrot b) polarize olmayan (tersinir) elektrot

### 2.1.2.3. Katı elektrotların yapısı

Katı elektrotlar 1940’lı yılların sonunda Skobets ve arkadaşları tarafından ortaya atılan ve günümüze kadar süren katı metal elektrot ile çalışmalar voltametri için geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Civa kökenli elektrotların anodik çalışmalarda

geniş bir bölgesi kısıtlı olduğundan katı elektrotlar ile çalışmalar gündeme gelmiştir. Daha pozitif potansiyelerde gerçekleşen yükseltgenme olaylarının incelenmesi gerektiğinde, elektrot malzemesinin anodik çözünmesinin daha pozitif potansiyelerde olması gerekir. Bu özelliğe sahip altın, platin ve karbon gibi materyaller elektrot yapımında kullanılmaktadır. Bu şekilde elde edilen katı elektrotlar daha geniş anodik çalışma bölgesi sağlamakla birlikte, bazı sorunlara da neden olur.

Katı elektrotların hiçbiri, sürekli olarak yeni ve taze bir yüzey oluşturan civa damla elektrot kadar iyi tekrarlanabilir akım-potansiyel sonuçları vermez. Tersine, katı elektrotun davranışı adsorbsiyon, kalıntı toplanması veya oksit oluşumu nedeniyle zamanla değişir. Bundan dolayı elektrotun özellikleri kullandıkça değişir (Skoog, 1981).

Deney süresince elektrot yüzeyine adsorplanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı katı elektrotlar son derece düzensiz davranış gösterirler. Katı elektrotlarda her ölçümden önce elektrot yüzeyinin temizlenmesi gerekir.

Voltametricde katı elektrot kullanımı, özellikle indirgenme tepkimelerine oranla yükseltgenme tepkimelerindeki rolü ile biyoloji alanında önemlidir. Dolayısıyla fizyolojik önem taşıyan pek çok bileşiğin farmakolojik etki mekanizmalarının açıklanmasında başarıyla kullanılmaktadır. Ultramikroelektrotlar in-vivo ve in-vitro analizlerde kullanmak amacıyla geliştirilmiştir. Bu yöntemdeki önemli gelişmelerden biri de biosensörlerdir. Enzim, doku, bakteri gibi elektrotları kapsayan modifiye elektrotlarla, biyolojik ortam tepkimelerinin reaktant ve ürünleri ölçülerek biyolojik önemi olan bileşiklerin kalitatif ve kantitatif tayinlerinin yapılabilmesidir.

#### **2.1.2.4. Platin elektrot**

Platin telden yapılan elektrot en çok kullanılan elektrotlardan biridir. Platin bir elektrot, yumuşak bir cam tüpün ucuna bir platin tel takılarak hazırlanır. Bu tür elektrotlar hazırlanmış olarak satılmaktadır (Skoog, 1981).

Eskiden inert olarak dikkate alınmasına karşın; günümüzde, gaz adsorplaması ve oksit oluşumu nedeniyle voltametric davranışları engelleyebileceği belirtilmektedir.

Platin üzerindeki hidrojen aşırı gerilimi pratikte ihmal edilebilir. Platin elektrotlar biyolojik örneklerin incelenmesi için de uygundur. Yüksek duyarlılığı ve iyi tekrarlanabilirliği nedeniyle dönen platin elektrot amperometrik titrasyonlarda kullanılabilir. Platin elektrotun bazı çözücü ve destek elektrolit için katodik ve anodik sınır potansiyelleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Bazı çözücü-destek elektrolit-elektrot sistemleri için katodik ve anodik sınır potansiyelleri (volt) (Yıldız, 1993)

Elektrot	Çözücü	Destek elektrolit	Anodik potansiyel sınırı(DKE’a göre)	Katodik potansiyel sınırı(DKE’a göre)
Pt	H <sub>2</sub> O	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+1,25	-0,25
Pt	H <sub>2</sub> O	1 M NaOH	+0,20	-1,80
Pt	CH <sub>3</sub> CN	0,1 M TBABF <sub>4</sub>	+2,40	-2,60
Pt	DMF	0,1 M TBAClO <sub>4</sub>	+1,40	-2,70
Pt	SO <sub>2</sub>	0,1 M TBAClO <sub>4</sub>	+3,50	0,00

TBA= tetrabutylamonyum

Platin elektrot yüzeyi çok kararlı ve tekrarlanabilirdir. Belirgin pürüzlülüğü olan ve hatta çok dağınık platin tortulara sahip bir elektrot olsa dahi tam çalışma alanı platin yüzeyler için yüksek doğrulukla belirlenebilir. Yüzey durumunu kontrol etmek için yüzeydeki maddeleri temizlemek nispeten kolaydır. Platin elektrot ile 0 ile 1,7 V potansiyel aralığında rahatlıkla çalışılabilir. İnert çözeltilerde (yükseltgenen veya indirgenen maddeler içermeyen), yüzey ideal bir şekilde polarize edilebilir (Bagotsky, 2006).

### 2.1.2.5. Sabit elektrotlarla ölçülen akımlar

Katı bir mikroelektroda, bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği kadar potansiyel uygulandığında büyük bir başlangıç akımı gözlenir. Birkaç dakika sonra bu akım azalarak sabit ve tekrarlanabilir bir seviyeye iner. Başlangıç akımı elektrot yüzeyinden, onda birkaç mm mesafeye kadar yayılan bir derişim değışimi bölgesinin oluşmasından ileri gelir. Bu bölge içinde reaktant reaksiyonu sürekli olarak artarak elektrot yüzeyindeki denge değerinden çözeltideki değerine ulaşır. Derişim ve elektrot yüzeyinden olan uzaklık doğrusal hale geldiğinde, analizde kullanılan sabit akım oluşur.

Sabit bir elektrotla elde edilen pik yüksekliği potansiyel tarama hızının kare kökü ile orantılıdır ve tarama yönüne bağlıdır (Skoog, 1981).

### 2.1.3. Referans elektrot

İdeal bir referans elektrotun, sabit ve analit çözeltisinin bileşiminden etkilenmeyen bir potansiyele sahip olması gerekmektedir. Ayrıca, bir referans elektrotun hazırlanması kolay olmalıdır ve küçük akımlar geçerken sabit bir potansiyel okunmalıdır. En çok kullanılan referans elektrotlar, kalomel ve Ag/AgCl elektrotlardır.



Şekil 2.10. Referans elektrot (Kılıç ve ark., 1999)

İyi bir referans elektrotun özellikleri :

- Nernst eşitliğine uymalıdır.
- Zamanla bağımlı olmayan sabit bir potansiyel vermelidir.

- Az miktarlarda akım elde edildikten sonra yine eski haline kısa sürede dönmelidir.
- Sıcaklık değişimlerinden etkilenmemelidir.

#### 2.1.4. Karşıt (Yardımcı) elektrot

İki elektrotlu sistemlerdeki polarlanmayan elektrot, üzerinden akım geçtiği için, yüksek akımlarda polarize olur. Başka bir önemli durum, çözelti direnci yüksek ise bu direnci yenmek için gerekli olan potansiyel (IR) önemli bir düzeye çıkar. Bu nedenlerden dolayı çalışma elektrotunun polarizasyon potansiyeli hatalı okunabilir. Bunların sonucu olarak  $I=f(E)$  eğrileri yatıklaşır ve belirli bir noktadan sonra pikler kaybolur. Bu sorun, sistemde üçüncü bir elektrot kullanılarak ortadan kaldırılabilir.

Akım, hem çalışma elektrotu hem de yardımcı elektrottan geçirilir ve çalışma elektrotunun potansiyeli karşılaştırma elektrotuna karşı sıfır akım altında saptanır. Akım yardımcı elektrot üzerinden geçtiği için bu elektrotların soy metal olmaları gerekir. Bu sebeple daha çok platin, grafit, tantal ya da tungsten tel çubuklar kullanılmaktadır. Karşıt elektrotların alanı çalışma elektrotu alanının en az 50 katı olmalıdır. Ayrıca minimum hacimlerle çalışıldığında yardımcı elektrotta oluşan ürünlerin, çalışma elektrotunda girişim yapmayacağı elektrot türü seçilmelidir (Karabudak, 2013).



Şekil 2.11. Karşıt elektrot

#### 2.1.5. Destek elektrolit

Voltametrde elde edilen akımın yalnız difüzyon kontrollü olabilmesi için ortama iyonik göçün tamamını üstlenmek üzere destek elektrolit eklenir. Destek elektrolit deney ortamında elektroaktif olmayan maddedir. Voltametrde iyonların elektrik



çekim etkisiyle elektrotlara göç etme etkisini en aza indirmek için destek elektrolit ilave edilmektedir. Destek elektrolitin derişimi, tayini yapılan analitin derişiminin en az 100 katı olmalıdır. Bu şartlarda tayini yapılan analitin elektrik etkisiyle elektroda doğru göçü ve böylece taşıdıkları elektrik miktarı ihmal edilecek seviyeye gelebilir. Aynı zamanda tayini yapılacak iyonun, zıt yüklü elektroda doğru göçünün elektroda uygulanan potansiyelden artık bağımsız hale geldiğini göstermektedir (Skoog, 2004).

Voltametricde destek elektrolit, analit çözeltisine fazla miktarda ilave edilen bir tuzdur. Genelde tuzlar, analit tayininde kullanılan potansiyelde mikroelektrotta reaksiyona girmeyen alkali metal tuzlardır. Destek elektrolit derişimi çoğunlukla 0,1 M civarındadır. Bu seviye en düşük kirlilik ve yüksek iletkenlik arasındaki bir ara değerdir. Çalışmalarda destek elektrolit derişimi 0,01-1,0 M arasında değişmektedir.

## 2.2. Mikroelektrotlar

Mikroelektrot boyutlarının giderek küçülmesi Analitik Kimya'da yapılan çalışmalarda gelişen bir eğilimdir. Çalışma elektrotlarının boyutlarının küçülmesi sadece pratik avantajları ortaya koymakla kalmaz aynı zamanda bazı yeni olanakları da sağlar (Wang, 2000). Bu tür elektrotların elektrokimyasal davranışları klasik elektrotlardan önemli derecede farklıdır. Ayrıca analitik uygulamalarda üstünlükleri olduğu görülmüştür (Skoog, 2004). Bu tür elektrotlar, klasik elektrotlardan ayırt etmek için mikroskopik elektrotlar ya da ultramikroelektrotlar olarak adlandırılır. Mikroelektrotların boyutları, 20 µm den daha küçük veya mikrometrenin onda birkaçı kadar olabilir.

Son zamanlarda yapılan dikkat çekici araştırmalar; tek hücrelerde, dinamik prosesin zamana bağlı uygulanmasını (kimyasal habercilerin sekresyonu), nörokimyasal olayların hücre içerisinde izlenmesini (uyarılmış dopamin salınımı), tek molekül dedeksiyonu için nano boyutta elektrot uçlarının boyutları veya yüzeylerin yüksek çözünürlükte uzaysal karakterizasyonunun belirlenmesi amaçlıdır (Wang, 2000).

Mikroelektrotların yapımında birçok deneyim, bir cam pipet içerisine yerleştirilen karbon fiberlerin kullanımı üzerinedir. Bu tür elektrotlar in vivo kullanımı için ideal olduğu gösterilmiştir, ancak çok kırılğan olduklarından rutin elektrokimyasal araştırmalar için uygun değildir. Sonraki çalışmalarda altın veya platin mikro tellerin

yumuşak cam içinde bir bunsen brülör alevi kullanılarak kaynaştırma işlemi uygulanmıştır (Wightman, 1985).

Mikroelektrotlar, elektrokimyanın olanaklarını genişleten bir takım cazip ve önemli özellikleri sergilemektedir:

- Mikroelektrotlarda çok düşük akım gözlenmesinden dolayı, klasik elektrotlarla büyük ohmik (IR) düşmeleri gösteren yüksek dirençli çözeltilerde çalışmaya olanak sağlar. Azalan ohmik bozulmalar, makroskopik elektrotlara uymayan yeni ve benzersiz kimyasal ortamlarda elektrokimyasal ölçümlerin yapılmasına izin verir.
- Mikroelektrotların oldukça azaltılmış çift tabaka kapasitansı, elektronların küçük alanlarıyla ilişkili olarak küçük RC (R; çözelti direnci, C; çift katmanlı kapasitans) zaman sabitleri ile elektrokimyasal hücrelerde sonuçlanır. Bir mikrodisk örneğinde, RC zaman sabiti elektrodun yarıçapıyla orantılıdır. Küçük RC sabitleri mikrosaniye zaman skalasında yüksek hızda voltametrik deneylere ( $10^6$  V/s' den daha büyük tarama hızları) eşlik eden kimyasal reaksiyon çiftleri ve çok hızlı elektron transfer kinetikleri veya ekzositoz gibi süreçlerin dinamiklerinin araştırılmasına izin verir (Wang, 2000).
- Elektroaktif türlerin kütle transferinin gelişmiş oranları, mikroelektrotların kenarlarına doğru açılmalı (düzlemsel olmayan) difüzyondan artar. Bu tür 'kenar etkileri' toplam difüzyon akımına önemli ölçüde katkı sağlar. Elektrot boyutu azalırken çözeltilerden elektrot yüzeyine ve elektrot yüzeyinden çözeltilere kütle transferi (ve dolayısıyla akım yoğunluğu) artar. Kütle transfer oranındaki artış ve azalan yükleme akımının bir sonucu olarak, mikroelektrotlar daha büyük bileşenlerle karşılaştırıldığında üstün arka plan sinyali karakteristikleri gösterir. Buna ek olarak kararlı durum veya yarı kararlı durum akımları hızla elde edilebilir ve konvektif taşıma katkısı ihmal edilebilir.

Mikroelektrotlar, düşük toplam akımda yüksek akım yoğunluğu sergiler ve böylece elektroliz yüzdesi küçüktür. Bu durumda kararlı hale ulaşmaya izin verir. Büyük

elektrotlarda bu mümkün olmaz (Brett, 2005).

### 2.2.1. Mikroelektrotlarda difüzyon

Bir elektrotun mikrometre ölçeğine küçültülmesi, yeni özellikleriyle sonuçlanır ve elektrokimyasal ölçümleri geliştirir (Los, 2008). Mikroelektrotlarda toplam difüzyon sınırlı akım; düzlemsel akım ve açısız akım bileşenlerinden oluşur.

$$i_t = i_{açısız} + i_{düzlemsel} \quad (2.6)$$

Disk, küresel, yarı küresel geometrilerdeki mikroelektrotlar için açısız bileşene ait genel ifade Eşitlik 2.7'de verilmiştir.

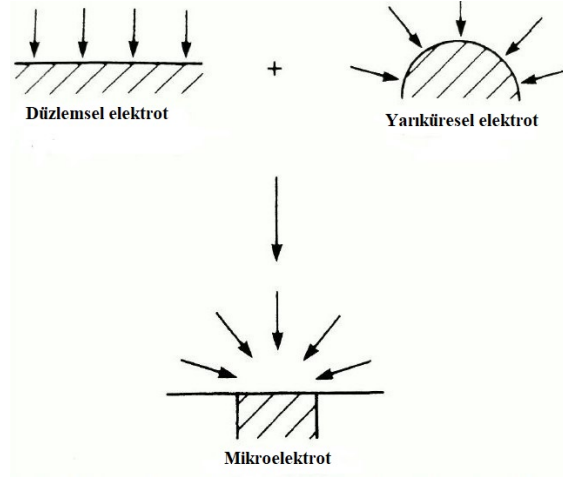
$$i_{açısız} = arnFDC \quad (2.7)$$

Burada “r” elektrotun yarıçapı ve “a” elektrot geometrisinin bir fonksiyonudur. Disk, küresel ve yarı küresel geometrilerdeki mikroelektrotlar için a değerleri sırasıyla 4,  $4\pi$  ve  $2\pi$  olarak verilir. Açısız difüzyon elektrodun dış tarafında elektrot merkezine göre daha büyük bir akışa sebep olur. Böylece düzenli olmayan akım yoğunluğu meydana gelir.

Düzlemsel akım veya açısız akım bileşenlerin baskın olma hali elektrodun bağlı boyutuna ve difüzyon tabakasına bağlıdır. Bu durum boyutsuz parametre olan  $Dt/r_0^2$  şeklinde ifade edilir. Burada “t” elektroliz zamanı ve “ $r_0$ ” en küçük elektrotun boyutudur.  $Dt/r_0^2$  'nin (elektrot boyutunu aşan difüzyon tabakası kalınlığı) büyük değerleri için ( $>1$ ) akım kararlı hale yaklaşır ve sigmoidal voltamogramlar gözlenir. Aksine  $Dt/r_0^2$  'nin küçük değerlerinde düzlemsel difüzyon baskındır ve bir pik şeklinde davranış gözlenir (Wang, 2000). Böylece deneyde zaman skalasına bağlı olarak (tarama hızı) aynı elektrot pik şeklinde veya sigmoidal voltamogramlar verebilir.

Küçük elektrotların tercih edilmesindeki birincil neden geliştirilmiş toplu taşımadan elde edilen faydadır. Elektrotlar boyut olarak azaldıkça, üç boyutlu (radyal) difüzyon baskın hale gelir ve daha hızlı kütle taşınması ile sonuçlanır. Küçük elektrotlarda bu yüksek difüzyon hızı, geçici teknikler yerine kararlı durum deneyleriyle kinetiğin ölçülmesini sağlar. Analitik ölçüm sistemleri, çözümlerde serbestçe yayılmakta olan

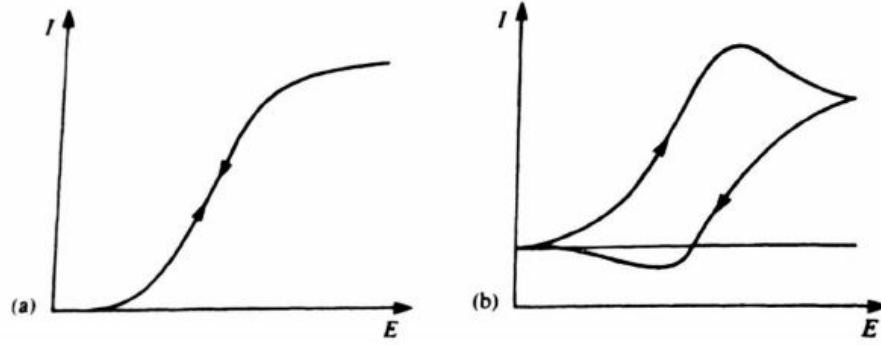
türlerin daha kısa tepki süreleri elde etmek için mikroelektrotların toplu taşıma özelliklerini potansiyel olarak kullanabilir (Gökmeşe, 2016).



**Şekil 2.12.** Düzlemsel ve yarıküresel elektrotlar için düzgün akım yoğunluğu ve disk mikroelektrotun düzgün olmayan erişilebilirliğini gösteren şematik diyagram (Brett, 2005).

Mikro voltametrik elektrotlar ilk geliştirildiğinde en önemli özelliklerinden biri geleneksel tarama hızlarında ( $<100 \text{ mVs}^{-1}$ ), voltamogramların tamamen zaman bağımsızlığına sahip olduğu kabul edilmiştir (Wightman, 1985).  $200 \text{ Vs}^{-1}$  üzerindeki tarama hızlarında, mikrovoltametrik elektrotlardaki voltamogramlar doğrusal difüzyon özelliklerini gösterir. Azalan çift katmanlı kapasitans ve IR düşüşü, minimum değişim ile  $20,000 \text{ Vs}^{-1}$ 'e kadar tarama hızlarının elde edilmesine izin verir. Tarama hızı oranının kimyasal reaksiyonlardan daha hızlı olduğu koşullar altında, kimyasal olarak tersinir voltamogramlar elde edilir ve formal potansiyelin değerleri gözlemlenebilir.

Dönüşümlü voltametricde, açısal difüzyon katkısı ile üst üste gelen difüzyondan dolayı akım elde edilir. Bu durum tarama hızının bağımsızlığından olur. Böylece düşük tarama hızlarında  $v$  ( $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ ) bir kararlı hal gözlenir, Şekil 2.13.(a)'da tarama hızı bağımsız voltamogram; yüksek tarama hızlarında  $v$  ( $>10 \text{ Vs}^{-1}$ ) geleneksel bir dönüşümlü voltamogram Şekil 2.13.(b)'de gözlenir. Mikroelektrotta yüksek hızda dönüşümlü voltametri kolaylıkla yapılabilir (Brett, 2005).



**Şekil 2.13.** Mikroelektrotlarda dönüşümlü voltamogramlar. (a) Düşük tarama hızı ( $\sim 0.1 \text{Vs}^{-1}$ ); (b) Yüksek tarama hızı ( $>10 \text{Vs}^{-1}$ ) (Brett, 2005)

### 2.3. Ultramikroelektrotlar

Ultramikroelektrotların benzersiz elektrokimyasal özellikleri çoğu uygulamada geleneksel boyuttaki elektrotlara tercih edilir. Avantajları, destekleyici elektrolit yokluğunda ya da çift tabakalı kapasitansın azaltılmasında, akışın artırılmasına ve dolayısıyla mevcut hassaslığın düşürülmesine, hatta kararlı durum akım potansiyeli eğrisi ile hızlı cevabı kolaylaştırmak gibi avantajları içerir. Gerçekten de bu özellikler, özellikle sensör uygulamaları, elektron transfer kinetiği ölçümleri ve taramalı elektrokimyasal mikroskopisi (SECM) gibi birçok faydalı araştırma alanından yararlanabilirler (Zen, 2006).

#### 2.3.1. Ultramikroelektrotlarda difüzyon

Ultramikroelektrotlar (UME), bazen nano olarak adlandırılan çok daha küçük elektrotlardır. Bir elektrotun moleküler boyutlara yaklaşırken kimyasal olayları saptama olasılığı nedeniyle önemli derecede ilgi çekmektedir. Dahası, akımın elektrot boyutlarına bağımlı olması nedeniyle bunların kullanımı çok küçük akımların ölçülmesini gerektirir (Kissinger, 1996). Özellikle kütle aktarımının difüzyon formu ultramikroelektrot durumunda doğrusaldan küresele değişir (Wightman, 1988).

En az  $25 \mu\text{m}$ 'den daha küçük bir boyuta sahip (bir diskin yarıçapı veya bir bandın

genişliği gibi) bir elektrot çalışma yönünden UME’yi tanımlar. Bu değer kritik boyut olarak adlandırılır. 0,1 mikrometre kadar küçük kritik boyutta elektrot yapılabilir. Hatta birkaç nm’den aşağıda daha küçük kritik boyutlarla çalışılmıştır. Elektrotun kritik boyutu çift tabakanın kalınlığı veya molekülün boyutu ile karşılaştırılabilir düzeye geldiğinde yeni teorik unsurlar ve deneysel davranışlarla karşılaşılması beklenir. Bu yaklaşımlar, UME’nin kritik boyutunun yaklaşık 10 nm olduğu alt sınıra kadar uygulanabilir (Bard, 2001).

Bir diğer önemli özellik, difüzyon tabakasının çift tabakaya göre göreceli boyutu olmasıdır. Difüzyon tabakası boyutları elektrotun boyutuyla orantılıdır ve moleküler boyutlardaki elektrotlarla çift tabakanın boyutuna yaklaşabilir. Bu aynı zamanda mikro elektrotlarla incelenen diğer durumlarda da ortaya çıkabilir. Örneğin, çok seyreltik elektrolit çözeltisinde, difüzyon çift tabaka çözeltide birkaç nanometre genişler (Bond, 1984). Alternatif olarak, çok hızlı dönüşümlü voltametri, çift tabakaya benzer boyutlarda olabilen çok küçük bir difüzyon tabakasına neden olur (Amatore, 1990). Bütün bu durumlarda, çift tabaka içindeki potansiyel alan tarafından tetiklenen g, difüzyon ile birlikte ortaya çıkacak ve ölçülen akımlar yalnızca difüzyonel akılara dayalı olanlardan farklı olacaktır. Bütün bu olasılıklar hesaba katılmadığı ve elektrot geometrisinin açıkça tanımlanmadığı sürece, çok küçük elektrotlarla elde edilen kinetik değerler soruna açıktır (Kissinger, 1996).

Alt-mikrometre boyutta disk elektrotlar, çeşitli alt tabakaların yüzeyindeki kimyasal olayları saptamak için son derece yararlıdır. Bununla birlikte, bir elektrot, bir yüzeye yakın yerleştirildiğinde, difüzyon tabakası, mikroelektrottan yüzeye uzanabilir. Bu koşullar altında, yarı-sonsuz doğrusal difüzyon için geliştirilen denklemler artık uygun değildir ve sınır koşulları artık doğru değildir. Substrat bir yalıtkan ise, ölçülen akım yarı-sonsuz doğrusal difüzyondan daha düşük olacaktır, mikroelektrot ve substrat elektrota serbest difüzyonu bloke eder. Bu olguya koruyucu etki denir. Diğer yandan, substrat bir iletken olduğunda incelenen çift kimyasal olarak dengeli ise akım artar (Kissinger, 1996). Örneğin, mikroelektrota indirgenmiş bir tür, iletkende oksitlenebilir ve daha sonra geri besleme olarak adlandırılan bir işlem olan mikroelektrota geri dönebilir. Bu durum iletken bir potansiyostata elektriksel olarak bağlı olmasa bile gerçekleşir, çünkü iletken potansiyeli zeltininki ile aynı olacaktır.

Mikroelektrot yüzeyi çevresindeki yalıtım maddesinin çapına karşı hem koruyucu hem de geri besleme duyarlıdır, bu difüzyon tabakasının boyut ve şeklini etkileyecektir. Bu kavramlar dikkate alındığında, taramalı elektrokimyasal mikroskopi kullanımı niceliksel sonuçlar sağlayabilir.

UME'ler Wollaston tellerinden (Fleischmann, 1984) yapılabilir ve daha küçük elektrotlar yalıtkan içinde kaynaştırılmış tellerin aşındırılmasından elde edilebilir (Panner, 1989). Cam, mum veya elektrokimyasal olarak biriktirilen filmler yalıtkanlar olarak görev yapar ve elektrotun aktif bölgesini tanımlar. Tipik olarak, elektrot boyutları, bir elektrot geometrisi varsayarak ve bilinen derişim ve difüzyon katsayısı olan elektroaktif bir sistem kullanılarak elektrokimyasal sinyalin genliği temelinde karakterize edilebilir.

### 2.3.2. Ultramikroelektrot çeşitleri

Bant elektrotlar, gerçek nanometre boyutlarıyla üretilen ilk tel örgülerdir. Sadece bir boyutta küçük olsalar da, genişlik akı büyüklüğünü kontrol eder, öte yandan sonlu uzunluk kolaylıkla ölçülen akımlara yol açar. Bu elektrotlar, yalıtkan arasında birikmiş metal filmleri sızdırmaz hale getirerek 2 nm kadar küçük bir boyutta üretilirler. 50 nm'den daha büyük elektrotlar ile elde edilen voltamogramlar, difüzyon kontrollü kütle taşınması için beklenen teoriyi izlerken, dar elektrotlar beklenenden daha az akım gösterir. Buna iki özellik atfedilmiştir: denklemlerin elektron transferi geçiren molekülün sonlu boyutu ve elektrotun yüzeyindeki viskozite ile sıvı yoğunluğu hesaba katılmamasıdır. Bu noktaların daha fazla çalışılması, bu küçük yapıların yüzeylerini değerlendirme kabiliyeti ile engellenmiştir (Kissinger, 1996).

Band UME'lerin kritik boyutu  $w$  ile gösterilir ve 25  $\mu\text{m}$ 'den küçük bir değerdedir. Bir band elektrotun geometrik alanın, kritik boyutla doğrusal olarak değişmesi açısından disk elektrottan farklılık gösterir. Bunun yerine karesi ile değişimi almak daha doğru olur. Böylece kritik boyutun oldukça küçük değerlerindeki elektrotlar kayda değer geometrik alanlara sahip olabilirler ve oldukça büyük akımlar üretebilirler. Silindirik şeklinde bir ultramikroelektrot  $r_0$  yarıçapındaki düzgün bir telin  $L$  kadarlık kısmının açıkta bırakılmasıyla üretilir. Band UME'deki gibi uzunluk makroskopik (mm)

boyutta olabilir. Burada kritik boyut  $r_0$ 'dır. Silindirik ultramikroelektrot için kütle transfer sorunu bant ultramikroelektrota göre daha basittir, fakat çalışma prensibi olarak bir silindir UME ile bir bant UME arasında birçok benzerlik vardır.

En yaygın olarak görüleni disk şeklindeki ultramikroelektrotlardır. Bu tür elektrotlar düzgün bir telin bir yalıtkan içine yerleştirilmesiyle ve ardından uç kısmının parlatılarak açığa çıkarılmasıyla üretilebilir. Kritik boyut, yarıçapın boyutudur ve 25  $\mu\text{m}$  den daha küçük olmalıdır. 3-5  $\mu\text{m}$  yarıçapında Pt telden yapılmış elektrotlar ticari olarak mevcuttur. Bir diskin geometrik alanı, kritik yarıçapın karesiyle orantılıdır ve küçük olabilir. 1  $\mu\text{m}$  yarıçap için, alan (A), sadece  $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$  dir ve bu 1 mm çapındaki mikroelektrodun geometrik alanından  $10^6$  merteye daha küçüktür. Bu elektrotlarda alınan akımlar, genellikle nanoamper veya pikoamper aralığında, bazen de femtoamper aralığında olabilir. Küresel veya yarı küresel ultramikroelektrotlarla çalışmak disk şeklindeki elektrotlarda çalışmaya göre daha basit olabilir.

#### 2.4. Nanoelektrotlar

Son yirmi yılda nanometre boyutundaki elektrotlar, kantitatif elektrokimyasal ölçümlerden yararlanılarak yüksek çözünürlük, ultra hızlı kütle taşıma ve benzersiz elektrokimyasal özellikleri nedeniyle yoğun çalışmaların konusu olmuştur. Deneysel verilerin yorumlanması, nanometre boyutlu elektrotların elektrokimyasal davranışlarını açıklayan teorik modelleri gerektirir. Mikroelektrotlar için geliştirilen klasik voltametrik teoriler nanoelektrotlara da uygulanabilir. Bununla birlikte, bir elektrotun elektroaktif alan boyutunu nanometreye düşürdükten sonra bazı nitel değişiklikler ortaya çıkabileceğinden, nano elektrotların daha küçük mikroelektrot olarak düşünülmesi tartışma konusu olabilir (Chen, 2010).

Nanoelektrot, en az iki boyutu katı bir elektrokimyasal arayüz oluşturan 1  $\mu\text{m}$ 'nin altında bir elektrottur. Yüksek görüntü oranı çoğu uygulamanın önkoşulu olduğu için sadece sivri, iğne tipi elektrot üretimi şemaları tartışılır. Bu özellik, tarama prob teknikleri ve küçük hacimlerde elektrokimyasal analiz kullanarak yüksek çözünürlüklü elektrokimyasal görüntüleme nanoelektrotların kullanımı için özellikle önemlidir (Schuhmann, 2016).



Nanoelektrotların küçük boyutu, makroskopik elektrotlarda gözlemlenen elektrokimyasal davranıştan büyük ölçüde sapma gösterdiğinden spesifik elektrokimyasal özelliklerini belirler. Nanoelektrotların bu özellikleri elektroanalitik uygulamalarında kullanılmıştır. Bununla birlikte, çok küçük nanoelektrotların elektrokimyasal davranışı üzerindeki boyutsal etkilerin anlaşılmasında hala bir eksiklik vardır. Elektrot boyutları moleküllerin ve atomların boyutlarına yaklaşırken, elektrokimyasal prosesleri tanımlamak için klasik teori artık geçerli değildir.

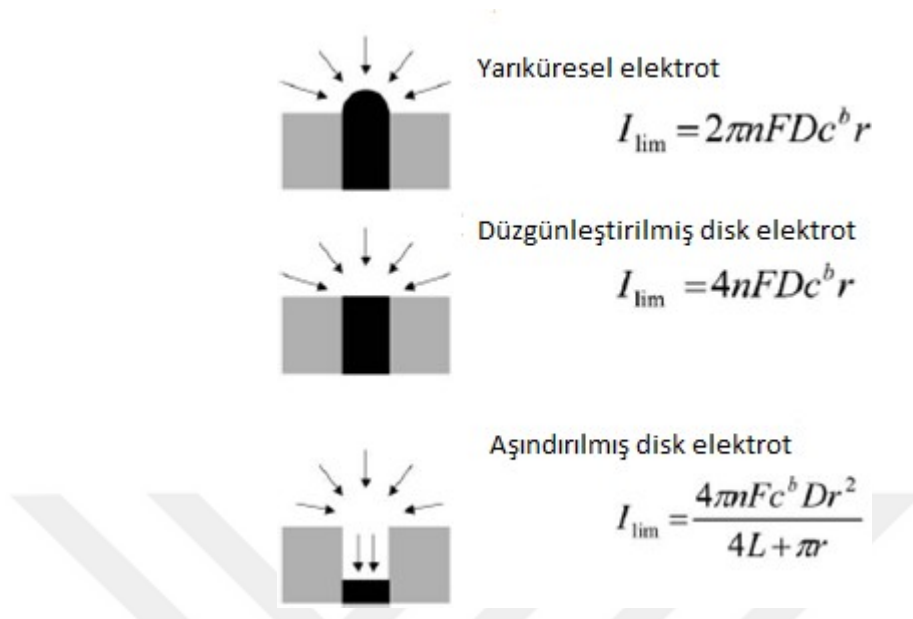
Nanoelektrotlar, tek nanopartiküllerde elektrokimyasal proseslerin incelenmesine izin verir. Bütün istatistiksel topluluklardan ziyade bireysel parçacıkları araştırmak parçacık boyutu ve katalitik aktivite arasındaki ilişkiyi aydınlatmaya yardımcı olur. Buna ilaveten nanoelektrotlar, tek parçacıklardaki elektrokatalitik yüksek kütle taşıma hızlarına sahiptir ve bu da kütle taşıma sınırlaması olmaksızın reaksiyon kinetiklerini araştırmaya olanak tanır.

Nano boyuttaki elektrotlar, çok hızlı üç boyutlu bir difüzyon alanına sahiptir ve sigmoidal şekilde kararlı-hal voltamogramları verir. Nanoelektrotlarda kararlı-hal akımı elde etmek için disk çapı önemli bir değişkendir. Şekil 2.14'te yarı küresel, düzgünleştirilmiş disk ve aşındırılmış disk elektrotlar için difüzyon şekilleri ve kararlı-hal akım denklemleri gösterilir (Arrigan, 2004).

Elektrot boyutuna bağlı voltametri özellikleri, 10 nm'den büyük yarıçaplarda klasik difüzyon teorisine uyar. 10 nm'nin altında olduğunda teoriden sapma gözlenir (Chen, 2010).

Elektrot parametreleri ve platin nanoelektrotların kararlı-hal voltametrik karakterizasyonuna ait bazı özellikler Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Nanoelektrot topluluğu (NEE) ve nanoelektrot dizilerinin (NEA) karakterizasyonu, tek nanoelektrotlarda uygulanan sistem, elektrolit çözeltileri ve aynı elektroaktif türlerin voltametrisi ile elde edilmiştir. Şekil 2.15'te nanoelektrot topluluğu (NEE) ve nanoelektrot dizilerine (NEA) ait difüzyon şekilleri gösterilmektedir. Difüzyon şekli elektrodun boyutuna ve geometrisine bağlı olup girintili veya çıkıntılı olması ile ilgili değildir.

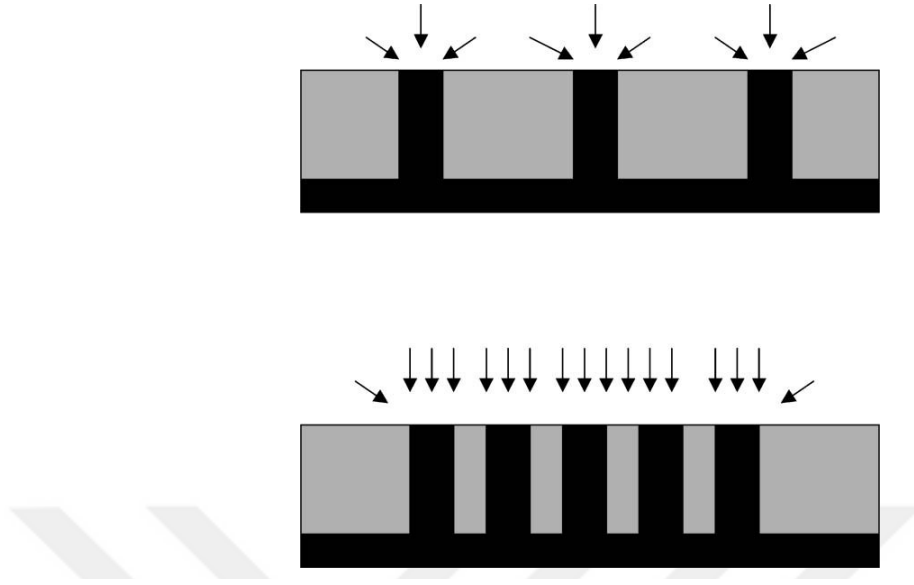


**Şekil 2.14.** Nanoelektrot geometrileri, yarıküresel elektrot, düzgünleştirilmiş disk elektrot ve aşındırılmış disk elektrot

**Çizelge 2.2.** Pt Nanoelektrotların kararlı hal voltametrik karakterizasyonu (Arrigan, 2004)

Elektrot Malzemesi	Model	Kullanılan Redoks Türleri	Etkin Çap
Pt	Yarıküresel elektrot	$Fe^{2+}$ , Ferrosen, $Ru(NH_3)_6^{3+}$	$\geq 1,6$ nm
Pt	Yarıküresel elektrot	$Fe(CN)_6^{4+}$	13 nm-1,2 $\mu$ m
Pt	Düzgünleştirilmiş disk elektrot	$Ru(NH_3)_6^{3+}$	10-900 nm
Pt	Aşındırılmış disk elektrot	[(Trimetilamonyum)metil]ferrose n	10-20 nm

Elektrot grupları yeterince birbirinden ayrıldığı anda, toplu nanoelektrotlarda difüzyon sisteminden bağımsız açısız difüzyon (üç boyutlu) ortaya çıkar.



**Şekil 2.15.** Nanoelektrot dizileri ya da toplulukları için difüzyon şekli: üstteki dizi her bir elektrot için açışal difüzyon, alttaki ise çakışan difüzyon sistemleridir (Arrigan, 2004).

Voltametrizde tarama hızı, difüzyon sisteminin şeklini etkiler. Orta seviye tarama hızlarında, takım içinde her bir nanoelektrot için üç-boyutlu difüzyon oluşur ve kararlı-hal voltamogramları gözlenir. Nanoelektrot topluluğu (NEE) ve nanoelektrot dizilerinin (NEA)'nın elektrokimyadaki önemi yüklenme akımıdır. Bu akım, elektrot bileşenlerinin toplam geometrik alanları ile orantılıdır. Buna rağmen, difüzyon kontrollü akım, tarama hızı ve elektrotlar arası uzaklık elektrotların örtüşmesi difüzyon sistemlerindeki gibi olur ise, takımların veya grupların toplam alanları ile orantılı olur (Arrigan, 2004).

#### 2.4.1. Nano boyutta elektrotlardaki elektrokimya teorisi

Nanoelektrotlar, heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır. Çözeltideki redoks türünün dönüştürülmesi için difüzyonla sınırlandırılmış akımlar, difüzyon tabakasını tanımlamaya yarayan aktif elektrot boyutunu belirlemek için kullanılır. Bununla birlikte, teorik ve deneysel araştırmalar, makroskopik elektrotların veya mikroelektrotların elektrokimyasal davranışını tanımlamak için geliştirilen klasik teorinin yanlış sonuçları öngördüğünü göstermektedir. Laboratuvar uygulamasında, döner simetriye sahip elektrotların

elektroaktif alanının boyutu, normal olarak, bir mikro elektrotta kararlı durum difüzyon-sınırlı akım için denklem kullanılarak tahmin edilir. Bu denklem Eşitlik 2.8'de verilmiştir.

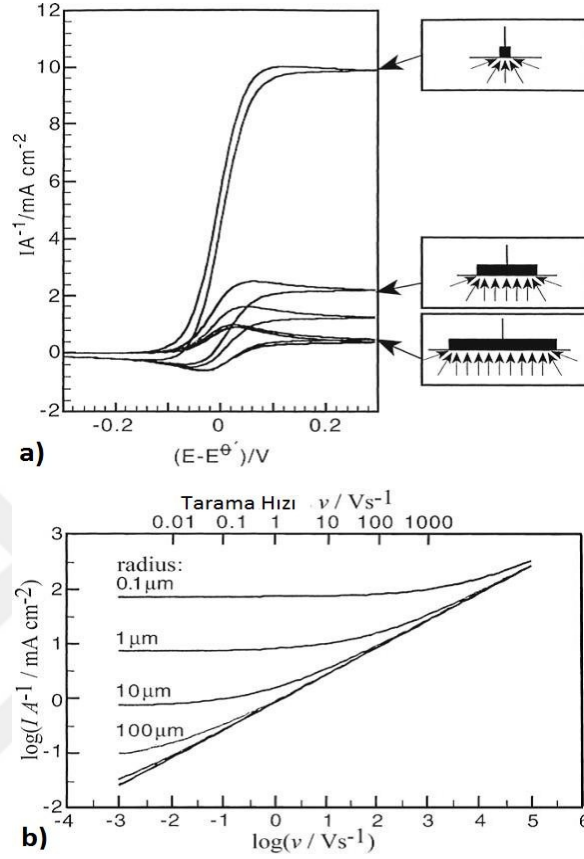
$$I_{ss} = anFDcR \quad (2.8)$$

$I_{ss}$  sınır akımı,  $a$  farklı geometrik elektrotu tanımlamak için bir faktör,  $n$  aktarılan elektron sayısı,  $F$  Faraday sabiti,  $D$  redoks probunun difüzyon katsayısı,  $C$  derişim ve  $r$  elektroaktif diskin yarıçapıdır. Geometrik yarıçapları 50 nm'den küçük elektrotlarda sapma gözlenmiş ve elektrot boyutunun azalmasıyla daha belirgin hale gelmiştir. Nano ölçekte elektrokimyasal olguların kantitatif analizi için bir takım etkiler düşünölmelidir. Heterojen bir reaksiyon sırasında difüzyon tabakasının kalınlığının elektrot boyutunun azalması ile doğrusal olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Klasik teoride difüzyon tabakası ve elektrokimyasal çift tabaka birbirinden ayrı olarak muamele görse de, bu ayırım artık nanometrik elektrotların iyileştirilmesi için doğru gösterilemeyebilir. Elektrot boyutları azaldıkça, elektrokimyasal çift tabaka difüzyon tabakasının giderek daha büyük bir kısmını kaplar ve elektroaktif türler ara yüzey elektrik alanıyla etkileşime başlarlar. Bu etki, elektrokimyasal çift tabaka etkisi olarak adlandırılır (Schuhmann, 2016).

İlk çalışmalarda kullanılan makroskopik elektrotlarda, elektrot yüzeyine kütle aktarımında düzlemsel difüzyon baskındır (Şekil 2.16). Mikro boyutta elektrot üretmek için disk elektrot yarıçapı küçüldüğünde difüzyon tabakasının kalınlığı elektrot çapına yakın bir boyuta gelir ve düzlemsel olmayan bir hale dönüşür. Düzlemsel olmayan ya da açısız olarak bilinen bu etkiye “kenar etkisi” veya “kenar difüzyon” denir (Marken ve ark., 2010). Bu kenar etkilerini göz önüne alan modele göre, katyonların azaltılması için öngörölen voltametrik tepki, klasik voltametrik teori tarafından öngörölenenden daha tersinir (yani, kütle taşıma hızına göre daha hızlı elektron transferi) olduğu görünmektedir (Schuhmann, 2016).

Şekil 2.16'da elektrot boyutunun küçölmesi ile kütle aktarımının ve böylece akım yoğunluğunun arttığı görünür. Açısız difüzyon baskın olduğunda, tarama hızından bağımsız olan sigmoidal şekilde voltamogramın kararlı hal voltametrik cevabı alınır. Düzlemsel difüzyonda açısız difüzyona geçiş, tarama hızı ve disk elektrot (Şekil

2.16b) boyutuna bağlıdır. Şekilde görünen yatay çizgiler, açısal difüzyonun baskın olduğu duruma karşılık gelen kararlı halin geçerli olduğu sistemleri göstermektedir.



**Şekil 2.16.** a) Küresel difüzyona karşı düzlemsel difüzyonun tersinir dönüşümlü voltamogramları ve şematik çizimlerinin şekli üzerine elektrot geometrisinin etkisi b)  $D=10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  varsayarak farklı akım yarıçapı için tarama hızına karşı pik veya sınır akım eğrisi (Marken ve ark., 2010)

## 2.5. Mikro ve Nano Elektrotlarda İnhibisyon

İnhibisyon, metal yüzeyi üzerine adsorbe edilen moleküller tarafından korozyona karşı korunma yöntemidir. Her bir metal için anodik inhibisyon veya katodik inhibisyon söz konusudur. Metalin çözünme hızı reaksiyon hızını azaltabilir veya artırabilir. İnhibisyona bağlı olarak, serbest korozyon potansiyeli kayabilir. Bu kayma, anodik inhibitörler için daha pozitif potansiyele doğrudur ve katodik inhibitörler için daha negatif potansiyele doğrudur. Birçok inhibitör soğutma sistemlerinde kullanılmaktadır. Hem kapalı hem de açık sistemlerde farklı ölçümler

ve inhibitörler istenir (Pielth, 2008).

Son yıllarda çevrenin korozif etkisini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması geniş uygulama alanı bulmuştur. Özellikle radyatörlerde, soğutma sularında, betonlarda ve yüzey temizleme çözeltilerinde olduğu gibi kapalı sistemlerde inhibitör kullanımı en uygun yöntem haline gelmiştir. Birçok halde korozyona karşı dayanıklı fakat pahalı olan metal yerine, inhibitör kullanılarak daha ucuz bir yöntem kullanılmıştır.

İnhibitörler korozyon reaksiyonlarında negatif katalizör olarak etki gösterir. İnhibitörlerin korozyon hızını azaltıcı etkileri çeşitli şekillerde gerçekleşir. Bazı inhibitörler metal yüzeyinde ince bir film oluşturarak, metal ile çevresi arasındaki reaksiyon hızını yavaşlatırlar. Bazı halde ortamda bulunan korozyon yapıcı bileşenin, örneğin oksijenin inhibitör tarafından kimyasal olarak bağlanması ile korozyon önlenir (Yalçın ve ark., 2010).

Krom, mavi-beyaz ve parlak metal olup, çoğu atmosferde korozyona karşı dayanıklıdır. Bu nedenle, krom kaplama, nihai bir bitirme işlemi olarak yaygın olarak kullanılır. İki temel krom kaplama sınıfı vardır. Birincisi "dekoratif"; ince kaplamaların lekelenmemiş, dayanıklı bir yüzey kaplaması olarak işlev görmesi; ve ikincisi "endüstriyel veya sert" krom, korozyona, erozyona, düşük sürtünme katsayısına ve aşınmaya karşı direnç özelliklerine sahip olan kromun özelliklerinden yararlanmak için yapılan kaplamalardır. Kromun Cr (III) ve Cr (VI) formları bol miktarda bulunur ve yaygın olarak kullanılır. Bunların her ikisi de toksiktir, Cr (VI), Cr (III)'ten daha fazla değişime yol açan özelliğe sahip olduğu için çeşitli uluslararası çevre ajansları için öncelikli konu olmuştur.

Saf kromik asit çözeltilerinin elektrolizinin çoğu koşulda sadece hidrojen değişimi üretildiği uzun zamandır bilinmektedir. Gerçekte, katottaki hidrojen değişimi ve anottaki oksijen değişimi, herhangi bir iletken sıvı bir elektrik akımı geçirildiğinde elde edilebilen iki reaksiyondur.

Bir krom kaplama sistemindeki kimyasal reaksiyonlar bu kadar basit değildir. Oksijen ve hidrojen gelişiminin yanı sıra, pozitif yüklü krom kompleksi katot yüzeyinde krom metale indirgenir; bazı Cr (VI) iyonları da katot yüzeyinde kısmen Cr (III)'e indirgenir. Hoare'in önerdiği mekanizma sülfat ve diğer katalitik iyonların

Cr (VI)'yı Cr metaline indirgemede ikili bir rol oynadığını açıklamaktadır. İlk olarak, istenen kromik-dikromat kompleksinin oluşabilmesi için bir bloke etme maddesi görevi görür. İkincisi, krom-sülfat kompleksleri oluşmadan elde edilemeyen Cr (III)'nin Cr metaline indirgenmesini katalize eder. Hoare'in mekanizması kimyasal denklemler yoluyla, bu komplekslerin en iyi dağılımının 100:1 kromik asit/sülfat oranı kullanılarak elde edildiğini göstermektedir (Svenson, 2006).

İstenilen metalik krom oluşumunun yanı sıra, istenmeyen birçok yan reaksiyon meydana gelir. Bunlardan biri yukarıda belirtildiği gibi hidrojen gazının oluşması, bu gazın strese neden olabileceği ve daha sonra çatlamaya neden olabileceği şeklindedir. Büyük bir makro-çatlak yapısına sahip bir krom dolgu, altta yatan alt tabaka metalinin hızlı aşınmasını sağlar. Bununla birlikte, doğru koşullar altında, gerçekten mikroskobik bir çatlak yapısına (mikro-çatlama) sahip bir krom dolgu, her çatlak arayüzünde kurulan akım akışı desenleri nedeniyle, parçanın korozyon direncini artırabilir. İkinci bir reaksiyon Cr metaline indirgenemeyen Cr (III) oluşumunu içerir ve bu nedenle çözümlerde bir kirletici olarak kabul edilir. Herhangi bir krom kaplama banyosunda katot yüzeyinde kesintisiz formlar oluştururken, şans eseri, yeterli anot alanı ile anot yüzeyinde hızla Cr (VI)'ya oksitlenebilir. Cr (III) de çözümü akıma direncine katkıda bulunur.

Kromatlama, oksit filmi oluşturan veya oksit film kalınlığını arttıran ve kromat iyonları içeren oksidatif bir işlemdir. Cr (VI)'dan Cr (III)'e kısmi indirgeme meydana gelir (Eşitlik 2.9) (Pielth, 2008).



## 2.6. Mikro ve Nano Elektrotların Faydaları ve Kaplamasının Faydaları

Mikroelektrotların geleneksel elektrotlara kıyasla önemli avantajları vardır. Elektrodun minyatürleştirilmesiyle, kapasitans ve ohmik düşüş azaltılır. Bu, önceden yasaklanmış koşullar altında ölçüm yapılmasını sağlar. Elektrotlar kararlı durumda kullanıldığında bulunan yüksek akı, elektrokimyasal olguların incelenmesine yeni bir yaklaşım getirmektedir. Küçük boyutları, mekansal olarak heterojen kimyasal olayların araştırılmasını sağlar. Bu avantajlar elektrokimyasal inceleme için tamamen yeni alanlar açar (Kissinger, 1996).

Mikroelektrotların üstünlükleri;

- Düşük dielektrik sabitli çözücülerde kullanılmasını sağlayan çok küçük IR düşüşü göstermeleridir.
- Normal voltametrik elektrotlarla çalışırken gözlenebilme sınırını etkileyen yükleme akımlarının, elektrot boyutu küçülürken önemli ölçüde azalmasıdır.
- Elektrot boyutu azalırken elektroda veya elektrottan kütle aktarım hızının artması ve bunun sonucunda karıştırılmayan çözeltilerde klasik elektrottaki gibi milisaniye veya daha uzun bir süre yerine, bir mikrosaniyeden daha kısa sürede kararlı akımların oluşmasıdır. Böyle yüksek hızlı ölçümler, hızlı elektrokimyasal reaksiyonlarda ara ürünlerin incelenmesini sağlamaktadır (Skoog, 2004).

Normal boyutlu elektrotlar ile karşılaştırıldığında nano boyutlu elektrotların elektrokimyasal faydası, daha küçük RC (R; çözelti direnci, C; çift katmanlı kapasitans) sabiti, daha hızlı kütle taşıma hızı ve çözelti direncinin azaltılmış etkisi gibi birçok avantaja sahiptir (Lia, 2018). Çift katmanlı kapasitans, elektrot alanı küçüldüğünde azalır. Böyle küçük elektrotlarla elektrokimyasal ölçümler, nanosaniyelik zaman aralığında gerçekleştirilebilir ve böylece çok hızlı elektrokimyasal kinetiklerin ve kısa ömürlü ara türlerin saptanmasının doğrudan incelenmesi sağlanır (Zhang ve ark., 2012).

Elektrot boyutunun küçültülmesinin bir diğer önemli etkisi, açılal (üç boyutlu) difüzyonun, nano elektrot yüzeyine kütle taşınmasının baskın şekli olmasıdır. Küçük elektrotlardaki yüksek hızlı kütle transferi kinetik değişkenlerin kısa süreli tekniklerle ölçülmesi yerine kararlı durum deneyleriyle ölçülmesine olanak sağlar. Prensip olarak elektrot boyutunun mikrometreden nanometre boyutlarına düşmesiyle daha hızlı elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar incelenebilir. Elektron aktarım işlemleri, çok yüksek hızlı kütle transferinin olduğu şartlarda reaktantın elektrot yüzeyine kütle transferi ile sınırlandırılır (Arrigan, 2004).

Nano elektrotlar genel olarak 100 nm'den daha az bir boyuta sahip elektrotlar olarak tanımlanır. Çalışma elektrotunu küçültmenin en belirgin yararı, giderek daha küçük



alanlarda elektrokimyasal ölçümler alabilmektir. Çalışma elektrodunu nano ölçeğe doğru küçültmek, taramalı elektrokimyasal mikroskopisi (SECM) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) gibi tekniklerin kullanılmasına sebep olmuştur.

Nanoelektrotların kullanımı daha yüksek çözünürlük elde edilmesini sağlar. Görüntüleme işlemi için, incelenen yüzey boyunca ve yüzeye doğru hareket eden elektrot, görüntülenecek olan yüzeyin bütün noktalarıyla benzer boyuta sahip olmalıdır. Sonuç olarak nano boyuttaki yüzey birimlerinin görüntülenebilmesi için nano boyutlu bir elektroda (proba) ihtiyaç duyulur. Bu da nano biyoteknoloji ve moleküler biyoloji gibi alanlarda yeni gelişmelere öncülük yapabilir (Arrigan, 2004).

Analitik ölçme sistemleri, potansiyel olarak çözeltideki serbest aktarılan maddelerin daha kısa sürede yanıt vermesine yardımcı olan nanoelektrotların artırılmış kütle aktarımından yararlanabilirler. Başka bir analitik fayda, faraday akım/yükleme akım oranının yüksek olmasıdır. Bu durum difüzyon kontrollü faraday akımları için hızlandırılmış kütle aktarımından kaynaklanır.

Nanoelektrotların küçük boyutu, biyolojik ve nörokimyasal, mikro ortamları (yani, tek hücreli elektrokimya) araştırmak, hızlı heterojen elektron transfer reaksiyon hızlarını ölçmek için bir araç sağlar ve ara yüzey alanlarının ve çözücü yapısının moleküler taşınım üzerindeki etkisini araştırır (White, 2000).

Nanoelektrotların yukarıda bahsedilen fonksiyonlarının ortaya çıkarılmasında önemli zorluklar; üretimi, kullanımı ve güvenilir elektrokimyasal ölçümler yapmada kullanılacak olan cihazların hassasiyetidir. Bu tür cihaz problemleri, nanoelektrot dizileri veya gruplarının kullanımı ile önlenabilir. Bir dizi içinde yer alan farklı elektrotlar paralel şekilde kullanılabilir ve böylece nanoelektrotların faydalı özellikleri muhafaza edilirken sinyal de arttırılmış olur (Arrigan, 2004).

Kromat iyonu platin, bakır, alüminyum ve camsı karbon gibi çeşitli metal ve metal olmayan yüzeylerin korozyonunun önlenmesi amacıyla kullanılan bir kaplama malzemesidir. Anodik inhibitör olan kromat, metal ile birleşerek ince bir film oluşturur. Yapılan çalışmalarda bazı iletken yüzeylerin kromat iyonu ile kaplanarak yalıtkan hale getirildiği belirtilmektedir.

Clark ve McCreery (2002), bakır, platin ve camısı karbon elektrotlardaki oksijen indirgeme reaksiyonunu, elektrodun, NaCl çözeltisi içinde kromat iyonu Cr (VI)'ya maruz bırakılarak inhibisyonu açısından incelemiştir. Her üç elektrot malzemesinin, yeterince negatif potansiyellerde oksijen indirgeme reaksiyonu için bir toplu aktarım sınırlı akım sergilediklerini göstermişlerdir, ancak bu akım, Cr (VI) varlığında kuvvetli bir şekilde engellenmiştir.

Normal boyutta ticari camısı karbon elektrodun kaplanması için, NaCl içinde  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi kullanılmış ve camısı karbon (GC) yüzeyi üzerinde Cr (VI)'yı azaltmak ve Cr (III) filmi oluşturmak için hem dönüşümlü voltametri (CV) hem de sabit potansiyel kulometrisi (bulk elektroliz, BE) uygulanmıştır. Bu birleşmiş yüzeyin iletkenliği ferrosen elektrooksidasyonu ile saptanmıştır. Esas olarak, mikro elektrotta Cr (III) tek tabaka oluştururken yüzeyi üzerinde tutulan iğne deliklerinin kullanılması amaçlanmaktadır.

Öte yandan, krom kaplamalı camısı karbon (GC) elektrotta voltamogram açışal difüzyonun karakteristiği olan sigmoidal bir şekle sahiptir. Kararlı hal akımının büyüklüğü, tek bir mikro/nano ölçekli elektrot için akımından çok daha fazladır; aynı zamanda nanoelektrot topluluğu (NEE)'dan orta tarama hızında beklenen kararlı hal davranışını korumuştur. Bu sonuçlar, GC yüzeyinin kısmen elektron transferini engelleyen krom ile kaplandığını göstermiştir. Bu sonuçlar, kaplamadaki tüm iğne deliklerinin ayrı ayrı nano gözenek elektrot olarak davrandığını göstermiştir (Gökmeşe, 2016).

## 2.7. Mikro ve Nano Elektrotların Uygulamaları

Mikroelektrot özellikleri ve uygulamalarının yanı sıra elektrotanalitiğin geniş alanında değerlendirmelere konu olmuştur. Akış-kanal yöntemleri ve taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM) içeren uygulamaları ve kütle aktarımı konuları da bu kapsamdadır. Tekniklerin yaygın kullanılabilirliği prob arayüzey süreçleri için uygulandığında dinamik elektrokimyasal metotların kullanımı incelenmiştir. Bunun yanı sıra hidrodinamik modülasyon yöntemleri ve kütle aktarım konuları araştırılmıştır. Kütle aktarım modelleme konularının tartışılması ile elektrot reaksiyon kinetik ve mekanizmaların değerlendirilmesi için dönüşümlü voltametri,

hidrodinamik voltametri incelenmiştir. Burada mikroelektrotların benzersiz özelliklerinden istifade ederek destek elektrolit içermeyen ortamda, elektroanaliz için küçük hacim değişimleriyle yapılan uygulamalara odaklanılır (Zoski, 2007).

Mikroelektrotların kullanımı elektrokimya, nörofizyoloji ve taramalı prob mikroskopisinde (SPM) büyük önem taşır. Taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM) söz konusu olduğunda, probun karakteristik geometrik parametreleri; akımın büyüklüğünü ve probun genel duyarlılığını etkileyen, mikroelektrotta tespit edilen normal ve açılal kütle aktarımının boyutunu da etkiler. Dahası, SECM ölçümlerinin kolaylaştırmak için, sürekli kontrollü geometrideki mikroelektrotların üretim protokollerini geliştirmek çok önemlidir.

Genellikle, SECM'de en çok kullanılan mikroelektrotlar, 250 µm çaplı prob boyutuna sahip olan, bir cam tabakaya kaynaştırılmış 25 µm çaplı bir platinden oluşur. Platin ve cam çaplarının azaltılması, yüksek çözünürlüklü SECM görüntülerinin elde edilmesi için bir avantajdır (Mauzeroll, 2011).

Nanoölçekli elektrotlarda niceliksel ölçümler, enerji dönüşümü ve kimyasal algılamada kullanılan nanoyapılı materyallerin elektrokimyasal davranışları hakkında bilgi verir. Ayrıca, nanometre boyutlu elektrotlar, tek molekülle saptama için atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) ve taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM) için taranmış prob uçları olarak kullanılmıştır (White, 2000).

Nanoelektrotlar veya bunların dizilerine ait toplulukların uygulamaları üç bölümde incelenir. Bunlar fiziksel elektrokimya, görüntüleme bilimi ve analitiksel bilimdir.

### **2.7.1. Fiziksel elektrokimya**

Nanoelektrotların üretiminde, dayanıklı ve tekrarlanabilir metotların oluşturulması için, fiziksel elektrokimya önem taşır. Bunun sebebi, küçük elektrotların artan kütle aktarım oranlarına sahip olmasıdır. Bu yüzden nanoelektrotlar hızlı elektrot reaksiyonlarının kinetiklerini belirlemede kullanılabilir. Nanoelektrotlarla yapılan ilk çalışmalarda, difüzyon tabakası elektriksel çift tabaka kadar kalın veya daha ince olduğunda çözeltideki özellikler (viskozite, yoğunluk) değiştiği için elektrot

boyutunun bilinen difüzyon kurallarıyla ilgili olarak moleküler boyuta yaklaştığı gözlenmiştir. Nanoelektrotlarda, ölçülen kütle aktarımına karşı sınır akımının etkisi özellikle bazı çalışmalarda öne çıkmaktadır. Bu tür çalışmalarda platin ve karbon nanoelektrotlarda elektrolit varlığında ve yokluğunda, çift tabaka etkileri ve redoks türlerinin formal potansiyeline bağlı olarak sıfır nokta yük potansiyelleri araştırılmıştır (Arrigan, 2004).

### 2.7.2. Görüntüleme bilimi

Nano ölçekli bölgesel çözünürlük ile elektrokimyasal heterojenliği ortaya koyma kabiliyeti, kataliz, taşıma ve nörokimya gibi çok çeşitli kimyasal ve biyolojik uygulamalar için önemlidir. Güncel araştırmalar öncelikle Taramalı Elektrokimyasal Mikroskopu (SECM) gibi tarayıcı tabanlı görüntüleme tekniklerine odaklanmıştır. SECM, Bard'ın laboratuvarında 1989 yılında geliştirilen son derece kullanışlı bir elektrokimyasal tekniktir. SECM, son 20 yılda, temel elektrokimya, biyoanalitik kimya, katalizör taraması, korozyon araştırmaları ve moleküler nakliye gibi çok çeşitli araştırma alanlarında büyük bir popülerlik kazanmıştır (Zhang ve ark., 2012).

Bir mikro veya nano elektrot, numune yüzeyine yakın bir yerde konumlandığında, difüzyon katmanları üst üste bindirildiğinde, mikroskopik prob yüzey üzerinde taranırken, yerel elektrokimyasal aktivitelerin yüksek çözünürlüklü haritaları elde edilir. Taramalı Elektrokimyasal Mikroskopu (SECM), söz konusu numuneler hakkında gerçekten kimyasal bilgi veren ilk tarama sistemi tekniğidir (Schuhmann, 2016). Mikroelektrot probu, elektrokimyasal sinyali her bölgeye toplar ve substratla ilgili eşsiz lokalize elektrokimyasal bilgi ortaya çıkar. SECM'nin bölgesel çözünürlüğü büyük ölçüde elektrot probunun boyutuna bağlıdır ve SECM çalışmalarında son yıllarda bu tekniği kullanarak nano ölçekli mekansal çözünürlüğü elde etmek için önemli ilerleme kaydedilmiştir (Zhang ve ark., 2012).

SECM'nin en temel çalışma modunda, geri besleme modu, çözeltideki bir redoks medyatörü, kütle taşıma-sınırlı koşullar altında mikroskopik SECM ucu elektrotunda yükseltgenir veya indirgenir. Numune yüzeyi SECM ucunun difüzyon katmanına eriştiğinde uçta kaydedilen akım değişir. Elektrokimyasal olarak aktif olmayan bir numune için, mikro elektroda difüzyonel erişim engellenir (negatif geri bildirim

olarak anılır), elektrokimyasal olarak aktif bir numune SECM ucu ve numune arasında redoks medyatörünün geri dönüşümüne izin verir ki bu, iki difüzyon katmanı çakıştığında (pozitif geri bildirim) uç akımında bir artışa neden olur.

Hücre örnekleri, medyatör maddenin redoks dönüşümüne karşı tamamen inaktif olduğundan, elektrokimyasal uç akımı sadece hücre topoğrafyası tarafından belirlenir ve dolayısıyla sabit akım modu, bu özel durumda sabit ucu-numune mesafesi ile tarama için kullanılabilir. Elektrotları daha düşük nm boyutlu rejimde konumlandırmada zorluklara rağmen, Mirkin ve arkadaşları (2014) son zamanlarda, SECM'nin geribildirim modunda yarıçapın 3 nm'ye kadar olan nano elektrotları kullanarak bireysel katalitik olarak aktif altın nanopartiküllerinin görüntüsünü bildirmişlerdir.

SECM, mikro ya da nanometrik varlıklarda tüketim reaksiyon oranlarını veya maddelerin üretimini araştırmak için güçlü bir araçtır. En küçük nesnelere için, probun rolü ve numuneye müdahale edilmesi için kritik bir değerlendirme yapılmalıdır. Probu bozan etkiler, incelenen nesnelere göre prob boyutlarını küçültmek suretiyle asgari düzeye indirilebilir, böylece probdaki elektrokimyasal devir göz ardı edilebilir olur (Schuhmann, 2016).

### **2.7.3. Analitiksel bilim**

Biyolojik sistemlerde, hücre metabolizmasını, patojenik koşullara yol açan faktörleri ve nörotransmitterlerin salınması yoluyla hücreler arası iletişimi incelemek için mikro elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır. Bu teknikler, bireysel hücrelerden salınan metabolitleri ve haberci molekülleri tek hücreli seviyede hücre fonksiyonunu incelemek için algılamaktadır. Böylece çoğunlukla standart optik yöntemleri tamamlayıcı analitik bilgi elde edilir. Yaşam bilimleri için nano elektrotları kullanmak, canlı hücrelerde meydana gelen fizyolojik süreçleri derinlemesine anlamayı sağlar (Schuhmann, 2016).

Nanoelektrot türevlerinin analitik uygulaması mevcuttur. Wong ve Xu (1995) çalışmalarında ultramikroelektrot (1µm'lik) bir karbon elektrot kullanarak, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri ile dopamin için  $5,8 \times 10^{-7}$  M ve  $7,6 \times 10^{-8}$  M tayin sınırları elde edebilmişlerdir. Hrapoviv ve Luong (2003),

ultraküçük platin elektrotlar kullanarak sabitlenen glukoz oksidaz ile glukoz tayini için 20 µM tayin sınırı ve 2s cevap süresi elde etmişlerdir. Nanoelektrot yüzey alanlarının ölçülmesi üzerine çalışma yapılırken, Watkins ve arkadaşları (2003), maddelerin çok küçük miktarlarını belirlemek için oldukça küçük elektrotlarla bir çalışma yapmışlardır. Yaptıkları bu çalışmada nanoelektrot yüzeyinde adsorplanan redoks türlerinin zeptomol ( $10^{-21}$  mol) seviyesinde tayinini göstermişlerdir.

Önemli analitik uygulamalardan biri, tek molekül belirlemesi (SMD) üzerinedir. Bu konu, formal potansiyeller, difüzyon katsayıları ve kinetik parametreler gibi, izole edilmiş moleküllerin çeşitli esas özelliklerinin anlaşılmasına katkı sağlayacaktır. Bard ve arkadaşları (1996), aşındırılmış bir nanoelektrodu aşırı derecede küçük hacimli ince tabakalı bir hücre oluşturmak amacıyla kullanmışlardır. Aşındırılmış elektrodun çevresi iletken bir yüzeye temas ettirilmiştir. Bir veya daha fazla molekül, bu uç yüzeye doğru hareket ettirilerek bahsedilen küçük hacim içerisine tutturulmuştur (Arrigan, 2004).

Martin ve arkadaşları (1995), üretilen nanoelektrot topluluğunun (NEE) kullanılması ile bu elektrodun analitik kullanımını açıklamışlardır. 10 nm yarıçapında altın disk nanoelektrot topluluğu (NEE) kullanarak tayin edilen derişimi (1,6 nM), geleneksel mm'lik boyuttaki elektrotlar ile elde edilenden daha büyüktür (1,6 µM). Bu durum altın disk nanoelektrot topluluğunun (NEE) elektrotlarda yükleme akımının düşmesine ve difüzyon kontrollü faradayik akımın artmasına bağlıdır (Arrigan, 2004).

## 2.8. Mikro ve Nano Elektrot Üretimi ve Karakterizasyonu

Deneysel verilerin elektrokimyasal yorumuna katkı sağlamak için, nano elektrotların elektrot proseslerini ve kütle taşınmasını modelleyen tanımlanmış bir geometriye sahip olması gerekir. Elektrokimyasal bağlamda kullanılan ilk elektrotlar, Taramalı Tünelleme Mikroskopisi (STM) uçları gibi, alternatif akım potansiyel uygulayarak asitli çözeltide aşındırılmış ve sonra sadece elektrotun tepe noktasını ortaya çıkaracak şekilde çeşitli kaplama malzemeleri kullanılarak yalıtılan Pt/Ir çubuklardır. Bu yöntemlere göre üretilen elektrotların elektrokimyasal olarak aktif kısımları tipik olarak küre parçaları veya konilerdir. Mirkin ve ark. Taramalı Elektrokimyasal

Mikroskopi (SECM)'de kullanılan elektrotların davranışını tanımlamak için analitik ifadeler geliştirmişlerdir. Ancak, çoğu uygulama için disk geometrisi, sadece nanometrik elektrotu çok uçta meydana gelen elektrokimyasal proseslere en duyarlı hale getirmek için arzu edilir. Öte yandan, çok sivri şekli, yüksek duyarlılığı korurken bu elektrotları küçük hacimlere yerleştirmeyi sağlar (Schuhmann, 2016).

Nano elektrot üretimi üzerine yoğun araştırmalar, her boyutta elektrot geometrisinin üretimi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Yaygın üretim yöntemleri şunları içerir: lazer destekli mikropipet çekme, elektrokimyasal olarak bilenmiş metal tel veya karbon elyafının izolasyonu ve müteakip maruziyeti, ince-filmlerin düzlemsel veya silindirik alt tabakalara yerleştirilmesi, ardından nano bant ve nano halka elektrotları üretmek üzere metalin izolasyonu ve maruziyeti, ve nano-gözenekli elektrotları oluşturmak için nanodisk elektrotlarının elektrokimyasal olarak aşındırılması.

Bu yaklaşım, elektrot malzemesini bir yalıtkan içine sızdırmaz hale getirmek veya daha sonra, elektrotu ortaya çıkarmak için yalıtkan maddenin mekanik olarak parlatılmasını veya kimyasal olarak aşındırılmasını içerir. Bu tekniğin en büyük avantajı, tipik olarak ucuz olması ve küçük özel ekipman gerektirmesidir. Bununla birlikte, "kaynaşma ve parlatma/aşındırma" tekniği sorunsuz değildir, yani tekrarlanabilirlik eksikliği ve elektrot boyutları üzerinde nano ölçekli kontrol eksikliği söz konusudur. Parlatma ve mikro-pipet çekme gibi yöntemler bir miktar kontrol sağlıyor olsa da, nanometre ölçeğinde boyutları kontrol etme konusunda sınırlı yetenek bulunmaktadır. Bu boyutsal kontrol eksikliği, tekrarlanabilirlik eksikliği ile doğrudan ilişkilidir ve aynı nano elektrotları tutarlı bir şekilde üretmek zorlaşmaktadır. Elektrot ve yalıtkan arasında kötü bir sızdırmazlık sonucu oluşan "sızıntı" birçok nano elektrotu kullanılamaz hale getiren kalıcı bir sorundur (Zhang ve ark., 2012).

Elektrot geometrisini ve yüksek tekrarlanabilirliği iyi kontrol eden nano elektrotları üretmek için yaygın bir diğer yöntem, lazer yardımcı bir pipet çekici kullanarak nanopipetlerin dahil edilmiş bir metal tel ile birlikte çekilmesidir (Şekil 2.17a). Bu yol, mikroeletrotların ve bir mikrometrik kapiler tabanlı termo çiftin üretimine ilişkin önceki araştırmalara dayanmaktadır ve daha sonra nano elektrotları elde etmek için Mirkin'in grubu tarafından geliştirilmiştir. Çapı 10 ila 100 µm arasında

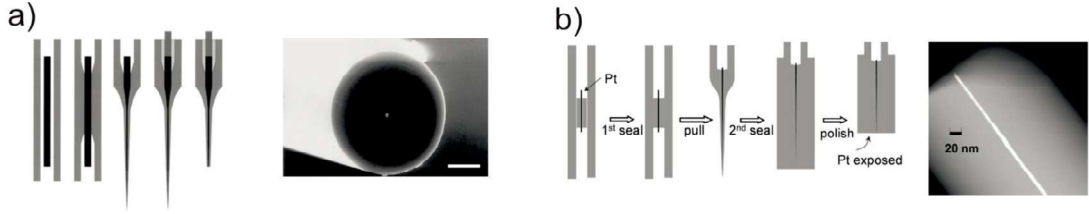
değişen metal tel, borosilikat veya kuvarz cam kapiler içine sokulur ve kılcalın iki ucuna vakum uygularken lazer çekici kullanılarak hafifçe ısıtılır. Bu cam kapilerin ortak merkezli olarak incelmesine ve dolayısıyla mikrometrik telin kılcal içine sıkıca sarılmasına neden olur. İkinci adımda daha fazla ısı uygulanır ve kılcal borunun iki ucu güçlü bir şekilde çekilirken, cam kılıfın ve metal telin boyutları, neredeyse aynı iki nano elektrot oluşturacak şekilde azaltılır. Bu yöntem Pt nano elektrotları üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak Au ve Ag teller için de geçerlidir. Aşırı miktarda camı, ya HF'de ya da elektrot parlatma esnasında kimyasal olarak aşındırma ile çıkardıktan sonra elektrotlar, eş düzlemlili ve eş merkezli bir cam yalıtıkanda eritilmiş iyi tanımlanmış metal diskler haline gelir. Aktif elektrotun yarıçapı, birkaç nanometre ile birkaç mikrometre arasında değişirken, yalıtkan da dahil olmak üzere genel çap, aktif bölgeden genellikle 5-20 kat daha büyüktür.

Zhang'ın grubu, 1 nm'ye kadar çok küçük elektrotlar elde etmek için bu yöntemin bir uzantısı kullanmıştır. Mekanik parlatma için yeterli mekanik kararlılığı sağlamak amacıyla, çekilen nano elektrot, ikinci bir kılcal içine sokulmuş ve elektrotun daha kalın bir izolasyon kılıfıyla çevreleneceği şekilde tekrar çekilmiştir (Şekil 2.17b). Elektrot üretiminden daha önemli olan, nano elektrotların hassas el ile işlenmesi ve parlatma ihtimalidir. Elektrot yüzeyinin uç geometrisi ve tanımlanmış hali üzerinde yüksek kontrol sağlayan parlatma protokolleri geliştirilmiştir. Elektronun şeklini dikkatli bir şekilde değiştirmek için çeşitli öğütme, parlatma kağıtları ve bezleri ile değiştirilmiş bilgisayar sabit diskleri kullanılır. Nano elektrodun kendi eksenini etrafında dönmesi, bir mikromanipülatörü kullanarak dönen parlatma tekerleğine yaklaşması elektrot ucundan materyalin aynı şekilde çıkarılmasını sağlar. Özellikle yüksek çözünürlüklü görüntüleme ve mikro ortamdaki ölçümler için sadece küçük elektrot boyutları ve aynı zamanda probun küçük toplam boyutları önemlidir (Schuhmann, 2016).

Ayrıntılı üretim teknikleri ve ayrıntılı parlatma prosedürlerini kullandıktan sonra bile, nano elektrotların taşıma, depolama ve elektrokimyasal deneyler sırasında yüzeyin boyut, şekil ve durumunu değiştirme olasılıkları yüksektir. Elektrotlara gereksiz temastan kaçınılmalıdır ve elektrotlarla temas halinde olan her ekipmanın ideal bir şekilde topraklanması gerekir. Bir diğer husus, hücre açık olduğunda



elektrota akım piki ileten bazı potansiyostatların kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Hızlı yükleme aynı zamanda önemli derecede elektrot bozulmasına neden olabilir.



**Şekil 2.17.** Nanoelektrotları üretmek için üretim yöntemleri.

a)Pt'nin lazerle destekli kaynaştırılması, ardından çekme ve parlatma ile üretilmesi, iğne tipi nanoelektrotları (skala çizgisi 5μm) verir. b) İlave bir kılcal ve parlatma ile takviye, 3 nm büyüklüğünde bir Pt elektrodunu verir. Kuvars içinde karbon gazı pirolizi ile üretilen nanopipetler yüksek görüntü oranı bifonksiyonel nanoprobolar verir

Nano elektrotlarda ayrıca elektrot kirlenmesi ve kirleticilerin havadan emilmesi, elektrot yüzeyinin özelliklerini hızla bozmaktadır. Mirkin'in grubu mekanik parlatma ile elektrot geometrisini değiştirmeden metal nano elektrotların durumunu korumak için hava plazma temizleme faydasını göstermiştir. Yüksek çözünürlüklü SECM görüntüleri için, örnek yüzeyine göre elektrotların son derece kesin bir konumlandırılması büyük önem taşımaktadır (Schuhmann, 2016).

Üretim yönteminden bağımsız olarak, tüm nano elektrotlardaki sorun, uygun elektrokimyasal karakterizasyondur. Her üç faktörün de kütle aktarımını etkilediği gibi elektrodun büyüklüğü bilinmekle kalmaz, aynı zamanda hem elektrotun hem de çevresel yalıtkanın geometrisi bilinmelidir. Sınırlandırıcı akım ölçümleri, bir nano elektrodun boyutunu tahmin etmek için yaygın olarak kullanılır. Bununla birlikte, hem elektrot geometrisi hem de çevredeki yalıtkan geometrisi hakkında bir varsayım gerektirir. Bir disk elektrodu için,

$$I_{ss} = 4nFDC*r \quad (2.10)$$

Burada  $I_{ss}$  difüzyon-sınırlı kararlı-hal akımı,  $n$  aktarılan elektronların sayısı,  $F$

faraday sabiti,  $D$  ve  $C^*$ , redoks türlerinin difüzyon katsayısı ve yığın derişimidir ve  $r$  elektrodun yarıçapıdır. Eşitlik 2.10'da verilen denklem, açıkta kalan elektrot yüzeyinin mükemmel bir daire olduğunu ve çevresindeki yalıtkan ile aynı düzlemde olduğunu varsaymaktadır.

SECM, elektrokimyasal karakterizasyon sorununa hitap etmek için geliştirilmiş olmasına rağmen, kaynaşma ve parlatma/aşındırma tekniğinin bir başka sorunu olan, seri bir üretim yöntemi durumunu da vurgulamaktadır. Her seferinde yalnızca tek bir elektrot (veya elektrot dizisi) üretildiğinden ve üretim yöntemi tekrarlanabilir olmadığından, her elektrot tam ve doğru elektrokimyasal karakterizasyon için bireysel mikroskopik görüntülemeyi gerektirir. Eşzamanlı olarak birkaç aynı nano elektrodun yapılabileceği bir yöntem, tekrarlanabilirlik ve görüntüleme harcanan zamanın en aza indirilmesi açısından yararlı olacaktır. Aynı elektrotları varsayarsak, bir elektrot görüntüleme, tüm elektrot serilerini görüntüleme ile aynı olur (Zhang ve ark., 2012).

Böylece paralel çalışılan nanoelektrotların bir araya getirilmesindeki gelişim üzerine ilgi fazla olmuştur. Eğer bu elektrot topluluğu elektrotlar arası mesafe ile kontrol edilerek sıralı bir şekilde düzenlenirse, bunlar dizi olarak bilinir. Eğer bu elektrot toplulukları kontrol edilmeden ve düzen sağlanmadan dizilirse bunlar grup olarak adlandırılır (Arrigan, 2004).

## 2.9. Mikro ve Nano Platin Elektrotların Kaynak Araştırması

White ve arkadaşları (2000), nanometre boyutlarına ( $2 \text{ nm} < r_{\text{app}} < 1000 \text{ nm}$ ) sahip elektrotların yapımını ve elektrokimyasal karakterizasyonlarını araştırmışlardır. Elektrotlar, elektroforetik boya ile aşındırılmış Pt teli izole edilerek hazırlanır. Boya, fazlaca baz içeren poli(akrilik asit) (PAAH) 'dan oluşur ve suda çözünür bir tür (PAA<sup>-</sup>) oluşturur. Bu elektrotların voltametrik davranışı dokuz farklı redoks sistemi kullanılarak değerlendirilmiş; iyi tanımlanmış ve istikrarlı difüzyona sınırlı yanıtlar iki vakanın tamamında elde edilmiştir. Ayrıca bu elektrotların davranışları, nanometre boyuttaki moleküler taşınım üzerindeki difüzyon ve göçün etkisini belirlemek için aşırı destek elektrolit varlığında ve yokluğunda sulu ferrosenilmetil triimetilamonyum ( $\text{FcTMA}^+$ ) çözeltilerinde araştırılmıştır.

White ve arkadaşları (2004), kesik koni şeklindeki nano gözenekli elektrotların üretimlerini ve elektrokimyasal karakterizasyonlarını çalışmışlardır. Bir nano-gözenekli elektrot, konik bir gözenegin dibine gömülmüş bir Pt disk elektrotu olup, gözenekli nanometre boyutları olan dairesel deliklerden oluşur. 39 ve 74 nm uç yarıçaplı nano gözenek elektrotların elektrokimyasal özellikleri verilmiştir. Nano gözenek elektrodunun hem kararlı hal hem de geçici voltametrik davranışı bildirilmiştir ve sonlu eleman simülasyonları kullanılarak elde edilen tahminlerle karşılaştırılmıştır.

Etienne ve arkadaşları (2006), elektrodu parlatma düzeneğine dik olmayan bir açı ile tutarak izolasyon cam kılıfının boyutunu azaltmak için konik parlatma işlemi yapmış ve sistematik olarak Kesme Kuvveti Taramalı Elektrokimyasal Mikroskopi (SF-SECM) görüntülerinin topografik çözünürlüğü üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bununla birlikte elektrotların çekilmesi sırasında Pt telin hafif yanlış hizalanması nedeniyle, aktif Pt diski cam koninin dönme simetrisinin merkezinden uzak kalmıştır. Bu nedenle çok sivri nanoelektrot problemlerinin elde edilebilmesi için parlatma esnasında elektrot diskini dönme merkezinde tam olarak konumlandırarak değişik rotasyonu önlemeye izin veren bir cihaz geliştirmişlerdir.

Mirkin'in grubu (2009), SECM kullanarak nanometre ölçekli uzaysal çözünürlüğü elde etmek için nano elektrot ve nanopipet problemlerini kullanarak üstün araştırma yapmışlardır. Yakın tarihli bir araştırmada, Mirkin'in grubu hem düzenli SECM hem de cam nanopipetleri ile nano ölçekli uzaysal çözünürlük göstermiştir. 100 nm düzeyinde keskin nano elektrot problemleri ile onlarca nanometrelik yan çözünürlük elde etmişlerdir. Görüntüledikleri en küçük özellik boyutu yaklaşık 200 nm olmasına rağmen uygun nano elektrot problemleri ile 10 nm düzeyinde yüksek çözünürlüğün elde edilebileceğini belirtmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2009), Pt nanoelektrotların 1 ila 3 nm yarıçap aralığında hazırlanmasını ve karakterizasyonu bildirmişlerdir. Bir Pt mikro tel bir çift katmanlı kuartz kapiler içine sızdırmaz şekilde kaynaştırılır ve lazer destekli çekme işlemi kullanılarak silika uç içinde ultra keskin kaynaşmış Pt nano tel çekilir. Ultra keskin ucu daha sonra platini açığa çıkarmak amacıyla elle parlatmak için bir cam tüp parçasına kapatılır. Nanoelektrotları karakterize etmek için iletim elektron

mikroskobu ve kararlı durum voltametri kullanmışlardır. Sonuçlar, Pt nanoelektrotun minimum boyutunun Pt mikro telin büyüklüğü ve çekme işleminde kullanılan parametreler tarafından belirlendiğini göstermektedir.

Mauzeroll ve arkadaşları (2011), çapı 50 nm ila 1 µm arasında değişen karakteristik boyutlara sahip Pt disk şekilli mikroelektrotların üretilmesi için tekrarlanabilir bir prosedürün geliştirilmesi, bir lazer çekme tekniği kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Mikroelektrotların hazırlanması, bir pipet çekilmesi kullanılarak bir kuartz tüpünün içine bir platin telin sızdırmaz hale getirilmesini, kompozit materyalin (platin/kuartz düzeneği) inceltmesini ve iki mikroelektrot elde etmek için lazerin çekilmesini içerir. Elde edilen mikroelektrotlar, akım yönü kantitatif taramalı elektrokimyasal çalışmaları ve görüntüleme için önemli olan tekrarlanabilir iyi kontrollü geometriyi gösterir. Mikroelektrotun mekanik parlatılması gereklidir ve nanometre boyutundaki elektrotların üretiminde kritik adım olarak kalır. Üretimi takiben mikroelektrotlar elektron mikroskobu, taramalı elektrokimyasal mikroskopi ve dönüşümlü voltametri ile karakterize edilir.

Robert ve arkadaşları (2012), ileri nanoelektrot dizilerinin üretilmesi ve elektrokimyasal karakterizasyonu sunmaktadır. Bu nanoelektrot dizileri, platine yol açan ve kristalin zirkonyumdan yapılmış bir inorganik matris ile korunan yarıçapı 8 nm'lik nano gözeneklerden oluşur. Bu nanoelektrot dizileri yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip bir seramik destek sağlar. Bu cihazlar nanoelektrotların boyut, şekil ve aralıklarının kontrolü ile iyi karakterize edilmiş bir yapı sunmakta, bu da nanometre aralığında kütle taşınımı ve yük aktarma özelliklerinin derinlemesine incelenmesine olanak sağlamaktadır. Açısal difüzyon, deneysel tarama hızı, Amatore ve arkadaşları tarafından önerilen modelden tahmin edilen teorik tarama oranından daha üstündür. Elektrokimyasal analiz ve nano ölçekli yapısal karakterizasyonlar arasındaki bağlanma, mikroelektrot dizileri için tanımlanan teorinin, iyi tanımlanmış metal-seramik nanokompozit nanoelektrotlar için doğrudan aktarılabileceğini başarıyla ortaya koymaktadır.

Amemiya ve ekibi (2012), 20 nm'den küçük boyutlara sahip bir pipet probu kullanarak SECM görüntüleme nano boyutta uzaysal çözünürlüğü elde etmişlerdir. Bu çalışmada SECM'yi nano gözenekli bir Si membran içerisindeki moleküler

taşınmayı araştırmak için kullanmışlardır. Nanopipetin oldukça küçük olması membrandaki tek nano gözeneklerin görüntülenmesi için 30 nm derecesinde son derece yüksek uzaysal çözünürlük elde edilmesini sağlamıştır. Amemiya ve ekibi, bu heyecan verici sonuca dayanarak hücre sel membranlardaki biyolojik nano gözenekleri görüntüleme de aynı tekniği kullanabileceklerini tahmin etmişlerdir.

Mirkin ve grubu (2012), Pt nano elektrotları hücre zarı içerisine nüfuz etmek için kullanmış ve oksidatif patlamaları hücre içi olarak tespit etmişlerdir. Nano elektrotlarda, konik elektrot geometrileri (daha yüksek yüzey alanı ancak yine de küçük boyutlu olan) yüksek görüntü oranı nedeniyle tercih edilir.

Lazenby ve arkadaşları (2013), SECM ile nanoölçekli elektrotların görüntülenmesi önemli bir metodolojinin parçası olduğunu belirtmişlerdir. Lazer-çekmeli kaynaştırma metodu ile hazırlanan disk şeklindeki Pt nanoelektrotlar kullanılarak kesikli temasın genişlemesi ile SECM bağlantısını araştırmışlardır. Pt tel bir iyon demeti öğütme işlemine maruz bırakılarak elektrodun uç kısmı kesilmiş ve iyi tanımlanan bir cam kılıf elde edilmiştir. Bu cam kılıfın boyutunu azaltmak için elektrot ucu yeniden şekillendirilmiştir. Az girintili olarak üretilen bu nanoelektrotlar ucun aktif kısmını korumak amacıyla kullanılan nanoölçekli kesikli temas IC-SECM için uygun bulunmuştur. Sınırlı element metot simülasyonlarının bir bileşikli, kararlı hal voltametri ve kritik boyutların ölçümü için taramalı elektron mikroskobu ile birlikte girintili Pt derinliğini hesaplamak için kullanılmıştır.

Magnuszewska ve Krogulec (2013), elektrokimyasal tespiti kullanarak akış enjeksiyonu analizi (FIA) ve kılcal elektroforez (CE) ile quercetin ve rutin belirlenmesini açıklamışlardır. Bu flavonoidler, normal (ısıtılmamış) ve dönüşümlü voltametri kullanılarak sıcak platin mikroelektrotlarında belirlenmiştir. Quercetin veya rutin platin elektroduna ulaştığında, platinyum oksit oluşumu bölgesinde akımın değişimi gözlenir. Bu bölgedeki mevcut değişikliklerin entegrasyonu, pikler şeklinde analitik sinyaller oluşturur. Mikroelektroda bitişik küçük bir bölgede yaklaşık 76°C'ye kadar sıcaklık artışı, FIA koşullarında analitik sinyalin 6 katından fazla artmasına neden olur.

Tseng ve arkadaşları (2015), bir kitosan elektro biriktirilmiş platin (Pt) tel

mikroelektrot kullanılarak estradiyolün saptanması için hassas ve kompakt dolaylı bir sandviç tipi elektrokimyasal ELISA'nın üretilmesi için basit ve ucuz bir yöntem önermişlerdir. Bu deneyde, keçide üretilen anti-17 $\beta$  estradiol antikoru, kitosan kaplı Pt telli mikroelektrot üzerinde hareketsiz tutulan yakalama antikoru olarak ve farede üretilen anti-17 $\beta$  estradiol antikoru, tespit antikoru olarak kullanılmıştır. İkincil antikor olarak alkali fosfataz (AP) ile konjuge edilmiş keçi anti-fare IgG'si (immünoglobulin G) kullanılmıştır. ELISA elektrotlarının yüzeyindeki elektron transfer direnci üzerine önceden kaplanmış tabakaların (kitosan, yakalama antikoru ve bloklama reaktifi BSA) etkisi araştırılmış ve elektrokimyasal empedans spektrumu (EIS) ile analiz edilmiştir.

Lopez ve arkadaşları (2016), Taramalı Elektrokimyasal Mikroskopu (SECM) için nanoelektrot uçlarının test edilmesi, yoğun olarak bir alt tabakaya çarpma nedeniyle zamansız elektrot kırılmasıyla sonuçlanan yavaş ve ağır bir görevdir. Hızlı ve daha uygun bir karakterizasyon ve konumlandırma protokolü için nano ve mikro elektrotların yaklaşım eğrilerini SECM kullanarak yumuşak yüzeyler için değerlendirmişlerdir. Su altı bir argon balonu veya ince bir polidimetilsiloksan (PDMS) katmanından oluşan yumuşak yüzeyler kullanılmıştır. Bir sürfaktanın varlığında yaklaşımın Ar baloncukları ile eğilmesi, mikroelektrot uçlarının karakterizasyonu için umut vericiyken, nanoelektrotlarla performansları yetersiz olmuştur. Buna karşılık, PDMS filmlerine yaklaşma eğrileri, kırılma riski olmaksızın nanoelektrotların 5  $\mu\text{m/s}$ 'ye kadar hızlarda 30 nm yarıçap kadar hızlı konumlandırılmasını sağlamıştır.

Lia ve arkadaşları (2018), 3 ila 300 nm arasında değişen epoksi sızdırmaz tek platin nanoelektrotlar (SPNE), lazer destekli çekme yöntemi ile üreterek optik mikroskopi, iletim elektron mikroskobu (TEM) ve elektrokimyasal yöntemler ile karakterize etmişlerdir. Hazırlanan SPNE'ler metanol oksidasyon reaksiyonunu (MOR) araştırmak için kullanılmış ve sonuçlar SPNE'lerin MOR'a karşı elektrokatalitik aktivitesinin elektrotun yarıçapına bağlı olduğunu göstermiştir. Test edilen elektrot yarıçapı aralığında (3–280 nm), SPNE'nin yarıçapı çok küçük veya çok büyükse, elektrokatalitik aktivitesi azalmış, yarıçap yaklaşık 4,2 nm olduğunda optimal elektrokatalitik verim gözlenmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Mikro ve Nano Boyutlu Platin Elektrot Üretimi İçin Kullanılan Cihazlar

Mikro ve nano boyutlu platin elektrotlar, Sutter P-2000 Lazer-Esaslı Mikropipet Çekme cihazı kullanılarak borosilikat kapilerlerin (1 mm O.D, 0,58 mm I.D) içine 0,050 mm (GoodFellow) çapında platin tel yerleştirilerek üretilmiştir. Üretilen platin elektrotlar BV-10 mikropipet parlatma cihazında parlatılmıştır. Elektrotların mikroskop görüntüleri elde edilmiştir.

##### 3.1.1. P-2000 lazer-esaslı mikropipet çekme cihazı

P-2000 mikropipet çekiciler, mikropipetlerin, optik fiber problemlerin ve nanosprey uçların teknolojisinde önemli ilerlemeleri temsil etmektedir. P-2000, çoğu geleneksel camlar ile çalışmak için uygun olsa da, birincil avantajı, kuartz cam ile çalışma kabiliyetidir. Aynı zamanda borosilikat cam ve alümina silikat çekme kapasitesine sahiptir (Resim3.1). P-2000 CO<sub>2</sub> lazer-esaslı bir ısı kaynağı bulunan mikropipet çekicidir. CO<sub>2</sub> lazer ısı kaynağının seçilmesinin sebebi:

- Lazerin nominal emisyon dalga boyu camın içindeki SiO<sub>2</sub> kafesinin rezonans frekansına yaklaşır. Böylece uygun lazer gücü verildiğinde üretilmiş kuvars ve diğer geleneksel camlar eritilebilir.
- Lazer ısısı temizdir ve geleneksel ısıtma filamentleri gibi pipet üzerine metal kalıntı bırakmaz.
- Lazer ısı anında filament ısısı bırakarak, kapatılabilir.
- Kullanıcı, cama verilen ısı miktarını ve dağılımını programlayabilir (Sutter, 2012).

##### 3.1.2. BV-10 mikropipet parlatma cihazı

Zarif ve kullanımı kolay BV-10 mikropipet parlatma cihazı, mikropipet uçlarının 0,1 ve 100 µm arasında hassas bir şekilde kesilmesini sağlar. Benzersiz aşındırıcı plaka sürme sistemi, parlatma sürecinin daha iyi kontrolü için serbest titreşim yapar.



**Resim 3.1.** P-2000 lazer-esaslı mikropipet çekme cihazı

Hücre içi kayıt elektrotları parlatmadan yararlanabilirler:

- Elektrot üzerinde keskin noktanın oluşturulmasıyla uç çapındaki bir azalma,
- Lümenin daha büyük kesit alanı nedeniyle elektrodun indirgenmiş bir elektriksel direnci.

Bu sistem, çok küçük veya zor hücrelere nüfuz etmeyi ve tutmayı büyük ölçüde kolaylaştırır. Parlatma sistemi, ağır bir taban plakası üzerine monte edilmiş yarım dalgaya (250 nm) optik olarak düz, sabit bir temelden oluşur. Aynı zamanda yarım dalgaya kadar düz olan bir aşındırıcı kaplanmış cam bileme plaka için bir yatak görevi yapar. Düz aşındırıcı plaka, titreşimsiz bir düz öğütme yüzeyi sağlamak için manyetik alanlarla düşük titreşimli, yavaş hızlı bir motora bağlanır. Aşındırıcı plakalar, tutarlı bir aşındırıcı kaplama sağlayan özel bir işlemle üretilir. A2-eksenli mikromanipülatör pipeti eğimli olarak tutar ve aşındırıcı yüzey üzerinde kontrollü ilerlemeye izin verir. Eğim açısı ve ilerleme hızı ayarlanabilir. Bir kaz boynuna sahip olan LED lamba aşındırıcı plaka ve pipetin keskin bir şekilde aydınlatılmasını sağlayarak parlatma işlemini artırır. Parlatma işleminde, 80X stereo mikroskop ve bir elektrot empedans metrenin izlenmesi için kullanılabilir. Tüm mikropipet uygulamaları için, döner monteli mikroskop, pipet ilerleme kontrolünü aşındırıcı plaka üzerinde artırır ve eğim işleminin görülmesini sağlar (Resim 3.2). Mikroelektrot uygulamaları için empedans metre, eğim işlemi sırasında uç direncini



izlemek için kullanılır (Sutter, 2010).

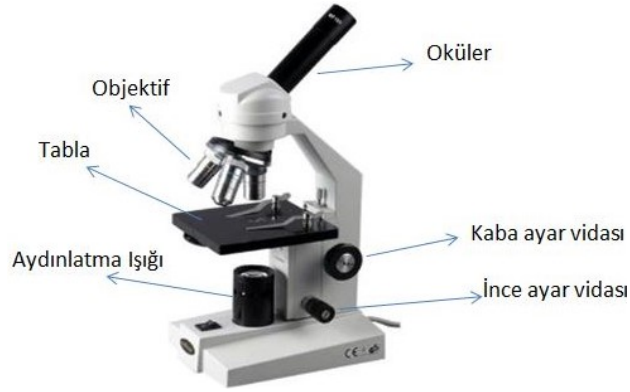


**Resim 3.2.** BV-10 mikropipet parlatma cihazı

### 3.1.3. Mikroskop

Mikroskop, mikroorganizmaların (bakteri, virüs, mantar, protozoa ve benzeri) ve dokuları oluşturan hücrelerin büyüklüklerinin belirlenmesini sağlar. Normal bir insan gözü birbirine 0,1 mm'den daha yakın olan iki noktayı ayırt edemez. Hücreler 0.1 mm'den çok daha küçük olduğu için çıplak gözle görülemez, ancak mikroskopla incelenebilir. Mikroskop, çıplak gözle görülemeyecek kadar küçük cisimlerin mercekler yardımıyla büyütülerek incelenmesini sağlayan bir alettir. Bu nedenle biyologların hücre ile ilgili çalışmalarında kullandıkları en önemli alettir. Biyolojik bir terim olan mikroskop; Yunanca mikro (küçük) ve skop (bakıcı, gözleyici) kelimelerinden meydana gelmiştir. Mikroskoplar özelliklerine göre büyük farklılık gösterir. Günümüzde laboratuvarlarda yaygın olarak ışık mikroskobu ve floresan mikroskobu kullanılmaktadır.

Mikroskop gövde, ayak ve hareketli tüpten oluşmaktadır. Gövde kısmında ayna ve diyafram bulunur. Tüpün ışık üst kısmında oküler yer alır, alt kısmında ise objektifler bulunur. Diyafram açılarak ilk önce ayna vasıtasıyla ışık ayarlaması yapılır. İlk olarak küçük numaralı objektifle genel bir görünüm sağlamak için kaba ayar vidasıyla sonra, ince ayar vidasıyla görüntü netleştirilir. Daha sonra büyük numaralı objektiflerle istenen özel görünüm elde edilmeye çalışılır (Anonim, 2012c).



**Resim 3.3.** Mikroskop

### 3.2. Elektrokimyasal Ölçme Sistemi

Elektrokimyasal çalışmalar, CH Instruments (Model 660C Electrochemical Analyzer) cihazında platin mikroelettrot ve nanoelettrot yüzeylerinde, dönüşümlü voltametri (CV) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, çalışma elektrodu ticari olarak temin edilen (CHI102, 2mm Pt), ve üretilen platin mikro ve nano elektrotlar, susuz ortam referans elektrodu olarak Ag tel, karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Sulu ortam referans elektrodu olarak da Ag/AgCl (1M KCl içinde hazırlanmıştır) kullanılmıştır.

Elektrotları küçük partiküllerden temizlemek için Wise Clean sonike cihazı kullanılmıştır.

### 3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

Ferrosen, asetonitril (Merck % 99,9) ortamında hazırlanmıştır. Tetrabütülamonyumtetrafloroborat (TBATFB, Aldrich % 99,9) destek elektrolit olarak kullanılmıştır ve 0,05 M TBATFB çözeltisinin hazırlanması asetonitril içerisinde gerçekleştirilmiştir.

$K_2Cr_2O_7$  (Merck) kaplama çözeltisi olarak 0,1 M NaCl (Merck) çözeltisi içinde farklı derişimlerde (5, 10, 15, 20 mM) hazırlanmıştır. 0,1 M NaCl saf su içerisinde hazırlanmıştır. Kullanılan saf su, TKA Zenner Power-Water Purification System

cihazı ile elde edilmiştir.

### **3.4. Spektroskopik Cihazlar**

#### **3.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobunda, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Raster, bir katot-ışınları tüpü veya bir televizyondaki tarama düzeni ilkesine benzer bir tarama şeklidir. Bir elektron demetiyle yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, demet başlangıç pozisyonuna döner ve aşağı doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem söz konusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönü) bir sinyal alınır. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve elektron mikroprob analizinde kullanılan X ışını emisyonudur. Elde edilen sinyaller görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayar sisteminde toplanır.

### **3.5. Yöntem**

Bu çalışmada ilk işlem, ticari olarak temin edilen Pt (2 mm) çalışma elektrotu optimize aşamaları için kullanılmıştır. Daha sonra çalışmalarda kullanılacak olan voltametrik yöntem optimize edilmiştir.

Pt çalışma elektroduna parlatma işlemi ilk olarak P2500 zımpara kağıdı ile ve daha sonra sırasıyla 1, 0,3, 0,05 mikron boyutundaki (MicroPolish Poewder, CH Instruments, Inc.) alümina tozları bulamaç haline getirilerek yapılmıştır. Mikroskopta uç görüntüsü incelenerek parlatma işleminin düzgün olup olmadığına bakılmıştır. Parlatma düzgün değil ise işlem tekrar edilmiştir. Elektrot sonike edilerek küçük partiküllerden temizlenmiştir.

Parlatılarak hazır hale getirilen çalışma elektrodu, medyatör olarak kullanılan Ferrosen (1mM Ferrosen, 0,05 M TBATBF içinde) içinde voltametrik tayini yapılmıştır. Ferrosenden her kullanımdan önce azot gazı geçirilmiştir. Dikromat

( $K_2Cr_2O_7$ ) çözeltisi belli bir derişimde hazırlanarak ve belli bir yöntemde çalışma elektroduna kaplama yapılarak tarama hızı optimize edilmiştir.

Bu aşamadan sonra kaplama uygulaması için doğrusal taramalı voltametri (LSV) ve dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinin seçimine geçilmiştir. Optimize edilen tarama hızında, belli bir tarama sayısı ve kaplama çözeltisi derişimi kullanılarak iki teknikle de kaplama ve Ferrosen içinde voltametrik tayinleri yapılmıştır. Bu çalışmanın sonunda CV yöntemi tercih edilmiştir.

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile kaplama çözeltisi derişimi (5, 10, 15, 20 mM  $K_2Cr_2O_7$ , 0,1 M NaCl içinde) optimize işlemi yapılmıştır. Çözelti derişimi belirlendikten sonra CV ile tarama sayısı optimize edilmiştir.

Optimizasyon işlemlerinden sonra platin mikroelettrot üretimine geçilmiştir. 0,05 mm çapında ticari olarak temin edilen platin tel 0,58 mm iç çapa sahip borosilikat cam boru içerisine yerleştirilmiştir. Lazer-esaslı çekme cihazına ortalanarak yerleştirilmiştir.

İnceltme işlemi için, Sıcaklık (Heat): 450, Filament (Filament): 4, Hız (Velocity): 15, Gecikme (Delay): 120, Çekme (Pull): 0 parametreleri kullanılmıştır. Tam ortasından inceltilerek içerisindeki tel ile arasındaki boşluk azaltılmıştır. Mikroskop ile kontrol edilerek inceltilmiş alanın bileşimi doğrulanarak ve kayma veya benzeri bir düzensizlik görülürse, iç kısımda bulunan platin tel mekanik olarak hareket ettirilerek tam orta kısımda konumlandırılmıştır.

Kaynaştırma işlemi için inceltilmiş ve içindeki ortalanmış platin tel bulunan borosilikat cam, lazer-esaslı çekme cihazına yerleştirilmiştir. Sıcaklık (Heat): 400, Filament (Filament): 4, Hız (Velocity): 15, Gecikme (Delay): 120, Çekme (Pull): 0 parametreleri kullanılmıştır. Bu aşamada 4 saniye lazer ışını verilerek, 1 dakika beklenmiştir. Sonra 10 saniyelik lazer ışını verilerek kaynaştırma işlemi tamamlanmıştır. Kaynaştırma işleminden sonra borosilikat cam tekrar mikroskop altında kontrol edilmiş ve kaynaşmanın tamamlandığı gözlenmiştir. Kaynaşma esnasında hava kabarcıkları olmamasına dikkat edilmiştir.

Kesme işlemi için kaynaştırılmış borosilikat cam tekrar lazer-esaslı çekme cihazına

ortalananarak yerleştirilmiştir. Sıcaklık (Heat): 750, Filament (Filament): 0, Hız (Velocity): 18, Gecikme (Delay): 150, Çekme (Pull): 0 parametreleri kullanılarak 6-7 saniye lazer verilmiştir ve iki adet mikroelektrot elde edilmiştir.

Üretilen mikroelektrotlara parlatma işlemi uygulanmıştır. Önce kaba temizleme için sırasıyla P600, P800, P1200, P2500 zımpara kağıtları kullanılmıştır. Sonra ince parlatma için 0,05 mikron alümina parlatma kağıdı Sutter BV-10 cihazına yerleştirilip ve mikroelektrot 90° açı ile parlatma cihazında tutturularak işlem 15-20 dakika yapılmıştır. Bu işlemden sonra mikroskop ile uç görüntüsü parlaklığı incelenmiştir. Parlatmanın düzgün olduğuna karar verdikten sonra platin mikroelektrotların yüzey özellikleri ve yaklaşık yarıçap büyüklükleri voltametrik olarak incelenmiştir. Ferrosen içinde alınan platin elektroda ait akımlar yarıçap hesaplamalarında ( $i_{ss}=4nFDCr$ ) kullanılmıştır. Bu eşitlikte  $i$  kararlı durum akımı (A),  $n$  aktarılan elektronun mol sayısı (mol  $e^-$ ),  $F$  faraday sabiti (96487 C/mol. $e^-$ ),  $D$  difüzyon katsayısı (ferrosenin asetonitril içindeki değeri  $2,64 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s),  $C$  derişim (ferrosen için  $1,00 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup>) ve  $r$  (cm) yarıçap değerini göstermektedir. Ayrıca mikroskop ile alınan görüntüden de yarıçap ölçümü yapılmıştır.

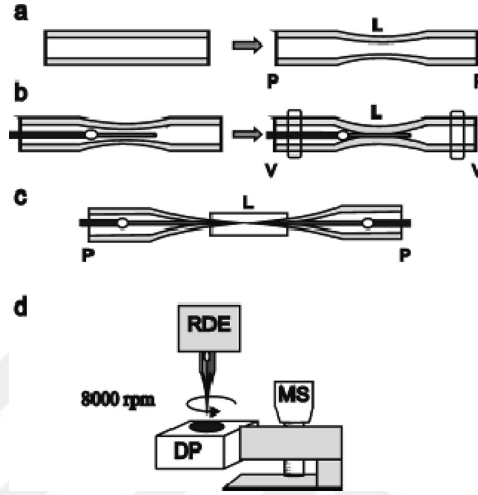
Mikroelektrotlara son işlem olarak optimize edilen çözelti derişimi kullanılarak dikromat kaplaması yapılmıştır. Kaplamadan sonra ferrosen içinde voltametrik tayin yapılarak akım ölçülmüştür. Kaplama öncesi ve kaplama sonrası akım ölçümleri karşılaştırılmıştır.

Nanoelektrot üretiminde ise mikroelektrotta olduğu gibi borosilikat cam boru içerisine 50 µm lik platin tel yerleştirilmiştir. Lazer-esaslı çekme cihazına ortalananarak yerleştirilmiştir.

Nanoelektrot üretiminde inceltme ve kaynaştırma işlemi mikroelektrotta uygulandığı gibidir. Kesme işlemi yerine çekme işlemi uygulanmıştır.

Çekme işlemi, tam olarak kaynaşmış durumdaki borosilikat cam ve platin tel, tekrar lazerli çekme cihazına düzgün bir şekilde yerleştirilmiş ve Sıcaklık (Heat): 650, Filament (Filament): 3, Hız (Velocity): 18, Gecikme (Delay): 150, Çekme (Pull): 100 parametreleri kullanılmıştır. Böylece tam ortasından inceltilecek kopması sağlanan borosilikat camdan, iki adet platin nanoelektrot elde edilmiştir. Mikroskop altında ilk

kontrolü yapılmıştır. Nanoelektrotlar, Sutter BV-10 parlatma düzeneğinde 0,05  $\mu\text{m}$ 'lik alümina parlatma kağıdı üzerine 90° açı ile konumlandırılarak 10-15 dakika süreyle parlatılmıştır. Tekrar mikroskopta uç görüntüsü incelenmiştir. Platin nanoelektrotların lazer-esaslı çekme cihazı ile üretim yönteminin şematik gösterimi aşağıda verilmiştir (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1.** Lazer-esaslı çekme yöntemi ile nano elektrotların üretim ve video-mikroskopik parlatma şeması (a.inceltme P(çekme), L(lazer), b.teli yerleştirme ve kaynaştırma V(vakum), c.çekme, d.parlatma)

Nanoelektrotların, ferrosen içinde voltametrik tayini yapılarak akım değerleri ölçülüp yarıçap hesaplamaları yapılmıştır. Nanoelektrotlarda son işlem olarak dikromat kaplaması yapıp ferrosen içinde voltametrik tayin gerçekleştirilmiştir. Kaplama öncesi ve kaplama sonrası elde edilen akımlar karşılaştırılmıştır.

Son olarak platin, ticari, mikro ve nano elektrotların kaplama öncesi ve kaplama sonrası akımları, yarıçapları ve alanları karşılaştırılmıştır. Nanoelektrotların taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla, üretilen elektrotun görüntüsü alınarak karakterizasyon tamamlanmıştır. SEM görüntülerinden elektrodun yarıçapı belirlenmiştir.

## 4. DENEY SONUÇLARI

Bu bölümde, ticari olarak temin edilen platin (2mm) çalışma elektrotu ve üretilen mikro ve nanoelektrotların materyal ve yöntem bölümünde açıklanan yöntemimizle optimizasyon çalışmaları ve üretim aşamalarında elde edilen deney sonuçları verilmiştir. İlk olarak optimizasyon çalışmalarının deney sonuçlarından bahsedilmiştir. Platin mikro tel kullanılarak üretilen mikroelektrotların lazerle çekme işlemi deney sonuçları, optik mikroskop görüntüleri, voltametrik akım-potansiyel kararlı durum grafikleri ve kaplama sonrası voltametrik akım grafikleri verilmiştir. Aynı şekilde üretilen nanoelektrotların da deney sonuçları verilmiştir. Son olarak ticari, mikro ve nano elektrotların sonuçları karşılaştırılmıştır.

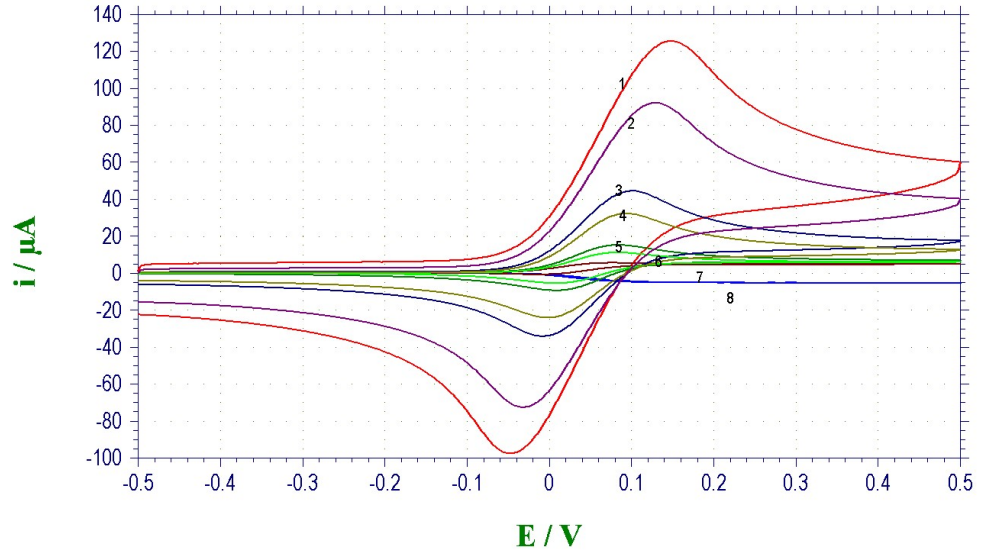
### 4.1. Platin Çalışma Elektrotu ile Optimizasyon Çalışmaları Sonuçları

#### 4.1.1. Tarama hızı optimizasyon çalışması sonuçları

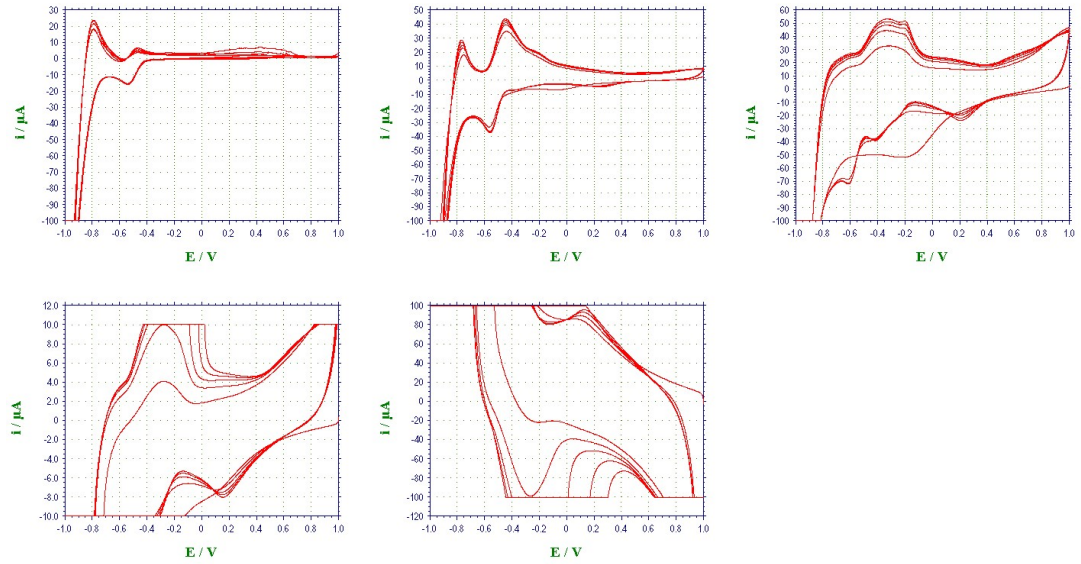
Pt çalışma elektroduna parlatma işlemi ilk olarak P2500 zımpara kağıdı ile yapılmış ve daha sonra sırasıyla 1, 0,3, 0,05 mikron alümina tozları bulamaç haline getirilip elektrot ile muamele edilmiştir. Mikroskopta uç görüntüsü incelenerek parlatma işleminin düzgün olup olmadığı kontrol edilmiştir. Elektrot yüzeyi sonikasyon ile küçük partiküllerden temizlenmiştir. Parlatılan platin çalışma elektrodunda ferrosene ait farklı tarama hızlarında ( $v$ ) voltamogramlar alınmıştır (Şekil 4.1).

0,05 V/s tarama hızı uygun potansiyel aralığında (75 V) olduğu için ve kısa sürede uygulama yapılabildiği için tercih edilmiştir. Ferrosen için tarama hızı optimizasyonu yaptıktan sonra, dönüşümlü voltametri yöntemi ile  $5 \times 10^{-3}$  M dikromat çözeltisi ile farklı tarama hızlarında kaplama yapılmıştır (Şekil 4.2). Kplama sonrasında ferrosen ortamında voltametrik cevap için tarama hızı 0,05 V/s uygulanmıştır.

Şekil 4.3'te farklı tarama hızlarında yapılan kaplama sonucu voltametrik cevaplar karşılaştırılmıştır. Kplama çalışması için tarama hızı optimizasyon çalışmasında 0,1 V/s kullanılması uygun görülmüştür. Bu tarama hızında düzgün akım şekli ve kısa sürede kaplama yapılabildiği için tercih edilmiştir.

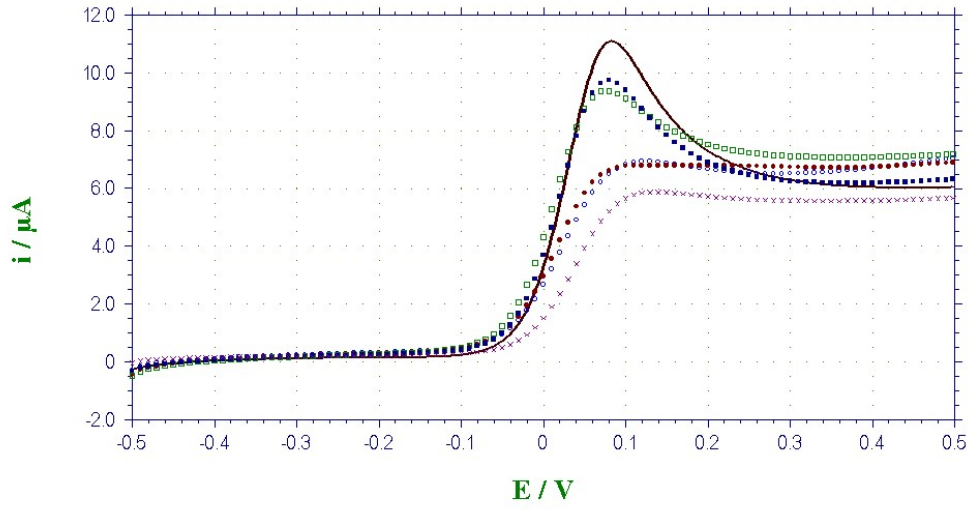


Şekil 4.1. Pt çalışma elektrotunun farklı tarama hızlarında  $10^{-3}$  M ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogramlar (1:10 V/s, 2:5 V/s, 3:1 V/s, 4:0,5 V/s, 5:0,1 V/s, 6:0,05 V/s, 7:0,01 V/s, 8:0,001 V/s)



Şekil 4.2. Pt çalışma elektrotunun  $5 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinde sırasıyla 0,01, 0,1, 1, 5, 10 V/s tarama hızlarında CV yöntemi ile kaplanması. S:10

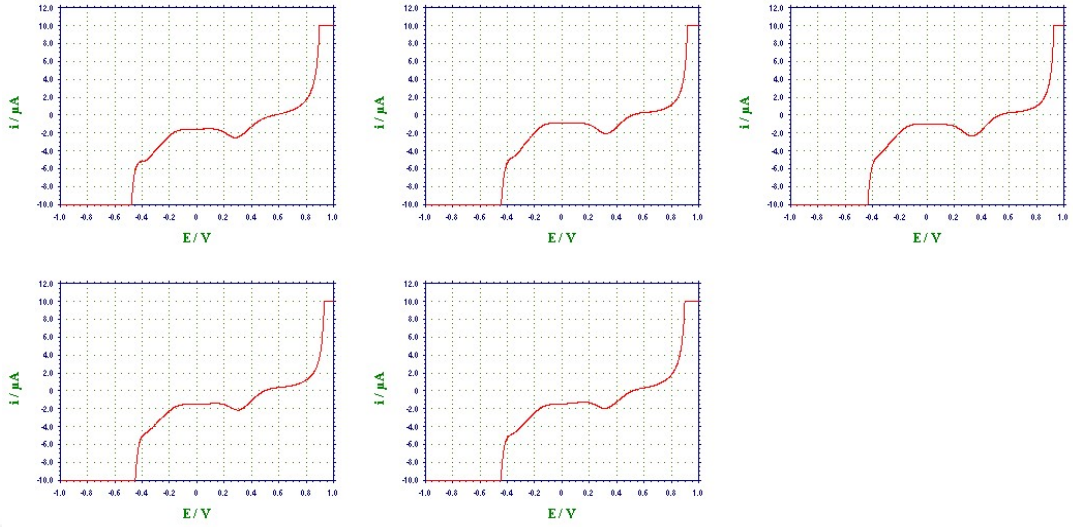




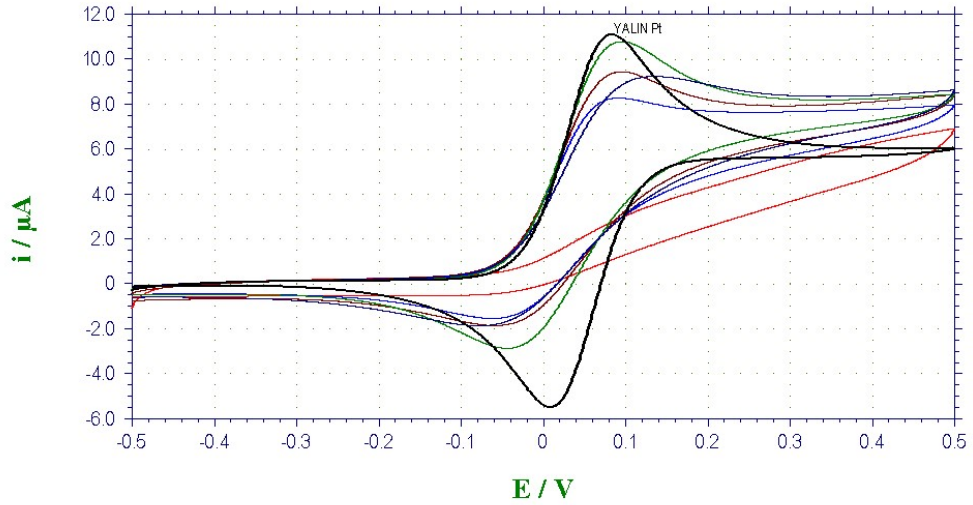
**Şekil 4.3.** Pt çalışma elektrotunun farklı tarama hızlarında [0,01(x), 0,1(o), 1(●), 5(□) ve 10(■) V/s]  $5 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinde CV yöntemi ile kaplamasının ferrosen ortamında voltametrik tayini (Yalın Pt (-): 0,05 V/s ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)

#### 4.1.2. Doğrusal taramalı voltametri (LSV) ve dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi seçimi

Kaplama için tarama hızı optimizasyonunu tamamladıktan sonra LSV ve CV yöntem seçimi için çalışma yapılmıştır. Her bir yöntem ile çalışma elektrotuna 5 kez kaplama uygulanmıştır. LSV yöntemi için  $5 \times 10^{-3}$  M'lık kaplama çözeltisinde, 0,1 V/s tarama hızında ( $v$ ) çalışılmış ve tarama sayısı (S) 10 (manuel olarak yapılır) ayarlanarak kaplama yapılmıştır (Şekil 4.4). Kaplama sonrasında ferrosen içinde 0,05 V/s tarama hızında akım ölçümü alınmıştır (Şekil 4.5).

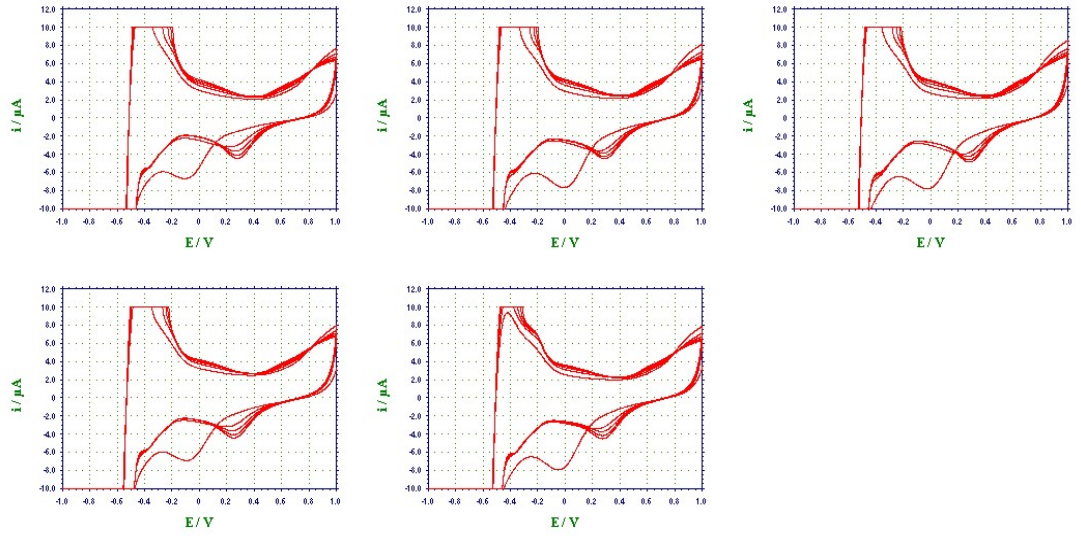


**Şekil 4.4.** Pt çalışma elektrotunun  $5 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi ile LSV yöntemi kullanılarak kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s, S; 10

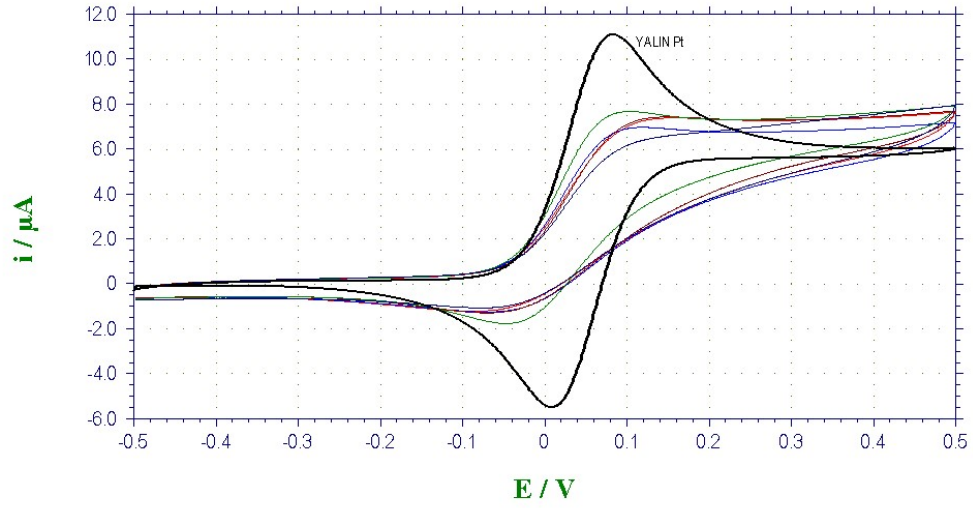


**Şekil 4.5.** Pt çalışma elektrotunun ferrosen ortamında LSV yöntemi ile kaplanmasına ait voltamogram. C;  $5 \times 10^{-3}$  M,  $v$ ; 0,05 V/s (Yalın Pt; 0,05 V/s Ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)

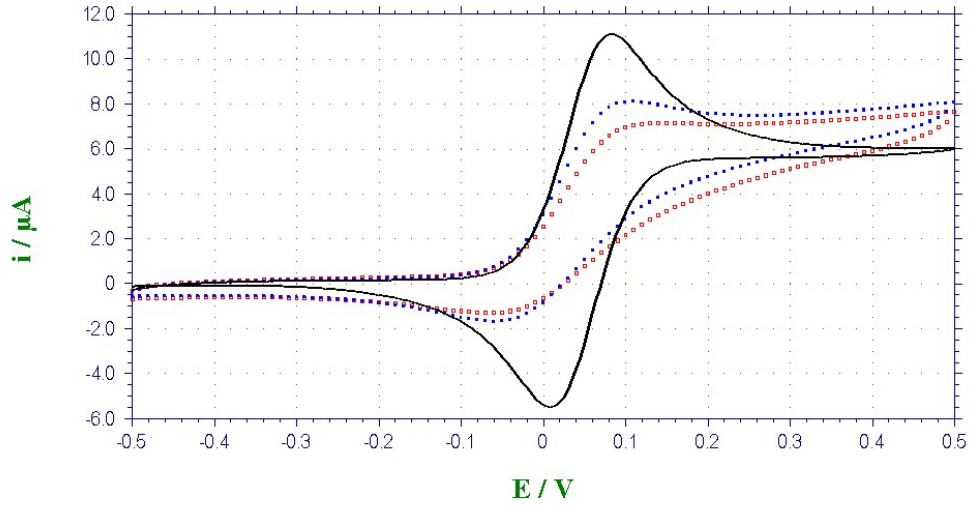
CV yöntemi ile  $5 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi, 0,1 V/s tarama hızı ve tarama sayısı 10 ayarlanarak kaplama yapılmıştır (Şekil 4.6). Kplama sonrasında ferrosen ortamında 0,05 V/s tarama hızında akım ölçümü yapılmıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.6. Pt çalışma elektrotunun  $5 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinde CV yöntemi ile kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s, S; 10



Şekil 4.7. Pt çalışma elektrotunun CV yöntemi ile kaplamasının ferrosende voltametric tayini. C;  $5 \times 10^{-3}$  M,  $v$ ; 0,05 V/s (Yalın Pt; 0,05 V/s Ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)

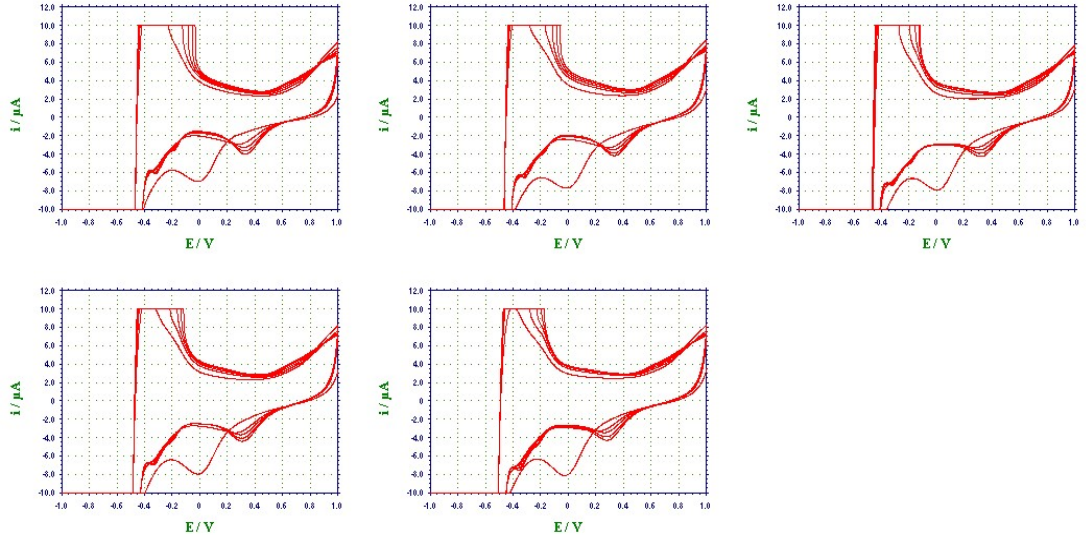


**Şekil 4.8.** LSV (■) ve CV (□) yöntemi ile yapılan kaplamaların ferrosen ortamında alınan akım ortalamalarının karşılaştırılması. (Yalın Pt; 0,05 V/s Ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)

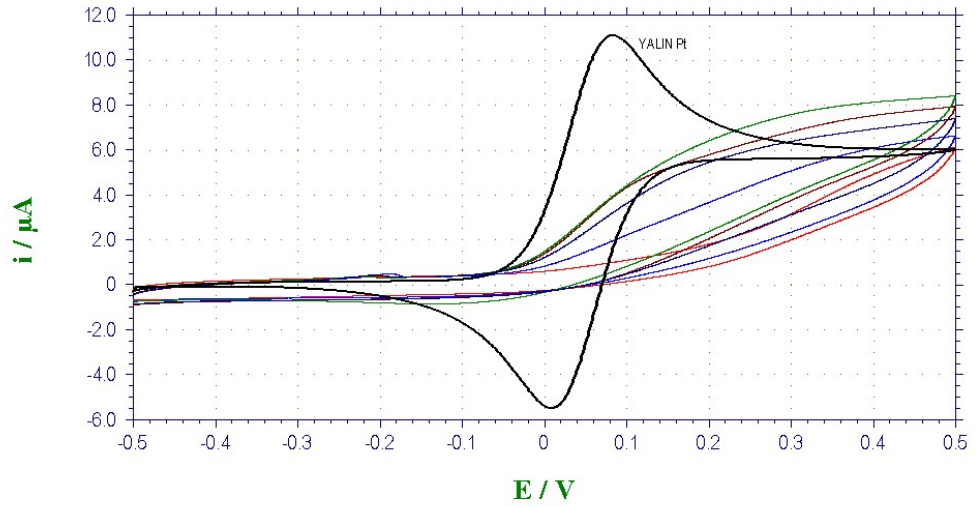
İki yöntem ile yapılan kaplama sonucunda elde edilen akım ortalamaları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.8). Bunun sonucunda daha iyi kaplama ve kararlı durum gözlemlendiği için CV yöntemi tercih edilmiştir. Yöntem seçiminden sonra kaplama çözeltisi derişim optimizasyonuna geçilmiştir.

#### 4.1.3. Kaplama çözeltisinin derişiminin optimizasyon çalışması

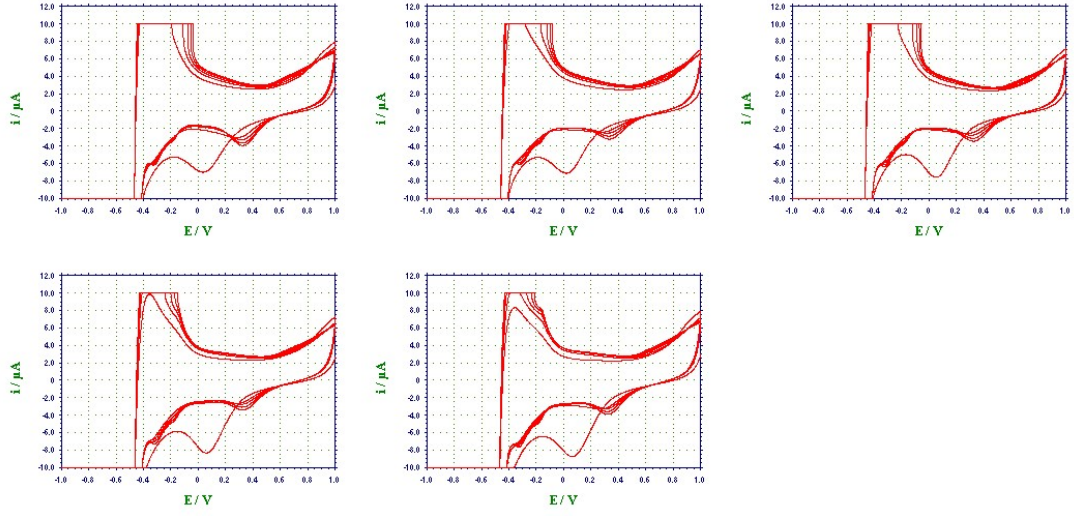
Her bir çalışma öncesinde çalışma elektrotuna parlatma işlemi yapılmıştır. Derişim (C) optimizasyon çalışması için sırasıyla  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10 \times 10^{-3}$ ,  $15 \times 10^{-3}$ ,  $20 \times 10^{-3}$  M dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) çözeltileri hazırlanmıştır. Sırasıyla tüm derişimlerde kaplama için tarama hızı 0,1 V/s, tarama sayısı 10 olarak uygulanmıştır. Tüm dikromat çözelti derişimlerinde 5 kez kaplama çalışması yapılmıştır (Şekil 4.9, Şekil 4.11, Şekil 4.13).  $5 \times 10^{-3}$  M çözelti ile kaplama sonuçları Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. Kaplama sonucunda ferrosen ortamında voltametrik cevapları elde edilmiştir (Şekil 4.10, Şekil 4.12, Şekil 4.14).



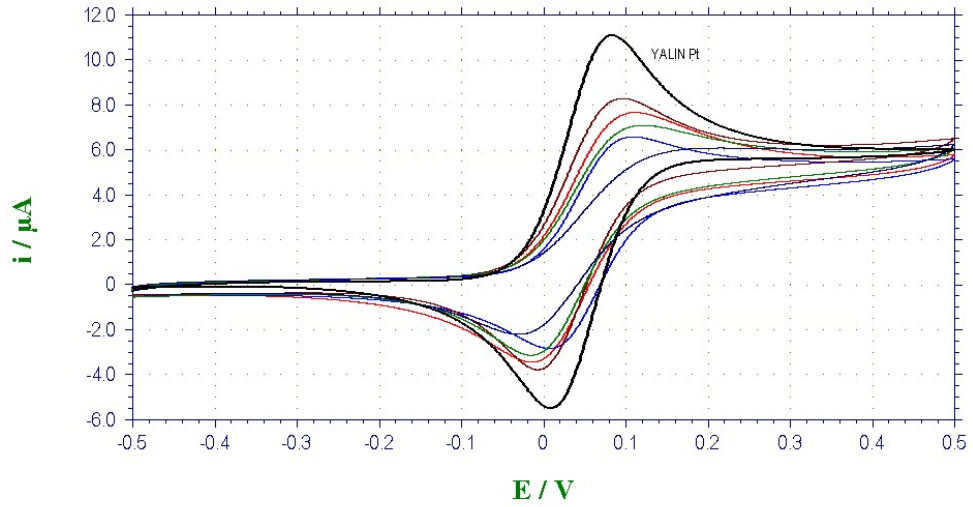
Şekil 4.9. Pt çalışma elektrotunun  $10 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi ile CV yöntemi kullanılarak kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s, S; 10



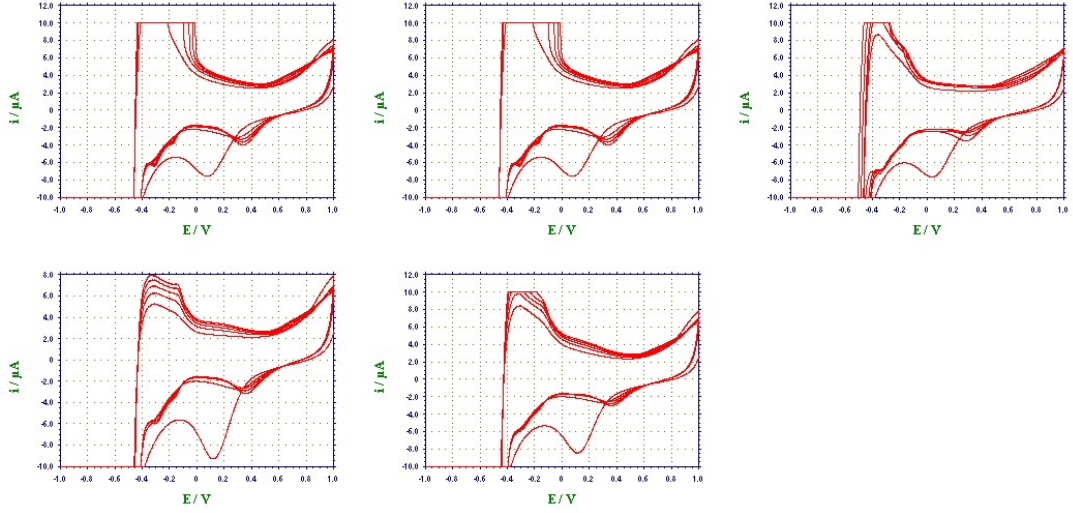
Şekil 4.10. Pt çalışma elektrotunun  $10 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi kullanılarak CV yöntemi ile kaplamasının ferrosen ortamında voltametrik tayini.  $v$ ; 0,05V/s (Yalın Pt; 0,05 V/s Ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)



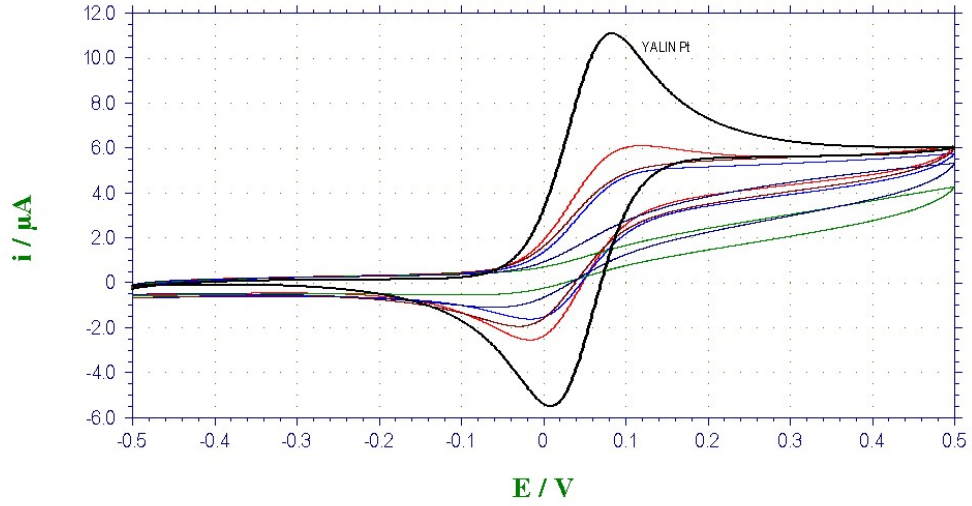
Şekil 4.11. Pt çalışma elektrotunun  $15 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi ile CV yöntemi kullanılarak kaplanması.  $v$ ; 0,1V/s, S; 10



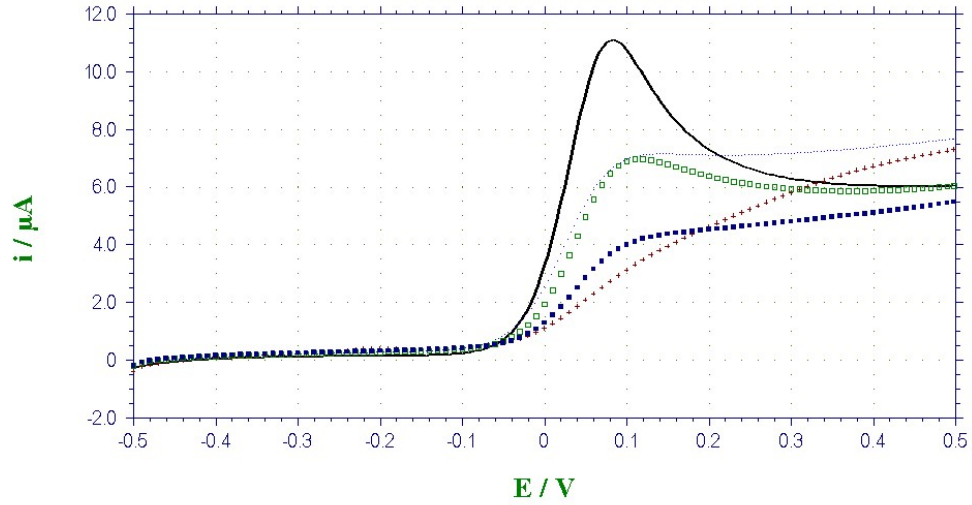
Şekil 4.12. Pt çalışma elektrotunun  $15 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi kullanılarak CV yöntemi ile kaplamasının ferrosen ortamında voltametrik tayini.  $v$ ; 0,05V/s (Yalın Pt; 0,05 V/s Ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)



Şekil 4.13. Pt çalışma elektrotunun  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi ile CV yöntemi kullanılarak kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s, S; 10



Şekil 4.14. Pt çalışma elektrotunun  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi kullanılarak CV yöntemi ile kaplamasının ferrosen ortamında voltametri tayini.  $v$ ; 0,05 V/s (Yalın Pt; 0,05 V/s Ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)



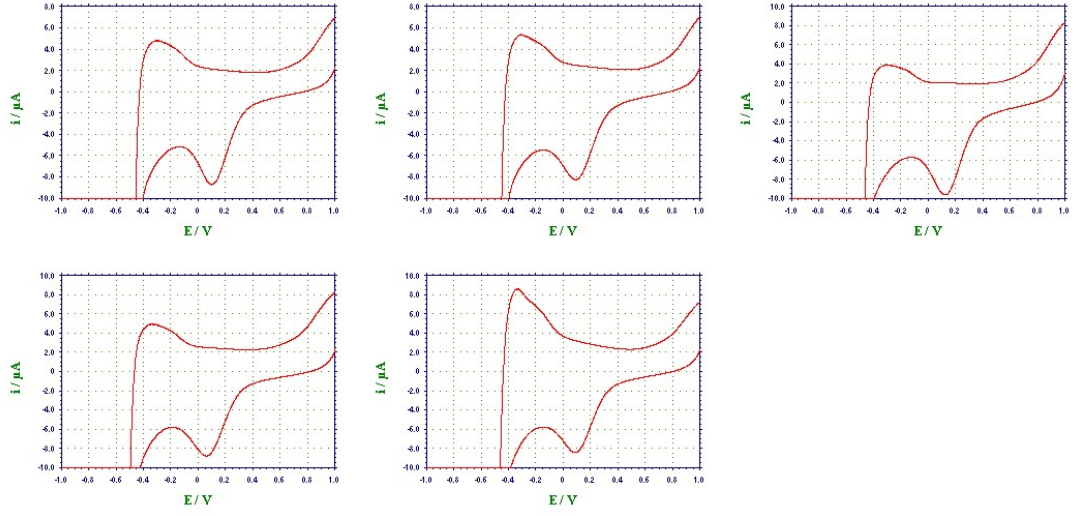
**Şekil 4.15.** Pt çalışma elektrotunun her bir çözelti kaplamasının akım ortalamaları.  $K_2Cr_2O_7$ ;  $5 \times 10^{-3}$  (...),  $10 \times 10^{-3}$  (+),  $15 \times 10^{-3}$  (□),  $20 \times 10^{-3}$  (■) M,  $v$ ; 0,05V/s (Yalın Pt (-); 0,05 V/s Ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)

Tüm derişimlerdeki kaplama çalışmalarının akım ortalamaları Şekil 4.15'te verilmiştir. Kaplama çözeltisi derişim optimizasyon çalışması sonucunda daha iyi kaplama ve kararlı durum  $20 \times 10^{-3}$  M derişimde elde edilmiştir. Bundan sonra kaplama çalışmalarına  $20 \times 10^{-3}$  M dikromat ile devam edilmiştir.

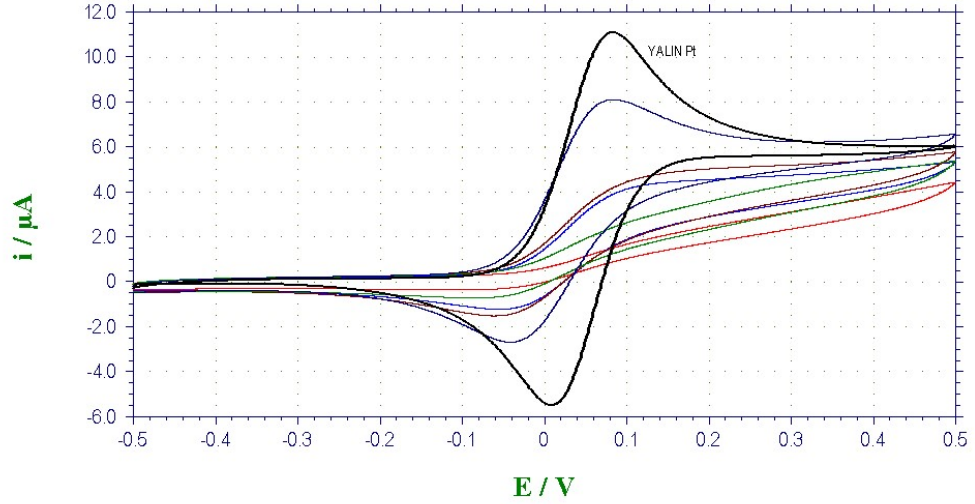
#### 4.1.4. Tarama sayısı optimizasyon çalışması

Kaplama için 0,1 V/s tarama hızında  $20 \times 10^{-3}$  M kromat çözeltisi ile farklı tarama sayıları uygulanarak optimizasyon çalışması yapılmıştır. Sırasıyla 2, 6, 10, 14, 20, 30 tarama sayıları uygulanmıştır. Şekil 4.16, Şekil 4.18, Şekil 4.20, Şekil 4.22, Şekil 4.24'te farklı tarama sayıları için kaplama uygulaması gösterilmiştir. Tarama sayısı 10 olan çalışma Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilmiştir. Kaplama sonucunda ferrosen ortamında voltametrik cevapları elde edilmiştir (Şekil 4.17, Şekil 4.19, Şekil 4.21, Şekil 4.23, Şekil 4.25).

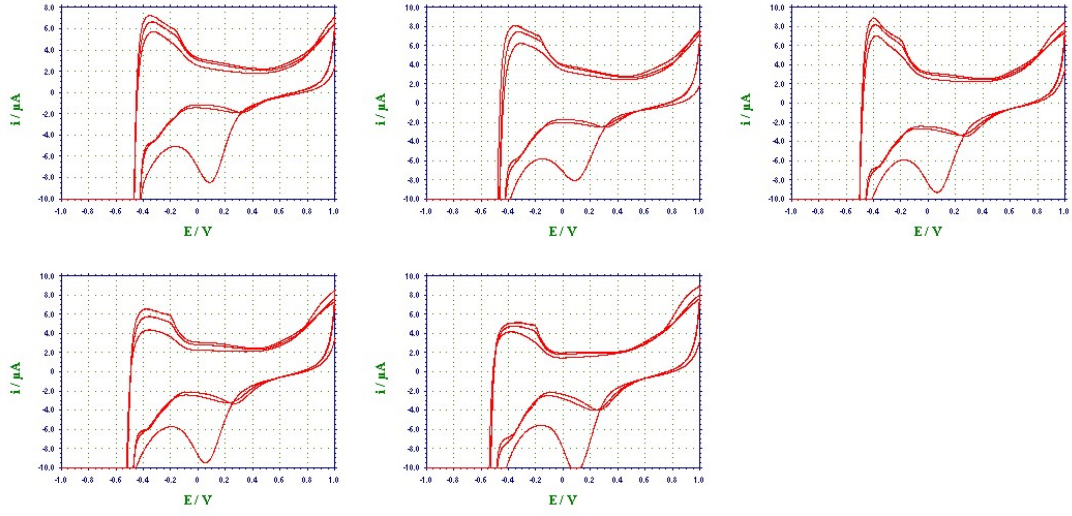




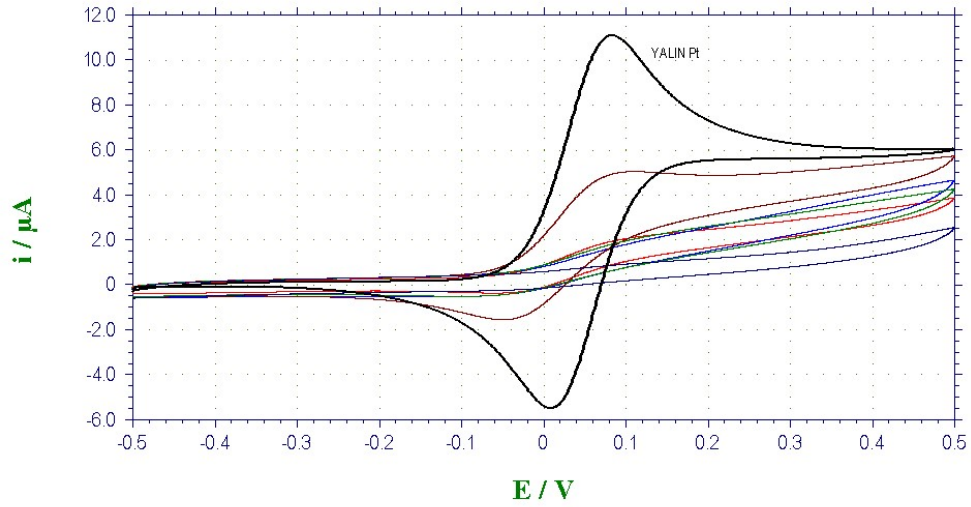
Şekil 4.16. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 2 seçilerek CV yöntemi ile kaplanması. C;  $20 \times 10^{-3}$  M,  $v$ ; 0,1 V/s



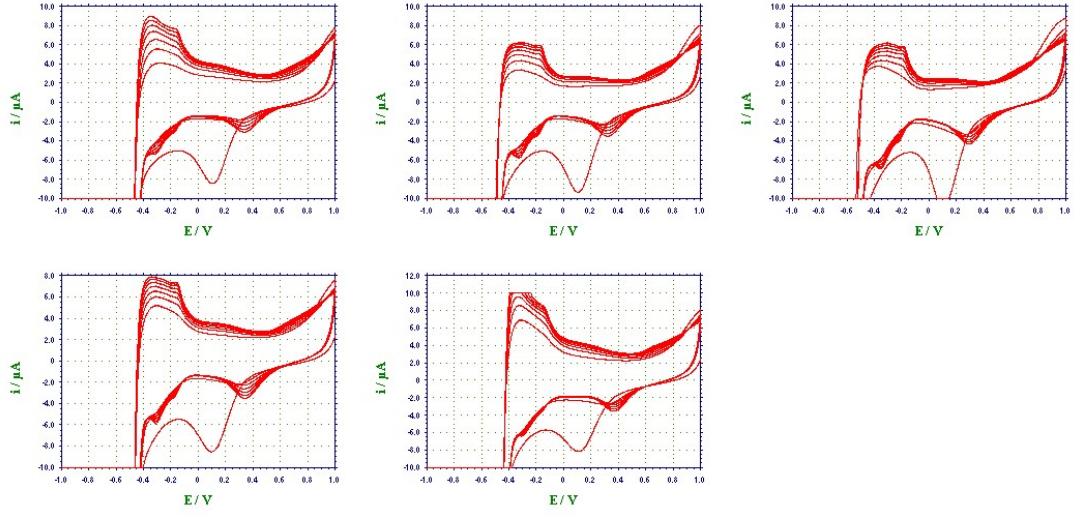
Şekil 4.17. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 2 seçilerek CV yöntemi ile kaplanmasına ait ferrosen ortamındaki voltamogramı. C;  $20 \times 10^{-3}$  M,  $v$ ; 0,05 V/s (Yalın Pt; 0,05 V/s Ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)



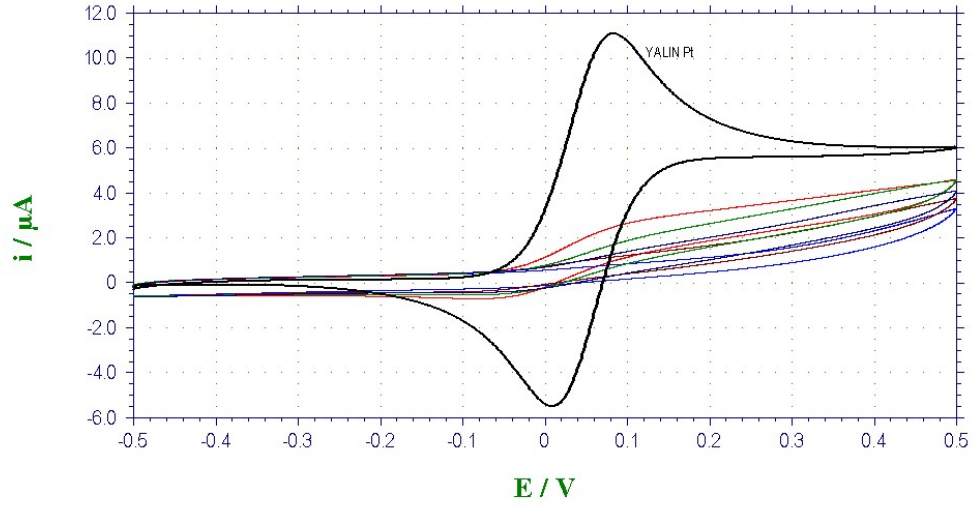
Şekil 4. 18. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 6 seçilerek CV yöntemi ile kaplanması. C;  $20 \times 10^{-3}$  M,  $v$ ; 0,1 V/s



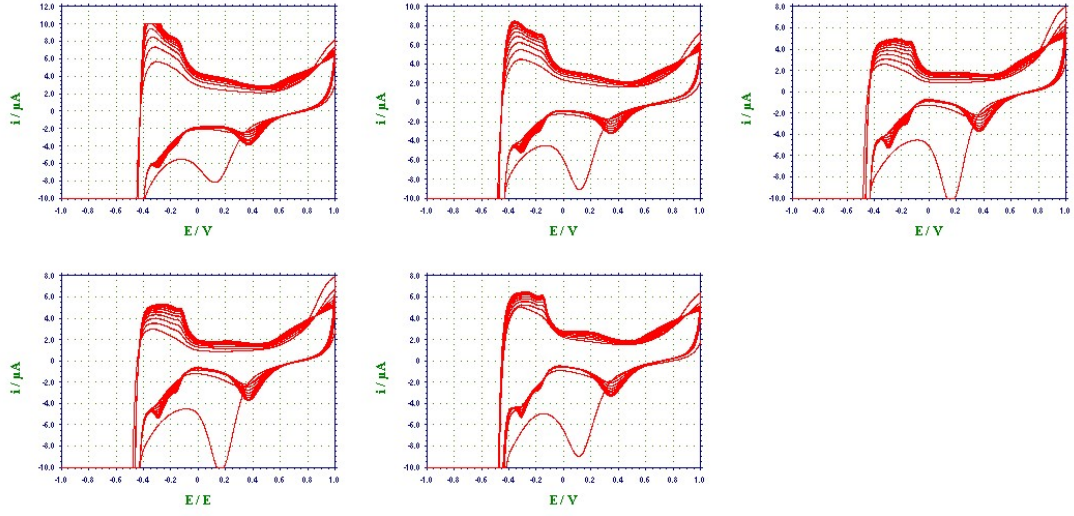
Şekil 4.19. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 6 seçilerek CV yöntemi ile kaplanmasına ait ferrosen ortamındaki voltamogramı. C;  $20 \times 10^{-3}$  M,  $v$ ; 0,05 V/s (Yalın Pt; 0,05 V/s Ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)



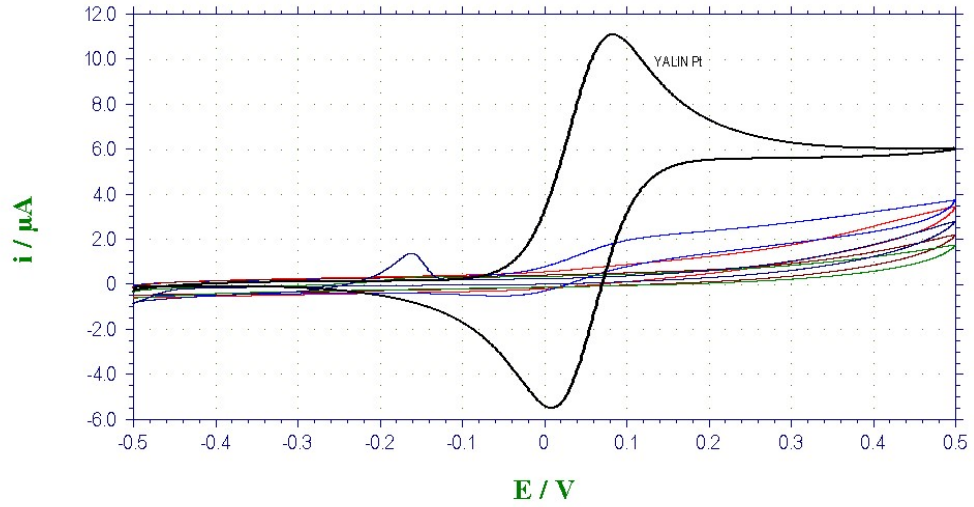
Şekil 4.20. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 14 seçilerek CV yöntemi ile kaplanması. C;  $20 \times 10^{-3}$  M,  $v$ ; 0,1 V/s



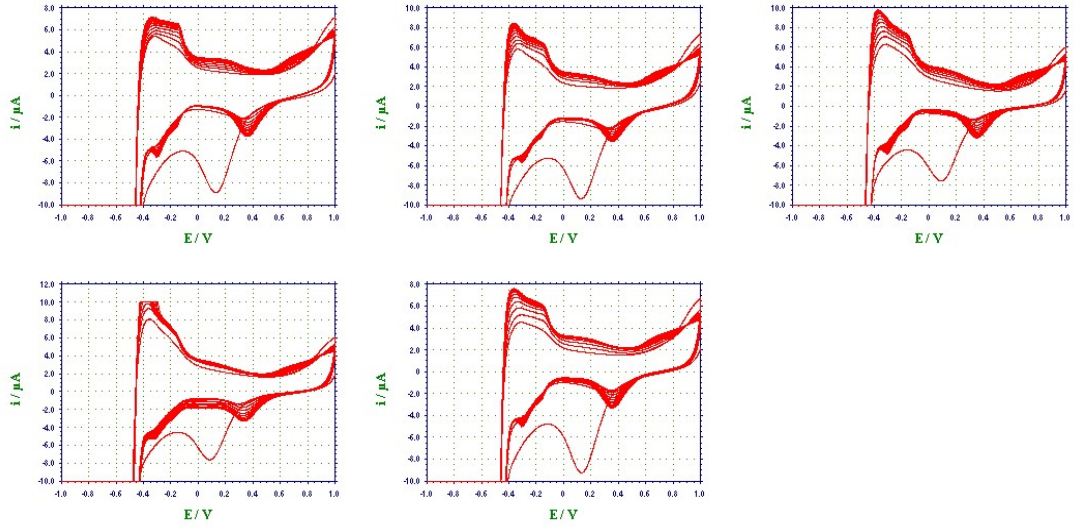
Şekil 4.21. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 14 seçilerek CV yöntemi ile kaplanmasına ait ferrosen ortamındaki voltamogramı. C;  $20 \times 10^{-3}$  M,  $v$ ; 0,05 V/s (Yalın Pt; 0,05 V/s Ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)



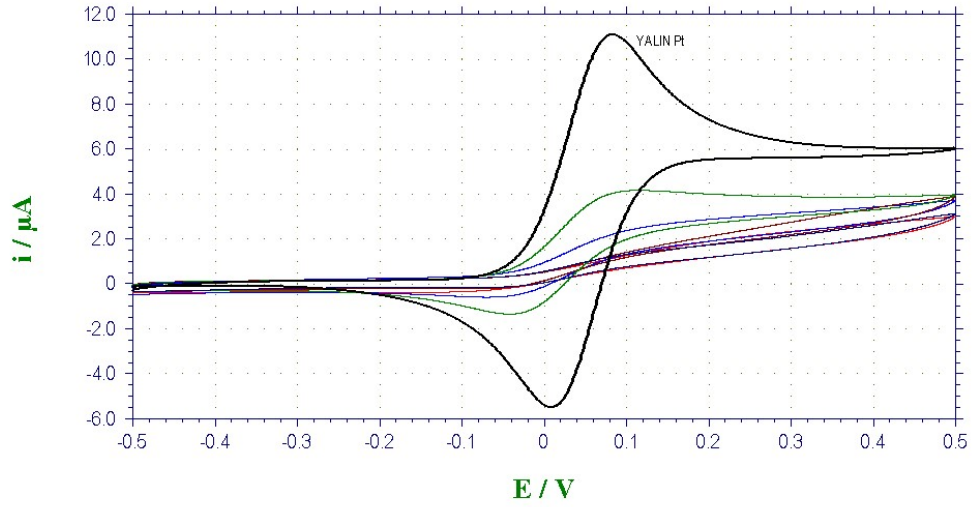
Şekil 4.22. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 20 seçilerek CV yöntemi ile kaplanması. C;  $20 \times 10^{-3}$  M,  $\nu$ ; 0,1 V/s



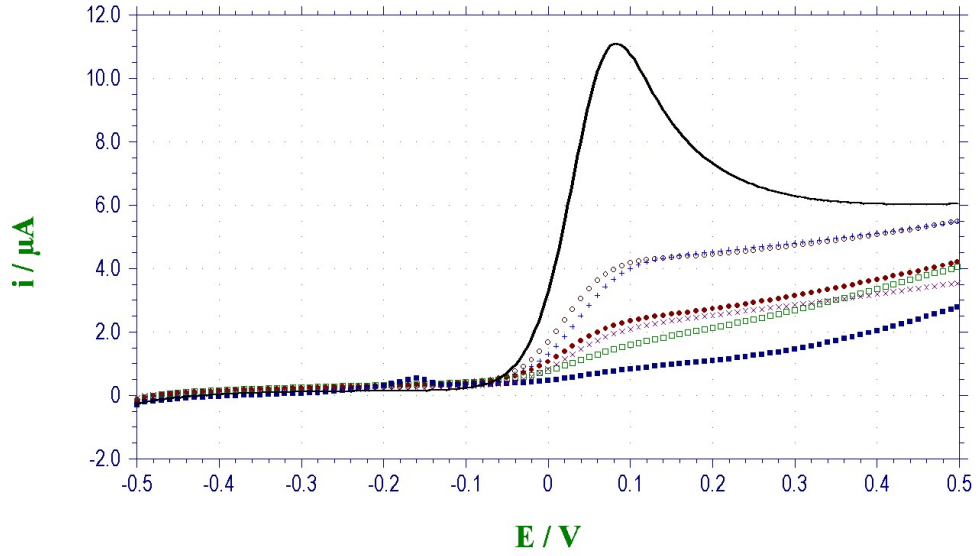
Şekil 4.23. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 20 seçilerek CV yöntemi ile kaplanmasına ait ferrosen ortamındaki voltamogramı. C;  $20 \times 10^{-3}$  M,  $\nu$ ; 0,05 V/s (Yalın Pt; 0,05 V/s Ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)



Şekil 4.24. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 30 seçilerek CV yöntemi ile kaplanması. C;  $20 \times 10^{-3}$  M,  $\nu$ ; 0,1 V/s



Şekil 4.25. Pt çalışma elektrotunun tarama sayısı 30 seçilerek CV yöntemi ile kaplanmasına ait ferrosen ortamındaki voltamogramı. C;  $20 \times 10^{-3}$  M,  $\nu$ ; 0,05 V/s (Yalın Pt; 0,05 V/s Ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)



**Şekil 4.26.** Pt çalışma elektrotunun her bir tarama sayısındaki kaplamaların akım ortalamaları. S; 2 (○), 6 (●), 10 (+), 14 (□), 20 (■), 30 (×).  $v$ ; 0,05 V/s (Yalın Pt (-); 0,05 V/s Ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram)

Farklı tarama sayılarında uygulanan kaplama sonucu akım ortalamaları Şekil 4.26'da verilmiştir. Tarama sayısı 30 olan kaplama şekli ile en iyi kaplama ve kararlı durum gözlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda tarama sayısı 30 kullanılmıştır.

## 4.2. Platin Mikroelektrotların Üretim Aşamaları

### 4.2.1. Platin mikroelektrotların üretiminde inceltme işlemi sonuçları

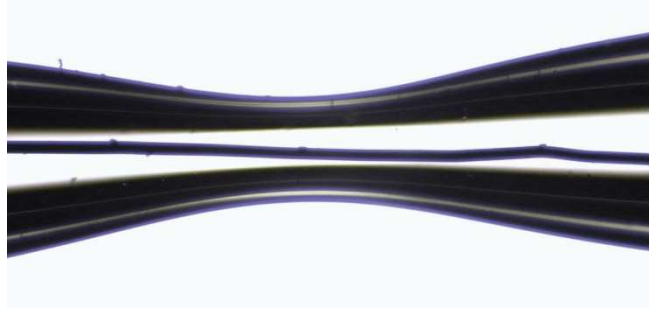
Platin mikroelektrot üretimi için ilk olarak yaklaşık 2 cm boyunda ve 50  $\mu\text{m}$ 'lik platin tel alınarak 0,58 mm iç çapa ve 1,00 mm dış çapa sahip yaklaşık 10 cm uzunluğundaki borosilikat cam bir boru içerisine, tam ortalanacak şekilde yerleştirilmiştir (Resim 4.2). Hazırlanmış olan borosilikat cam borular lazer-esaslı çekme cihazına uygun bir pozisyonda yerleştirilerek inceltme işlemi için lazer uygulanmıştır (Resim 4.1). Resim 4.3'te borosilikat cam borunun mikroelektrot üretim aşaması olan inceltme işlemi mikroskop görüntüsü verilmektedir.



**Resim 4.1.** Lazer-esaslı cihaza ortalanarak yerleştirilmiş borosilikat cam



**Resim 4.2.** Mikroelektrot üretimi için borosilikat cam boru içerisine yerleştirilmiş platin telin mikroskop görüntüsü



**Resim 4.3.** Mikroelektrot üretim aşamasında inceltme işlemi (Mikroskop görüntüsü). Heat; 450, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120, Pull; 0 parametreleri kullanılmıştır. 3 defa lazer ışını uygulanmıştır

İnceltme işleminden sonra mikroskoptaki görüntüye göre telin yeri kontrol edilir. Kapiler içerisindeki tel inceltilen bölgede tam orta yerde olmalıdır. Ortalı değil ise

mekanik olarak hareket ettirilerek düzeltilmiştir.

#### 4.2.2. Platin mikroelektrotların üretiminde kaynaştırma işlemi sonuçları

İnceltmiş olan platin mikroelektrot tekrar lazer-esaslı çekme cihazına ortalanacak şekilde yerleştirilmiştir (Resim 4.1). Kaynaştırma işlemi için 4 s lazer ışını uygulandıktan sonra 1 dakika beklenmiştir. Tekrar 10 s lazer ışını verilmiştir. Mikroskopta kaynaştırmanın olup olmadığı incelenmiştir (Resim 4.4).



**Resim 4.4.** Mikroelektrot üretim aşamasında kaynaştırma işlemi (Mikroskop görüntüsü). Heat; 400, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120, Pull; 0 parametreleri kullanılmıştır. 4 s lazer verip 1 dakika bekledikten sonra tekrar 10 s lazer ışını uygulanmıştır

Kaynaştırma işlemi mikroskopta incelenmiştir. Kaynaştırma sırasında hava kabarcıkları meydana geldiyse tekrar yeni elektrot hazırlanmıştır.

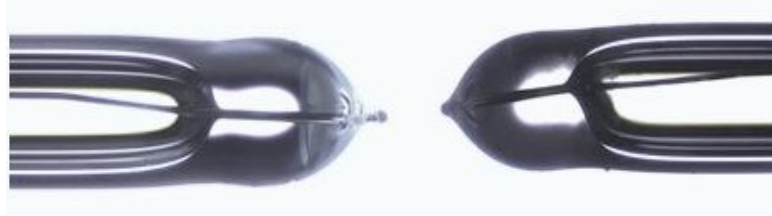
#### 4.2.3. Platin mikroelektrotların üretiminde kesme işlemi sonuçları

Kaynaştırma işleminden sonra kesme işlemi için elektrot tekrar lazer-esaslı çekme cihazına ortalanacak şekilde yerleştirilmiştir (Resim 4.1). Kesme işlemi için 6-7 s lazer verilmiştir. Kesme işlemi sonucunda iki adet platin mikroelektrot elde edilmiştir. Parlatma öncesi mikroelektrotların mikroskop görüntüsü elde edilmiştir (Resim 4.5).

Üretilen mikroelektrotlara parlatma işlemi uygulanmıştır. Önce kaba temizleme için sırasıyla P600, P800, P1200, P2500 zımpara kağıtları kullanılmıştır (Resim 4.6). Sonra ince parlatma için 0,05 mikron alümina parlatma kağıdı Sutter BV-10 cihazına yerleştirilip ve mikroelektrot 90° açı ile parlatma cihazında tutturularak işlem 15-20



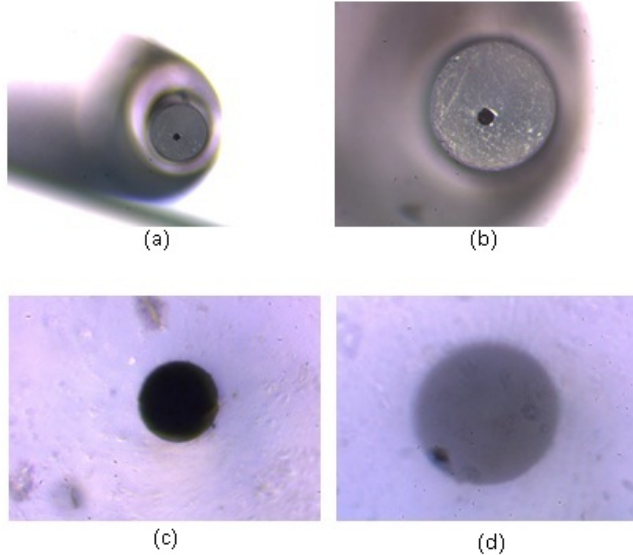
dakika yapılmıştır. Bu işlemden sonra mikroskop ile uç görüntüsü parlaklığı incelenmiştir (Resim 4.7).



**Resim 4.5.** Mikroelektrot üretim aşamasında kesme işlemi (Mikroskop görüntüsü). Heat; 750, Filament; 0, Velocity; 18, Delay; 150, Pull; 0 parametreleri kullanılmıştır. 6-7 s lazer ışını uygulanmıştır



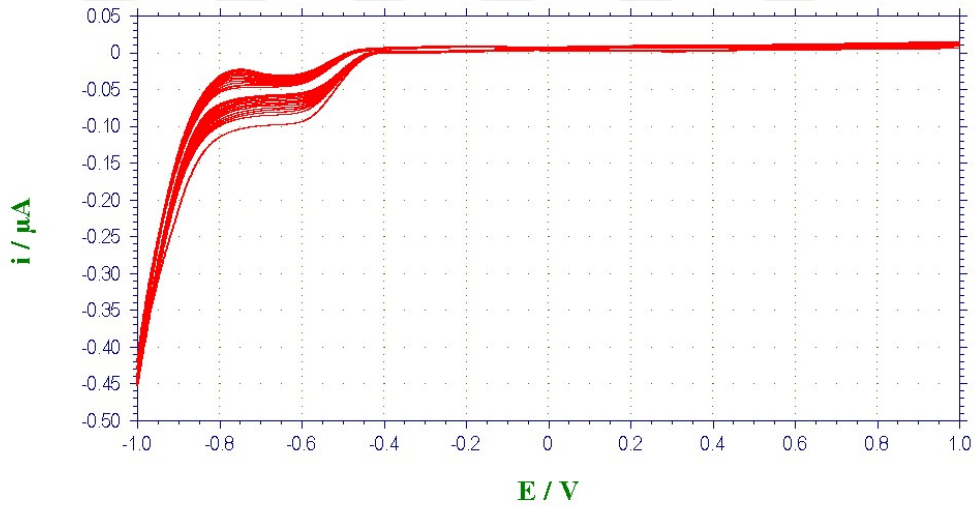
**Resim 4.6.** Mikroelektrot üretim aşamasında parlatma işlemi (Mikroskop görüntüsü). P600, P800, P1200, P2500 zımpara kağıtları ile yapılmıştır



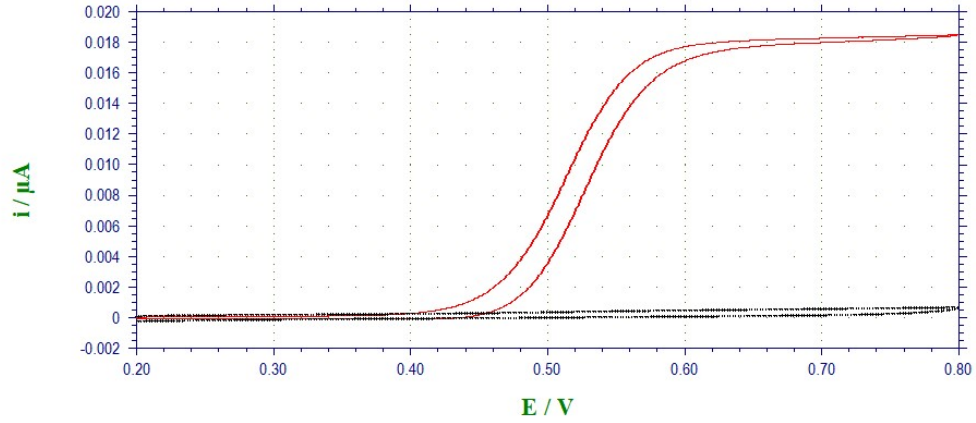
**Resim 4.7.** Parlatma işleminden sonra platin mikroelektrotun uç görüntüsü (Mikroskop görüntüsü). a) 4x optik ile uzaktan görüntü. b) 10x optik ile daha yakından görüntü. c) 40x optik ile görüntü. d) 100x optik ile ucun yakından görüntüsü

### 4.3. Üretilen Platin Mikroelektrotların Cr (VI) Çözeltisi ile Kaplama Öncesi ve Kaplama Sonrası CV Sonuçları

Yukarıdaki yöntem ile üretilen platin mikroelektrotların önce ferrosen içinde CV yöntemi ile akım ölçümü yapılmıştır. Elde edilen voltamograma bakılarak parlatmanın düzgün olup olmadığına karar verilmiştir. Daha sonra platin mikroelektrotun CV yöntemi ile 0,1 V/s tarama hızında, 30 tarama sayısı ve  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi kullanılarak kaplanması yapılmıştır. Kaplama şekilleri Şekil 4.27, Şekil 4.31, Şekil 4.35, Şekil 4.37, Şekil 4.39'da verilmiştir. Kaplama sonrası ferrosen içinde CV yöntemi ile akım ölçülerek kaplama öncesi elde edilen akım ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.28, Şekil 4.32, Şekil 4.36, Şekil 4.38, Şekil 4.40). 5 adet mikroelektrota aynı işlem uygulanmıştır.

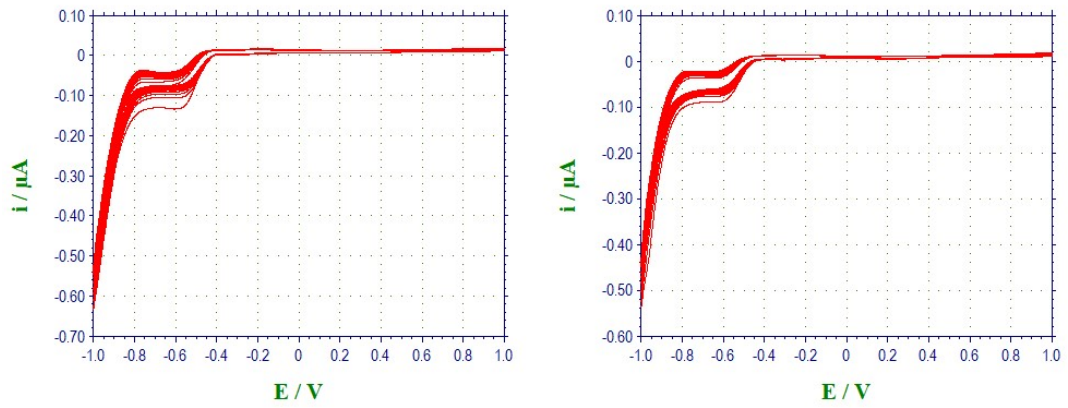


Şekil 4.27. Mikro (1) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s, S; 30, C;  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$

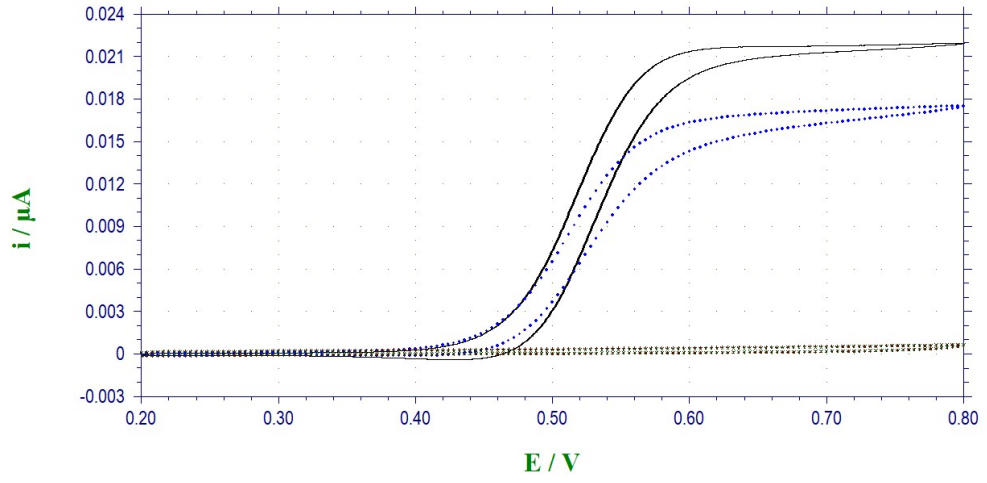


**Şekil 4.28.** Üretilen platin mikro (1) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (•) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s

(1) ve (2) ile isimlendirilen mikroelektrotlara 0,05 mikronluk alümina parlatma kağıdı kullanılarak tekrar parlatma işlemi uygulanmıştır. Parlatma sonucunda ferrosen ortamında akımı ölçülmüş ve kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplama sonucu ferrosen ortamında akım ölçümü yeniden yapılmıştır. Bu işlem mikroelektrotun tekrarlanabilirliğini göstermek amacıyla iki defa daha aynı şekilde uygulanmıştır.

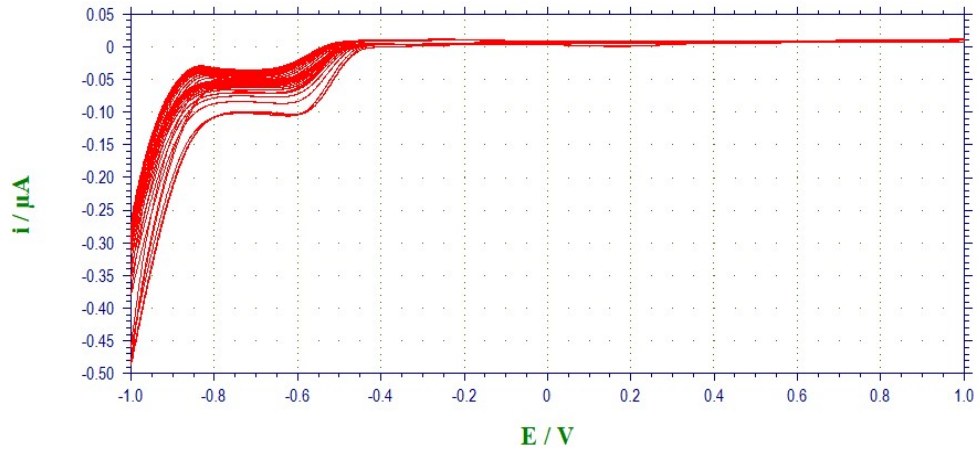


**Şekil 4.29.** Mikro (1) elektrotun sırasıyla 2. ve 3. kez CV yöntemi ile kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s, S; 30, C;  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$

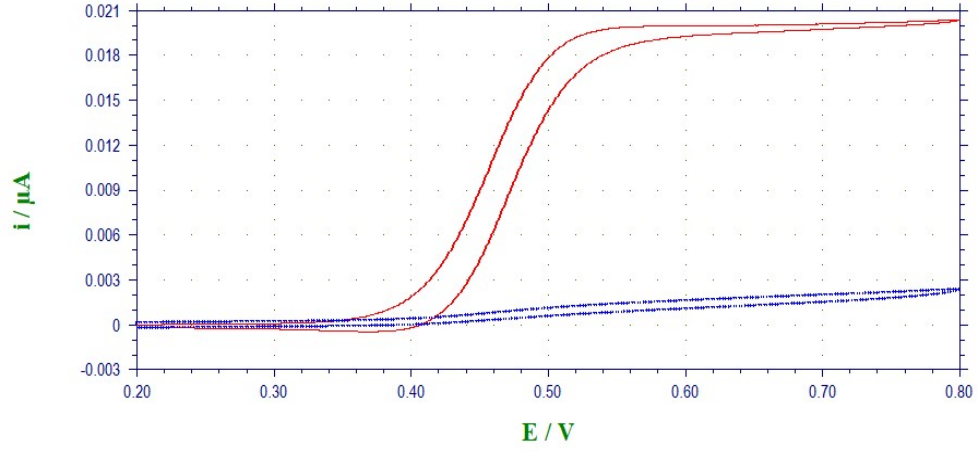


**Şekil 4.30.** Üretilen platin mikro (1) elektrotun 2. (-) ve 3. (...) kaplama öncesi parlatma sonucu ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram. Daha sonra mikro (1) elektrotun 2. (+) ve 3. (×) kaplama sonucu ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s

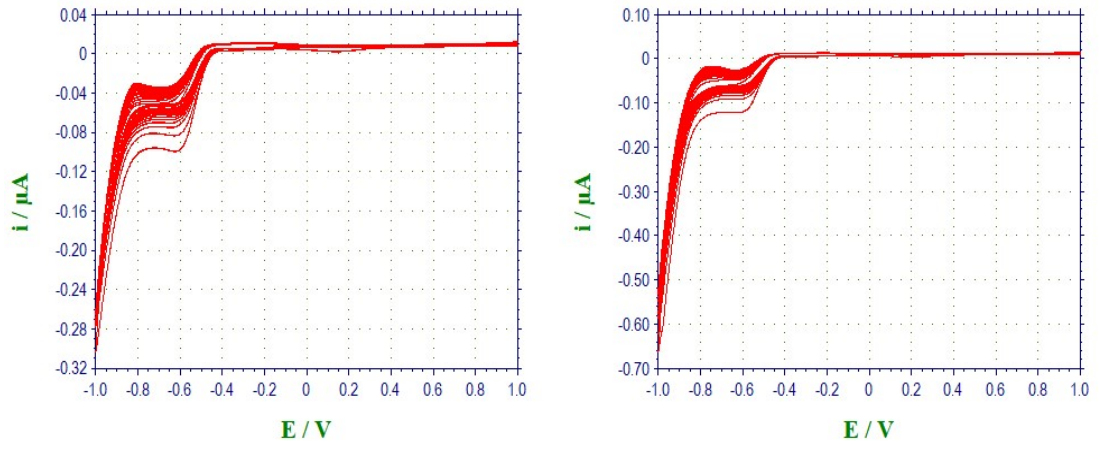
Şekil 4.29 ve Şekil 4.33'te tekrar edilen kaplama şekilleri verilmiştir ve Şekil 4.30 ve Şekil 4.34'te kaplama öncesi ve kaplama sonrası akım ölçümleri karşılaştırılmıştır.



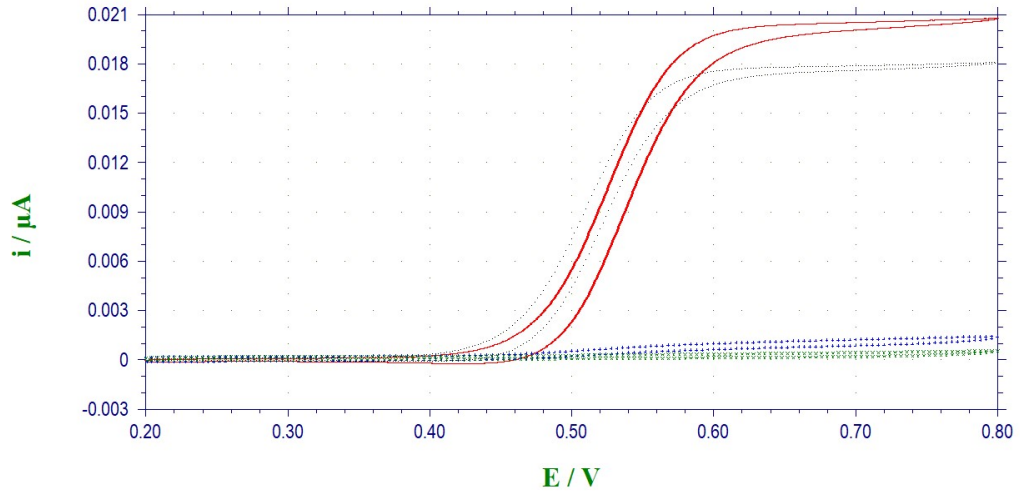
**Şekil 4.31.** Mikro (2) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s, S; 30, C;  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$



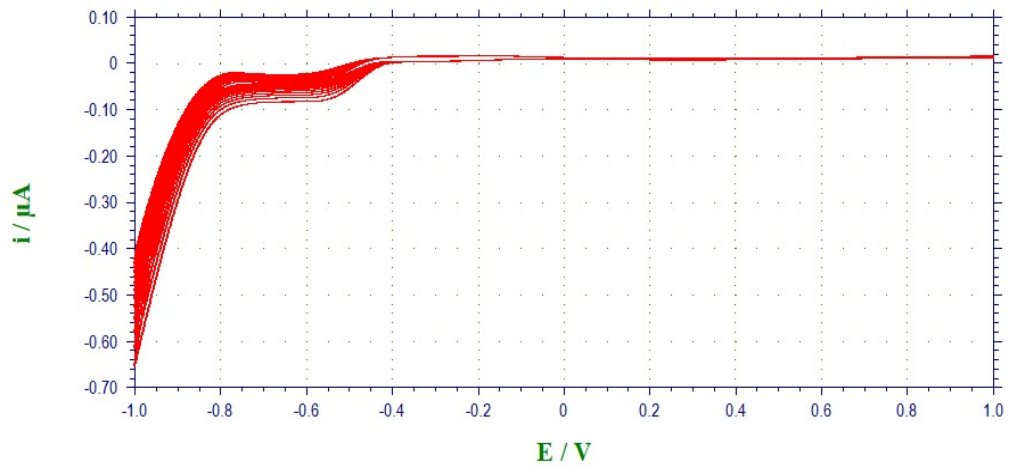
Şekil 4.32. Üretilen platin mikro (2) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (•) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s



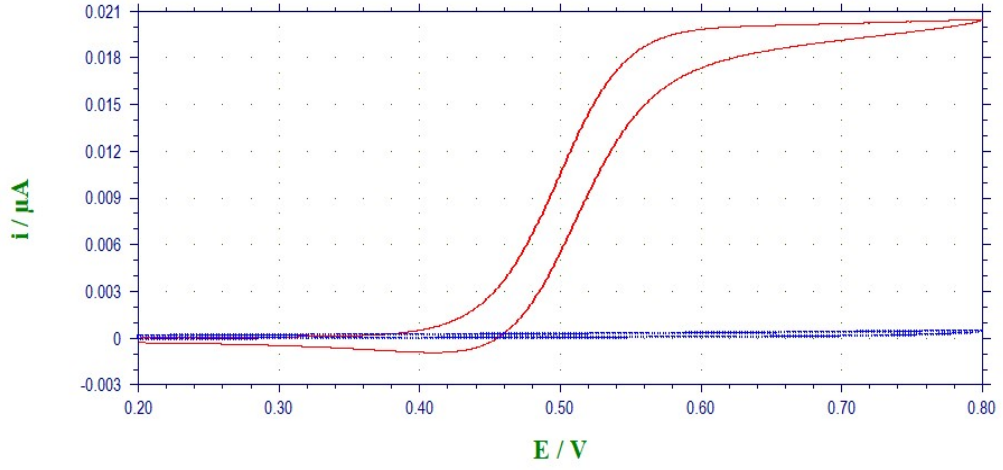
Şekil 4.33. Mikro (2) elektrotun sırasıyla 2. ve 3. kez CV yöntemi ile kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s, S; 30, C;  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$



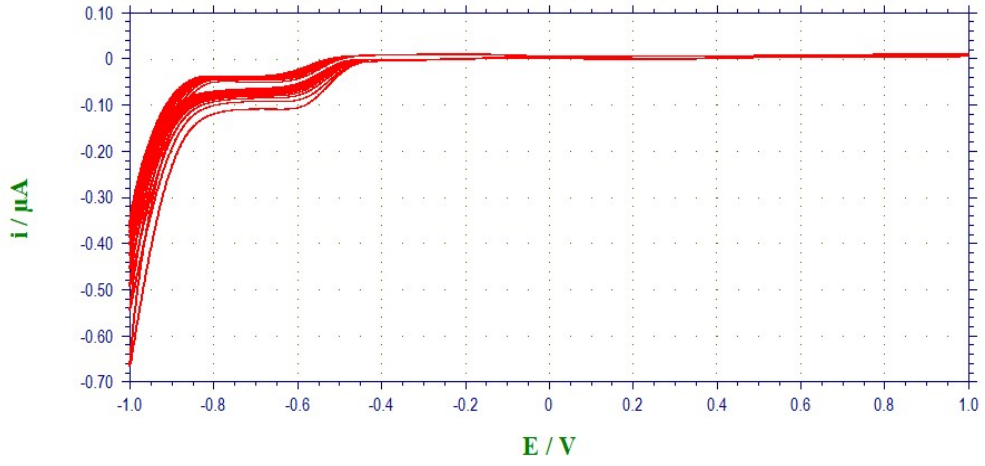
**Şekil 4.34.** Üretilen platin mikro(2) elektrotun 2. (-) ve 3. (...) kaplama öncesi parlatma sonucu ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram. Daha sonra mikro (2) elektrotun 2. (×) ve 3. (+) kaplama sonucu ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s



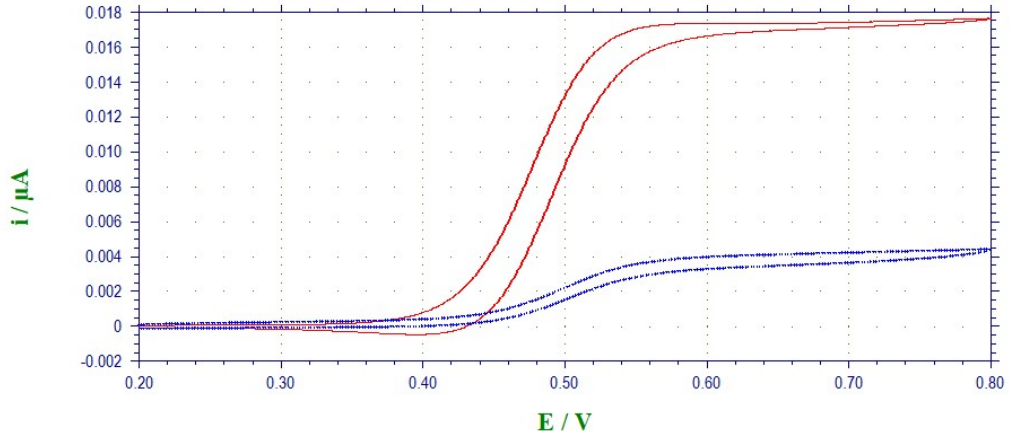
**Şekil 4.35.** Mikro (3) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s,  $S$ ; 30,  $C$ ;  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$



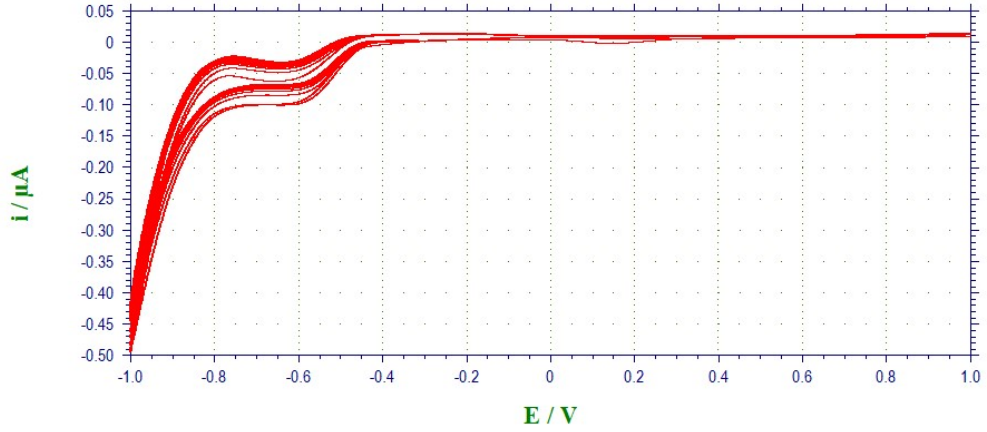
Şekil 4.36. Üretilen platin mikro (3) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (•) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s



Şekil 4.37. Mikro (4) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s,  $S$ ; 30, C;  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$

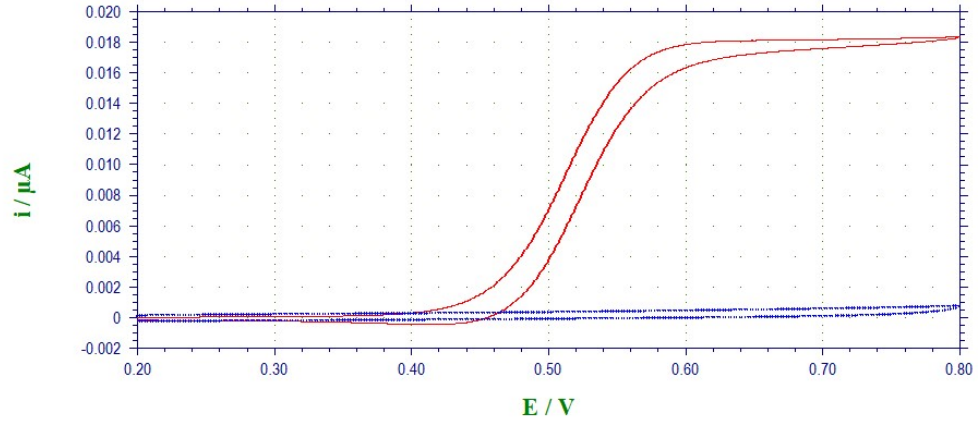


Şekil 4.38. Üretilen platin mikro (4) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (•) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s



Şekil 4.39. Mikro (5) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s,  $S$ ; 30, C;  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$





**Şekil 4.40.** Üretilen platin mikro (5) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s

**Çizelge 4.1.** Üretilen platin mikroelektrotlara ait kaplama öncesi akım, yarıçap ve mikroelektrot alanı gösterilmektedir

Mikro Elektrot No	Akım (i)/ $\mu\text{A}$	Yarıçap (r)/ $\mu\text{m}$	Elektrot Alanı (A)/ $\mu\text{m}^2$
1	$1,768 \times 10^{-2}$	17,352	945,43
2	$1,971 \times 10^{-2}$	19,344	1174,95
3	$1,956 \times 10^{-2}$	19,197	1157,17
4	$1,720 \times 10^{-2}$	16,881	894,80
5	$1,779 \times 10^{-2}$	17,460	957,23
Ortalama	$1,839 \times 10^{-2}$	18,047	1025,92
Standart Sapma	$1,161 \times 10^{-3}$	1,139283	130,22
Güven Aralığı	$1,839 \times 10^{-2} \pm 1,072 \times 10^{-3}$	$18,047 \pm 0,9986$	$1025,916 \pm 899,255$

Alan hesabı için  $\pi = 3,14$  alınmıştır.

**Çizelge 4.2.** Üretilen platin mikroelektrotlara ait kaplama sonrası akım, yarıçap ve mikroelektrot alanı gösterilmektedir

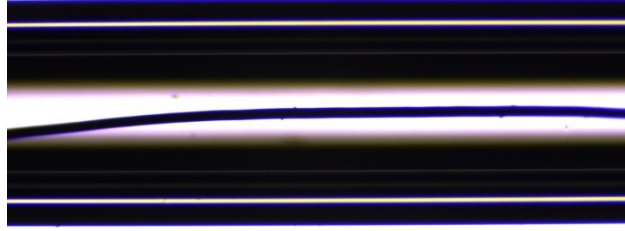
Mikro Elektrot No	Akım (i)/ $\mu\text{A}$	Yarıçap (r)/ $\mu\text{m}$	Elektrot Alanı (A)/ $\mu\text{m}^2$
1	$8,194 \times 10^{-5}$	0,08042	0,0203
2	$8,106 \times 10^{-4}$	0,79556	1,9873
3	$1,894 \times 10^{-4}$	0,18588	0,1085
4	$3,394 \times 10^{-3}$	3,33103	34,841
5	$3,051 \times 10^{-4}$	0,29944	0,2815
Ortalama	$9,562 \times 10^{-4}$	0,93847	7,4477
Standart Sapma	$1,391 \times 10^{-3}$	1,36526	15,3345
Güven Aralığı	$9,562 \times 10^{-4} \pm 8,341 \times 10^{-4}$	$0,93847 \pm 0,8226$	$7,4477 \pm 13,4413$

Kaplama sonucu mikroelektrot yüzeyi üzerinde çatlaklar oluşturularak nano gözenekli yapı elde edilmiştir. Kaplama öncesi ve kaplama sonrası akım, yarıçap ve alanlara bakıldığında azalma gözlenmiştir. Güven aralığı % 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır.

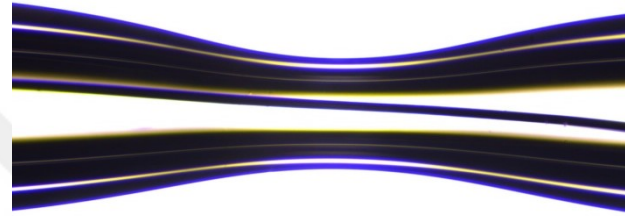
#### 4.4. Platin Nanoelektrotların Üretim Aşamaları

##### 4.4.1. Platin nanoelektrotların üretiminde inceltme işlemi sonuçları

Platin mikroelektrot üretiminde olduğu gibi ilk olarak yaklaşık 2 cm boyunda ve 50  $\mu\text{m}$ 'lik platin tel alınarak 0,58 mm iç çapa ve 1,00 mm dış çapa sahip yaklaşık 10 cm uzunluğundaki borosilikat cam bir boru içerisine, tam ortalanacak şekilde yerleştirilmiştir (Resim 4.8). Hazırlanmış olan borosilikat cam borular lazer-esaslı çekme cihazına uygun bir pozisyonda yerleştirilerek inceltme işlemi için lazer uygulanmıştır (Resim 4.1). Resim 4.9'da borosilikat cam borunun nanoelektrot üretim aşaması olan inceltme işlemi mikroskop görüntüsü verilmektedir.



**Resim 4.8.** Nanoelektrot üretimi için borosilikat cam boru içerisine yerleştirilmiş platin telin mikroskop görüntüsü



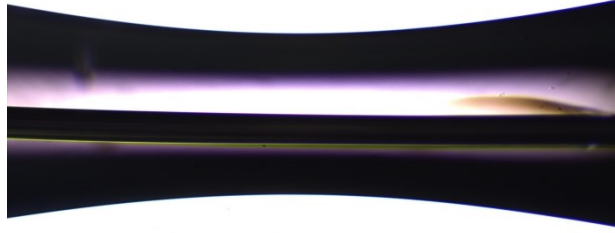
**Resim 4.9.** Nanoelektrot üretim aşamasında inceltme işlemi (Mikroskop görüntüsü). Heat; 450, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120, Pull; 0 parametreleri kullanılmıştır. 3 defa lazer ışını uygulanmıştır

İnceltme işleminden sonra mikroskoptaki görüntüye bakıldığında içerisindeki teller inceltilen bölgede tam ortalı olmalıdır. Ortalı değil ise mekanik olarak hareket ettirilerek düzeltilmiştir. Nanoelektrot üretiminde çekme işlemi olduğu için mikroelektrotta olduğundan daha hassasiyet gösterilmiştir.

#### 4.4.2. Platin nanoelektrotların üretiminde kaynaştırma işlemi sonuçları

İnceltmiş olan platin nanoelektrot tekrar lazer-esaslı çekme cihazına ortalananak şekilde yerleştirilmiştir (Resim 4.1). Kaynaştırma işlemi için 4 s lazer ışını verildikten sonra 1 dakika beklenmiştir. Tekrar 10 s lazer ışını verilerek mikroskopta kaynaştırmanın tam olup olmadığı incelenmiştir (Resim 4.10).

Telin cama kaynaşması sırasında hava kabarcığı oluşmamış ise kaynaşmanın iyi olduğu düşünülerek sonraki aşamaya geçilmiştir.



**Resim 4.10.** Nanoelektrot üretim aşamasında kaynaştırma işlemi (Mikroskop görüntüsü). Heat; 400, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120, Pull; 0 parametreleri kullanılmıştır. 4 s lazer verip 1 dakika bekledikten sonra tekrar 10 s lazer ışını verilmiştir

#### 4.4.3. Platin nanoelektrotların üretiminde çekme işlemi sonuçları

Kaynaştırma işleminden sonra çekme işlemi için elektrot tekrar lazer-esaslı çekme cihazına ortalananak şekilde yerleştirilmiştir (Resim 4.1). Çekme işlemi için parametreler ayarlanarak yapılmıştır. Çekme işlemi sonucunda iki adet platin nanoelektrot elde edilmiştir (Resim 4.11).



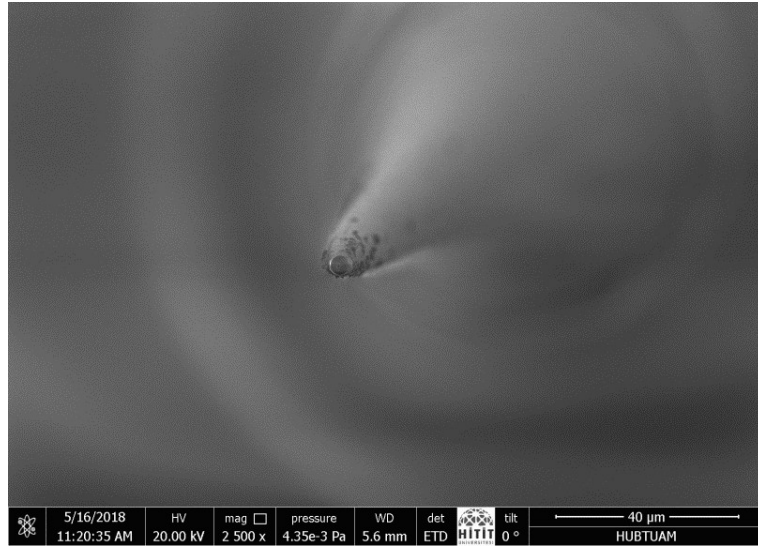
**Resim 4.11.** Nanoelektrot üretim aşamasında çekme işlemi (Mikroskop görüntüsü). Heat; 650, Filament; 3, Velocity; 18, Delay; 150, Pull; 100 parametreleri uygulanmıştır

Üretilen nanoelektrotlara parlatma işlemi uygulanmıştır. Parlatma için 0,05 mikron alümina parlatma kağıdı Sutter BV-10 cihazına yerleştirilip ve nanoelektrot 90° açı ile parlatma cihazında tutturularak işlem 10-15 dakika yapılmıştır.

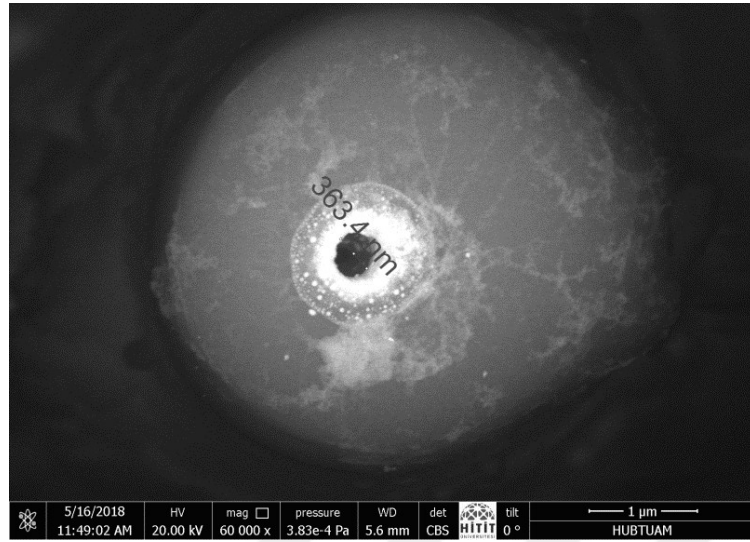
Resim 4.12'de üretilen nanoelektrotların sivri iğne şeklinin mikroskop görüntüsü verilmiştir. Resim 4.13 ve Resim 4.15'te nanoelektrotların 2500X büyütme ile elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Resim 4.14 ve Resim 4.16'da 60000X ve 80000X büyütme ile elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri ile nanoelektrotların boyutları ölçülmüştür ve bunun sonucunda nano boyutta platin

nanoelektrotların elde edildiği kanıtlanmıştır.

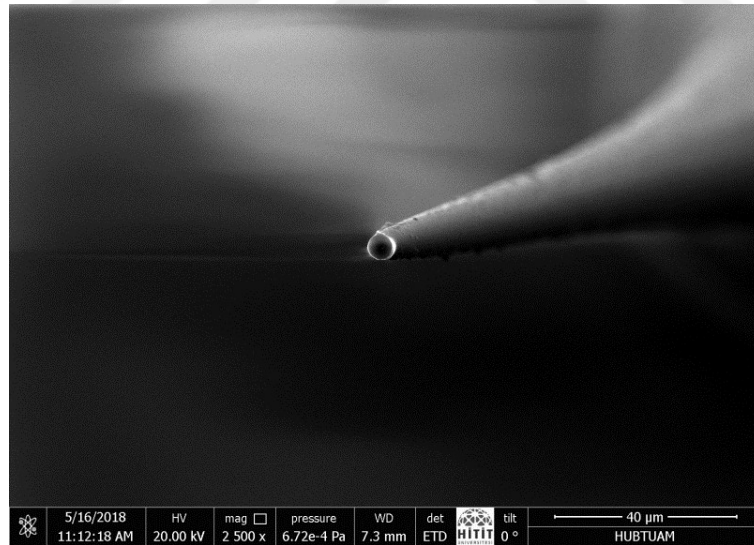
**Resim 4.12.** Nanoelektrotların mikroskop görüntüsü. a) Yakından görüntüsü (10x). b) Daha yakından uç kısmının görüntüsü (40x)



**Resim 4.13.** Nano (1) elektrodun SEM görüntüsü



**Resim 4.14.** Nano (1) elektrodun uçtaki platinin SEM görüntüsü (363,4nm)



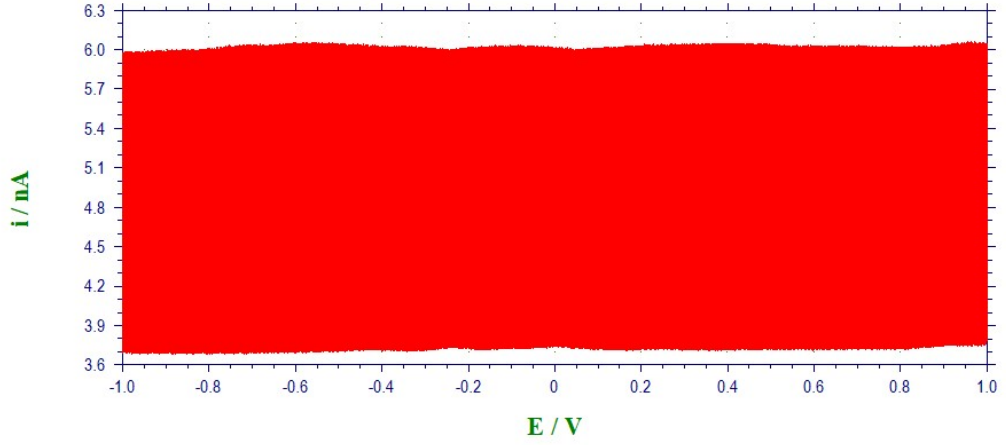
**Resim 4.15.** Nano (2) elektrodun SEM görüntüsü



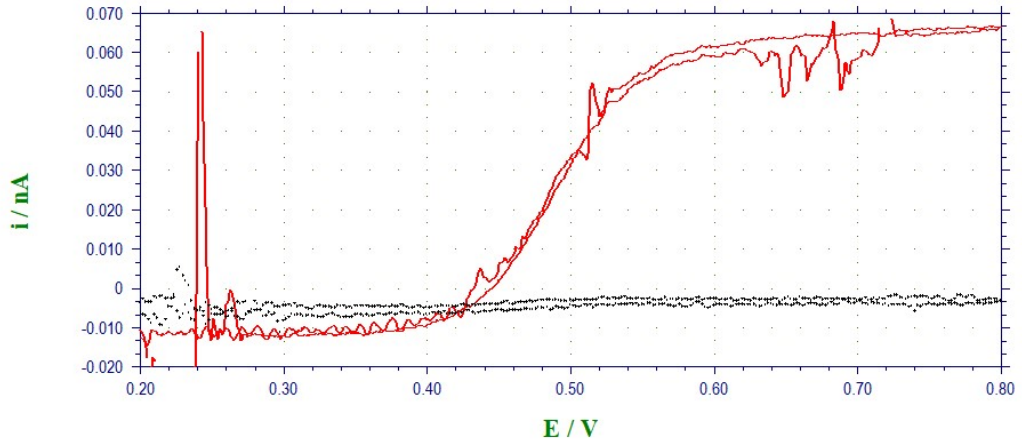
**Resim 4.16.** Nano (2) elektrodun uçtaki platinin SEM görüntüsü (149,3 nm)

#### 4.5. Üretilen Platin Nanoelektrotların Cr (VI) Çözeltisi ile Kaplama Öncesi ve Kaplama Sonrası CV Sonuçları

Üretilen platin nanoelektrotların önce ferrosen içinde CV yöntemi ile akım ölçümü yapılmıştır. Daha sonra platin nanoelektrot CV yöntemi ile 0,1 V/s tarama hızında, 30 tarama sayısı ve  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi kullanılarak kaplanması yapılmıştır. Şekil 4.41, Şekil 4.43, Şekil 4.45, Şekil 4.47, Şekil 4.49'da nanoelektrotlara ait kaplama şekilleri gösterilmiştir. Kaplama sonrası ferrosen ortamında CV yöntemi ile akım ölçülerek kaplama öncesi elde edilen akım ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.42, Şekil 4.44, Şekil 4.46, Şekil 4.48, Şekil 4.50). 5 adet nanoelektrota bu şekilde uygulama yapılmıştır.

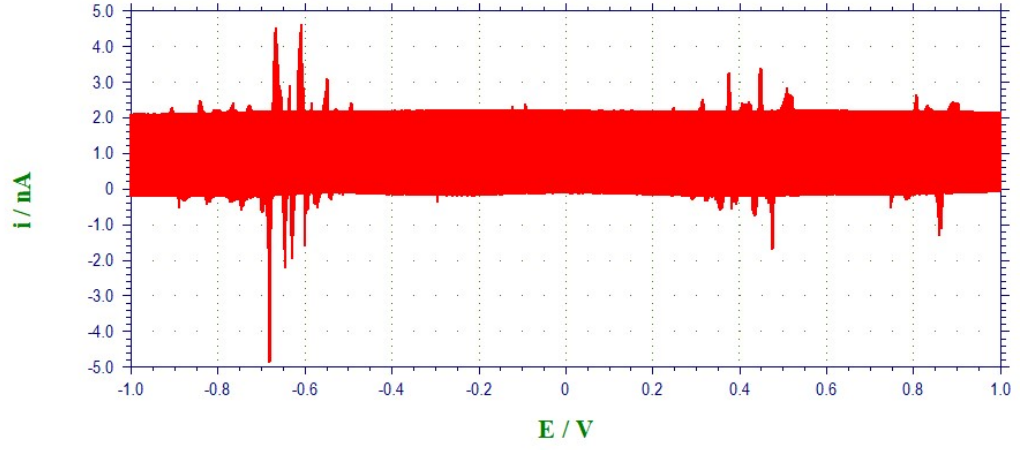


Şekil 4.41. Nano (1) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s, S; 30, C;  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$

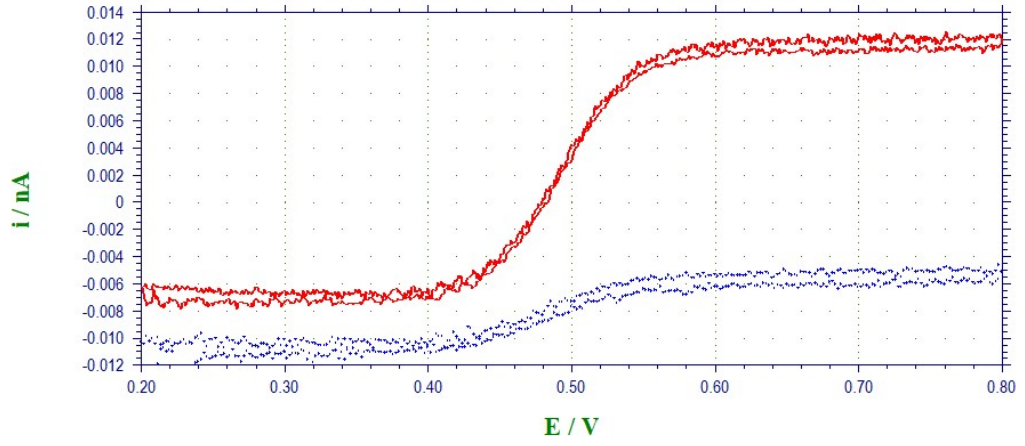


Şekil 4.42. Üretilen platin nano (1) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s

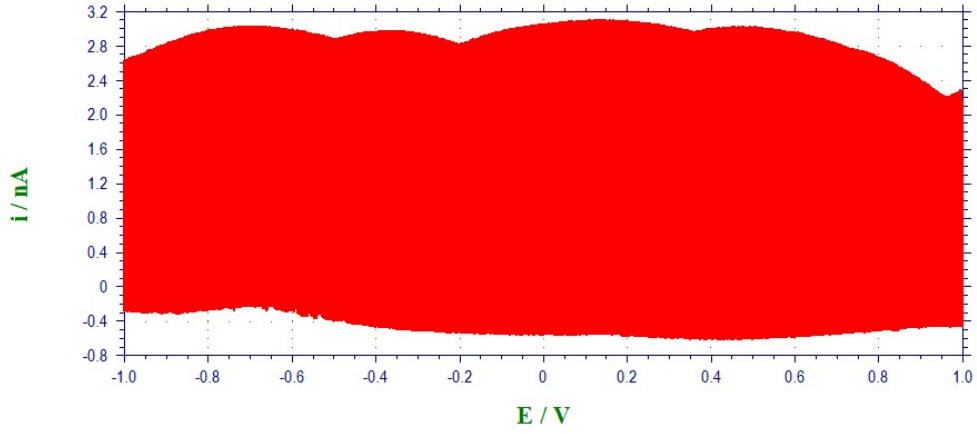




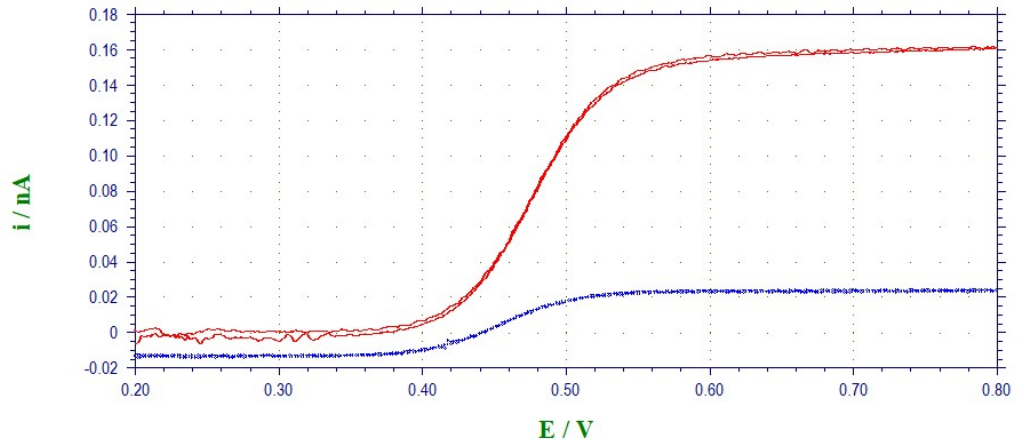
Şekil 4.43. Nano (2) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s, S; 30, C;  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$



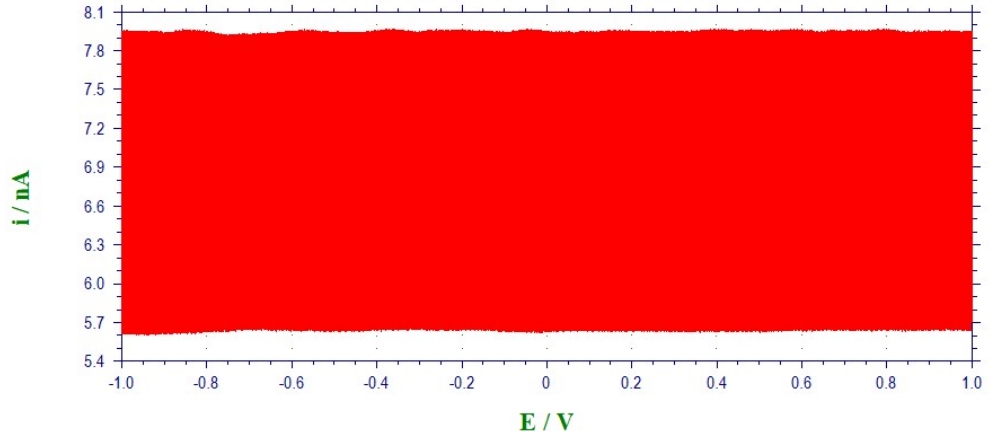
Şekil 4.44. Üretilen platin nano (2) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s



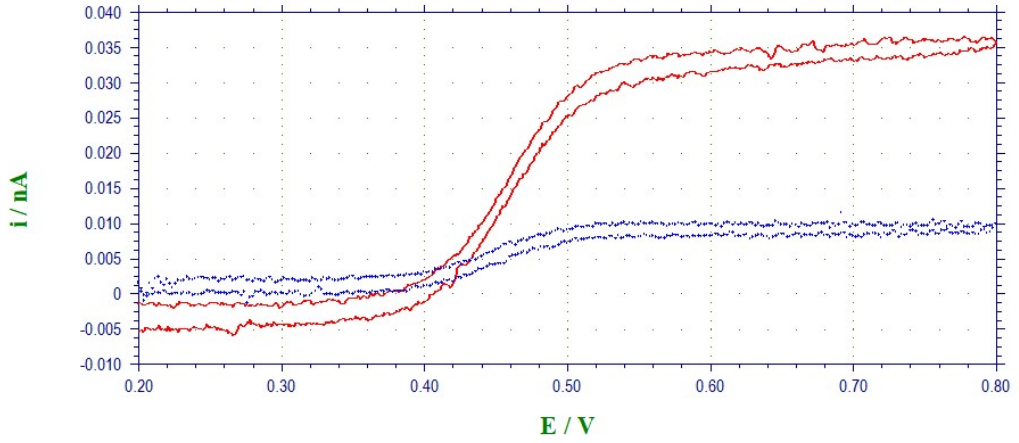
Şekil 4.45. Nano (3) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s, S; 30, C;  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$



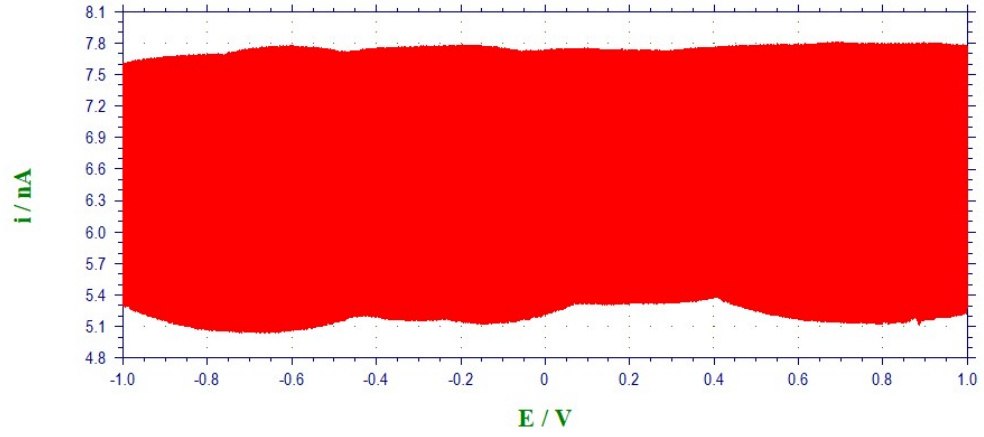
Şekil 4.46. Üretilen platin nano (3) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s



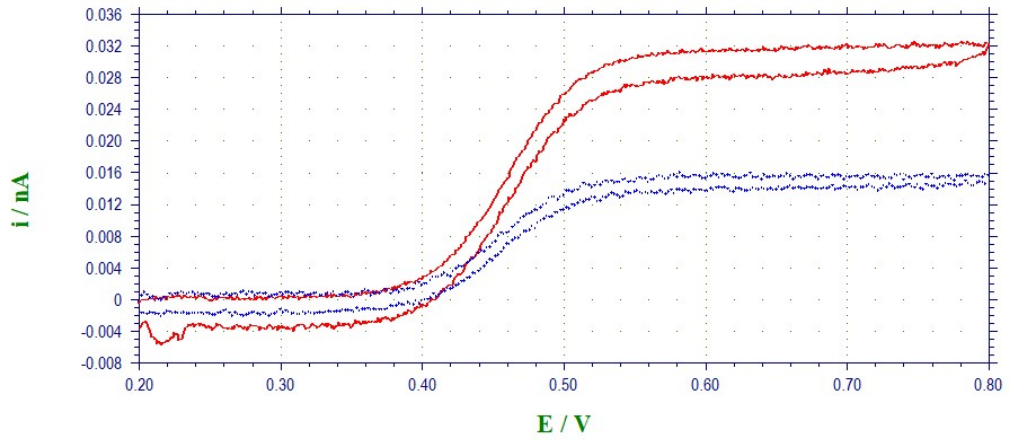
Şekil 4.47. Nano (4) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s, S; 30, C;  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$



Şekil 4.48. Üretilen platin nano (4) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s



**Şekil 4.49.** Nano (5) elektrotun CV yöntemi ile kaplanması.  $v$ ; 0,1 V/s, S; 30, C;  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$



**Şekil 4.50.** Üretilen platin nano (5) elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s

**Çizelge 4.3.** Üretilen nanoelektrotlara ait kaplama öncesi akım, yarıçap ve alanı gösterilmektedir

Nano Elektrot No	Akım (i)/ nA	Yarıçap (r)/ nm	Elektrot Alanı (A)/ nm <sup>2</sup>
1	$7,092 \times 10^{-2}$	69,604	15212,41

**Çizelge 4.3.** (Devam) Üretilen nanoelektrotlara ait kaplama öncesi akım, yarıçap ve alanı gösterilmektedir

2	$1,857 \times 10^{-2}$	18,225	1042,95
3	$1,556 \times 10^{-2}$	152,713	73228,75
4	$3,590 \times 10^{-2}$	35,234	3898,10
5	$3,126 \times 10^{-2}$	30,680	2955,56
Ortalama	$3,444 \times 10^{-2}$	61,291	19267,55
Standart Sapma	$2,2087 \times 10^{-2}$	54,53845	30670,39
Güven Aralığı	$3,444 \times 10^{-2} \pm 3,019 \times 10^{-2}$	$61,291 \pm 53,724$	$19267,55 \pm 16888,75$

Alan hesabı için  $\pi = 3,14$  alınmıştır.

**Çizelge 4.4.** Üretilen nanoelektrotlara ait kaplama sonrası akım, yarıçap ve alanı gösterilmektedir

Nano Elektrot No	Akım (i)/ nA	Yarıçap (r)/ nm	Elektrot Alanı (A)/ nm <sup>2</sup>
1	$1,709 \times 10^{-3}$	1,67729	8,83377
2	$5,096 \times 10^{-3}$	5,00146	78,5458
3	$3,562 \times 10^{-2}$	34,9592	3837,54
4	$7,875 \times 10^{-3}$	7,7289	187,571
5	$1,528 \times 10^{-2}$	14,9965	706,170
Ortalama	$1,312 \times 10^{-2}$	12,8727	963,732
Standart Sapma	$1,3537 \times 10^{-2}$	13,28605	1629,641
Güven Aralığı	$1,312 \times 10^{-2} \pm 1,15 \times 10^{-2}$	$12,87267 \pm 11,6457$	$963,7321 \pm 1428,4433$

Kaplama sonucu nanoelektrotta da mikroelektrotta olduğu gibi yzeyi üzerinde çatlaklar oluşturularak nanometre boyuttan daha küçük pikometre ve hatta femtometre boyutta gözenekli yapı elde edilmiştir. Kaplama öncesi ve kaplama sonrası akım, yarıçap ve alanlara bakıldığında azalma gözlenmiştir. Güven aralığı % 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır.



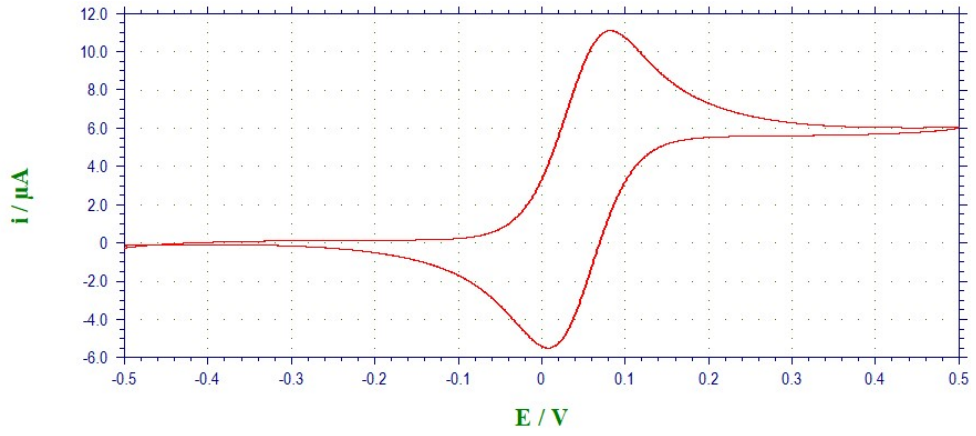
## 5. TARTIŞMA

Bu çalışmada optimizasyon işlemlerinden sonra elektrotların üretimi ve kaplama işlemleri başarıyla tamamlanmıştır. Üretim aşamasında mikroelektrotların yanı sıra nanoelektrotlar da farklı boyutlarda elde edilebilmektedir. Uygulanan yöntem ile birçoğu 50 nm'nin altında yarıçapa sahip platin nanoelektrotlar üretilmektedir. Ayrıca ticari olarak temin edilen Pt (2mm) çalışma elektrotuna ve üretilen çalışma elektrotlarına uygulanan kaplama sonucu, çalışma elektrotlarının yarıçapları yaklaşık 10 kat azalmaktadır.

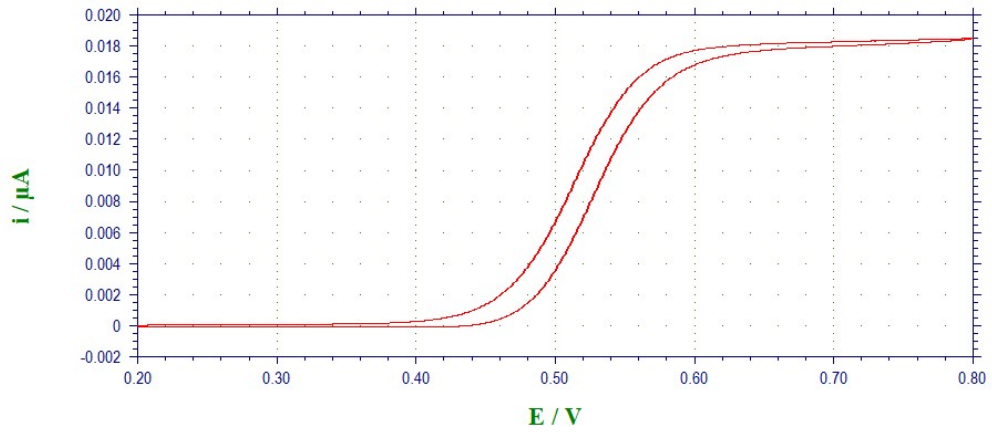
Üretilen mikroelektrotların toplam yarıçapı nm boyuta kadar inerken nanoelektrotların boyutu 10 nm'nin altına kadar inerek platin elektrotlarda toplam alan da azaltılmaktadır. Aynı zamanda üretilen mikroelektrotlar kaplandıktan sonra tekrar parlatılıp kullanılabilir. Ancak nanoelektrotlarda kaplama sonrası tekrar parlatma sonucu elektrot boyutu artacağı için bu yöntem tercih edilmemiştir.

### 5.1. Platin Çalışma Elektrotu, Üretilen Platin Mikroelektrot ve Nanoelektrotun Kaplama Öncesi Karşılaştırılması

Ticari olarak temin edilen Pt çalışma elektrodu ve üretilen Pt mikro ve nano elektrotların CV yöntemi ile ferrosen ortamında ölçülen voltamogramları karşılaştırılmıştır. Ölçülen akımlar ile elektrot yarıçapı ve yüzey alanı hesaplanmıştır ve üç tip elektrot için aynı tarama hızında alınan katodik ve anodik pik potansiyelleride verilmiştir (Çizelge 5.1.). Şekil 5.1'de ticari olarak temin edilen Pt çalışma elektrodun, Şekil 5.2'de üretilen Pt mikroelektrodun, Şekil 5.3'te ise üretilen Pt nanoelektrodun ferrosen ortamında elde edilen voltametrik cevabı verilmiştir.

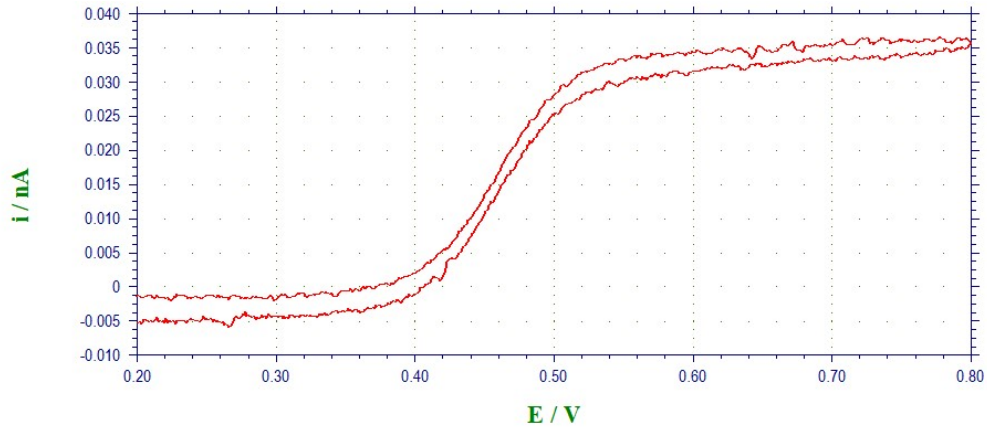


**Şekil 5.1.** Pt çalışma elektrotun ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s, C:  $1 \times 10^{-3}$  M



**Şekil 5.2.** Üretilen platin mikroeletrotun ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s, C:  $1 \times 10^{-3}$  M





**Şekil 5.3.** Üretilen nanoelektrotun ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s,  $C$ :  $1 \times 10^{-3}$  M

**Çizelge 5.1.** Üç tip elektrodun kaplama öncesi akım, yarıçap, alan ve pik potansiyel aralıklarının karşılaştırılması

	Platin (2mm) Çalışma Elektrodu	Platin Mikroelektrot	Platin Nanoelektrot
Akım (i)	$1,086 \times 10^{-2}$ mA	$1,768 \times 10^{-2}$ $\mu$ A	$3,590 \times 10^{-2}$ nA
Yarıçap (r)	1,0579 mm	17,352 $\mu$ m	35,234 nm
Alan (A)	0,3514 mm	945,43 $\mu$ m <sup>2</sup>	3898,10 nm <sup>2</sup>
Pik Potansiyelleri ( $E_p^k, E_p^a$ )	0,083-0,008 V	0,513-0,529 V	0,460-0,465 V

Platin çalışma elektrodu ve üretilen mikro ve nano elektrotların akımları karşılaştırıldığında sırasıyla mA,  $\mu$ A ve nA olduğu görülmektedir. Akımlara bağlı olarak da yarıçap boyutları mm,  $\mu$ m ve nm olarak değişmektedir. Bu ölçümler de üretimin başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

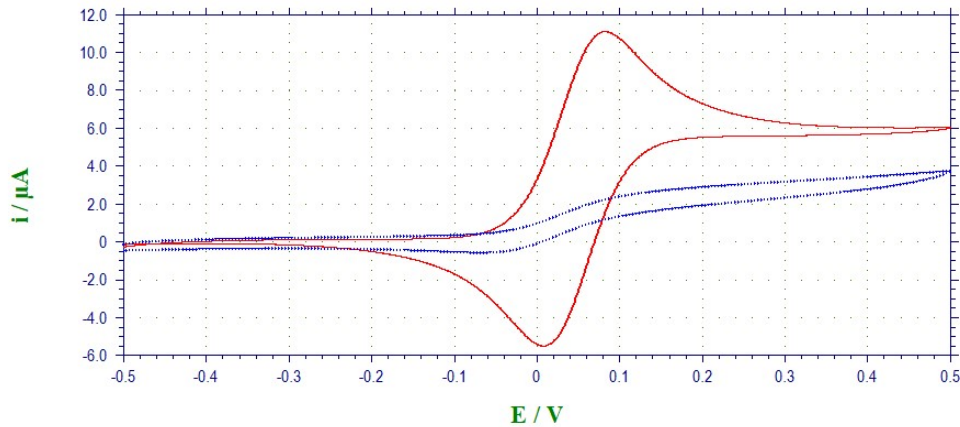
## 5.2. Kaplamanın Elektrotların Boyutuna Etkisi

Cr (VI) ile kaplamanın elektrot boyutuna etkisi oldukça büyüktür. Şekil 5.4'te

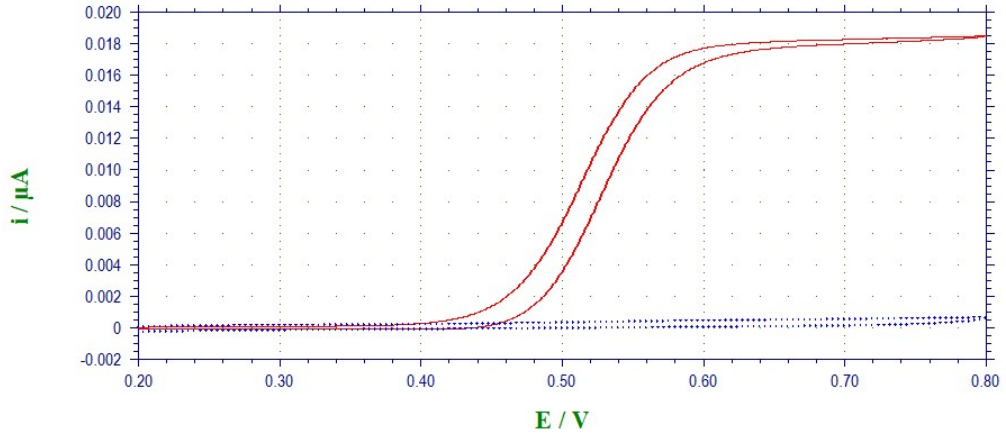
$20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , 0,1 V/s tarama hızı ve tarama sayısı 30 uygulama sonucunda kaplamanın etkisi görülmektedir. Cr (III) kaplanmış olan platin elektrotların voltamogramı açısız difüzyonun göstergesi olan sigmoidal bir şekle sahiptir. Kararlı hal akımının büyüklüğü, kaplama öncesi akımdan daha fazladır. Bu sonuçlar, platin elektrotların yüzeyinin kısmen elektron transferini engelleyen Cr (III) iyonu ile kaplandığını göstermiştir.

Kaplama derişim optimizasyonu sırasında  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10 \times 10^{-3}$ ,  $15 \times 10^{-3}$ ,  $20 \times 10^{-3}$  M  $K_2Cr_2O_7$  çözeltileri 0,1 M NaCl'de hazırlanmıştır. Çözelti derişimi arttıkça daha çok kaplama ve kararlı durum olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda kaplama sonucu yarıçapta da azalma olmaktadır. Kaplama sonucu oluşan nano gözenekler yarıçap ile birlikte alanı da azaltmaktadır.

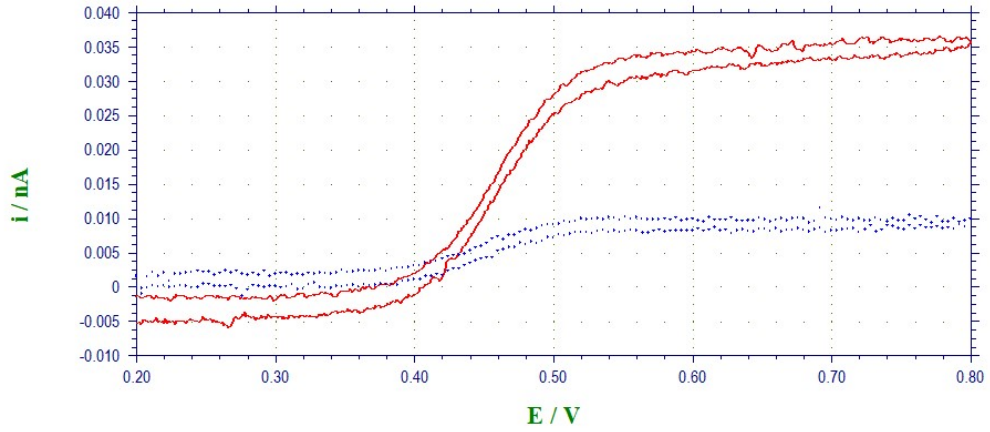
Şekil 5.4'te ticari olarak temin edilen Pt çalışma elektrodun, Şekil 5.5'te üretilen Pt mikroelektrodun, Şekil 5.6'da ise üretilen Pt nanoelektrodun kaplama öncesi ve kaplama sonrası ferrosen ortamında elde edilen voltametrik cevapları verilmiştir. Elektrotların akım, yarıçap, yüzey alan değişimleri ve aynı tarama hızındaki anodik ve katodik pik potansiyelleri Çizelge 5.2'de verilmektedir.



**Şekil 5.4.** Platin çalışma elektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s,  $C$ :  $1 \times 10^{-3}$  M



Şekil 5.5. Üretilen platin mikroelektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s, C:  $1 \times 10^{-3}$  M



Şekil 5.6. Üretilen platin nanoelektrotun kaplama öncesi (-) ve kaplama sonrası (●) ferrosen ortamındaki yükseltgenmesine ait voltamogram.  $v$ ; 0,05 V/s, C:  $1 \times 10^{-3}$  M

Çizelge 5.2'de kaplama sonucu platin çalışma elektrodu, mikro ve nano elektrotların akımlarının azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca yarıçaplarının ve alanlarının da azalması kaplamanın başarı ile sonuçlandığını göstermektedir.

**Çizelge 5.2.** Üç tip elektrodun kaplama sonrası akım, yarıçap, alan ve potansiyel aralıklarının karşılaştırılması

	Platin (2mm) Çalışma Elektrodu	Platin Mikroelektrot	Platin Nanoelektrot
Akım (i)	$1,212 \times 10^{-3}$ mA	$8,194 \times 10^{-5}$ $\mu$ A	$7,875 \times 10^{-3}$ nA
Yarıçap (r)	0,3534 mm	0,08042 $\mu$ m	7,72890 nm
Alan (A)	0,03922 mm	0,0203 $\mu$ m <sup>2</sup>	187,571 nm <sup>2</sup>
Pik Potansiyelleri ( $E_p^k, E_p^a$ )	0,0161-0,0260 V	0,475-0,476 V	0,448-0,447 V

### 5.3. Kaplama Öncesi ve Kaplama Sonrası Akım ve Yarıçap Ölçülerinin Karşılaştırılması

Üç tip elektrodun kaplama öncesi akım ve yarıçap boyutları karşılaştırıldığında üretimin başarılı olduğu gözlenmiştir. Kaplama öncesi ile sonrasındaki farklılıklardan kaplamanın başarılı şekilde gerçekleştiği gözlenmektedir. Çizelge 5.3'te üç tip elektrodun da kaplama öncesi ve kaplama sonrası akım ve yarıçapları karşılaştırılmıştır. Üç tip elektrodun da tahmin edilen boyutta olduğu gözlenmektedir.

**Çizelge 5.3.** Üç tip elektrodun kaplama öncesi ve kaplama sonrası akım ve yarıçaplarının karşılaştırılması

	Kaplama Öncesi Akım (i)	Kaplama Sonrası Akım (i)	Kaplama Öncesi Yarıçap (r)	Kaplama Sonrası Yarıçap (r)
Platin Çalışma (2mm)Elektrodu	$1,086 \times 10^{-2}$ mA	$1,212 \times 10^{-3}$ mA	1,0579 mm	0,3534 mm
Platin Mikroelektrot	$1,768 \times 10^{-2}$ $\mu$ A	$8,194 \times 10^{-5}$ $\mu$ A	17,352 $\mu$ m	0,08042 $\mu$ m
Platin Nanoelektrot	$3,590 \times 10^{-2}$ nA	$7,875 \times 10^{-3}$ nA	35,234 nm	7,72890 nm

Platin çalışma elektrodu kaplandıktan sonra akım ölçümünde % 88,84 azalma gözlenmiştir. Buna bağlı olarak yarıçapta da % 88,84 azalma olmaktadır. Platin mikroelektrodun kaplandıktan sonraki akım ölçümünde % 95,54 azalma gözlenmiştir. Aynı şekilde yarıçap da % 95,54 azalmıştır. Platin nanoelektrodun kaplandıktan sonra akım ölçümünde ise % 78,06 azalma gözlenmektedir. Nanoelektrodun yarıçapında da % 78,06 azalma olmaktadır. Üç boyutta da yaklaşık % 80 kaplama olduğu gözlenmiştir.



## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda mikro ve nano elektrotlar başarılı bir şekilde üretilmiştir. Platin mikro ve nano elektrot üretimi için bir tane mikro tel borosilikat cam borunun içine yerleştirilip söz konusu yöntem uygulanmıştır. Mikro ve nano elektrotların üretim aşamalarında olumlu sonuçlar elde etmek için telin cam boru içindeki konumuna ve cihaza yerleştirilmedeki konumuna çok dikkat etmek gerekir. Üretimden sonra da parlatma aşamasında, parlatma cihazına yerleştirmede ve parlatma süresinde gerekli dikkat gösterilmelidir. Parlatma aşaması sırasında çok iyi özen gösterilirse yarıçapı 50 nm'nin altında nano elektrotlar elde edilebilir.

Kaplama için uygulanan optimizasyon çalışmalarında her bir çalışma beş defa tekrarlanmıştır. Voltamogramların sigmoidal şekline bakılarak ve daha düşük akım göstermiş olmasına dikkat edilerek optimizasyon aşamaları tamamlanmıştır. Ayrıca optimizasyon çalışmasında platin elektrot yüzeyinde Cr (III) filmi oluşturmak için hem dönüşümlü voltametri hem de doğrusal voltametri yöntemleri ile kaplama yapılmıştır. Bunun sonucunda dönüşümlü voltametri yöntemi tercih edilerek diğer uygulamalara geçilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, platin elektrotlar üzerinde Cr (III) filmi oluştururken yüzeyinde oluşan iğne deliklerinin kullanılmasıdır. Bu teknikler ile sonuçlar, kaplamadaki iğne deliklerinin ayrı ayrı nano gözenek elektrot olarak davrandığını kanıtlamıştır.

Bundan sonra yapılacak çalışmalarda farklı tarama hızlarında farklı derişimlerde kaplama yapılabilir. Platin tel yerine altın ve gümüş tel ile farklı elektrotlar hazırlanarak kaplama çalışması yapılabilir. Kromat dışında farklı bir yalıtkan madde ile kaplama denemeleri yapılabilir.

Üretilen platin mikro ve nano elektrotlarla çok düşük derişimlerde ilaç etken maddesi tayini için yöntem geliştirilebilir. Kromat iyonu ile kaplama yapılarak da bu çalışma yenilenebilir. Nano boyutlu elektrotlar ve hazır çalışma elektrotlar ile yapılan analitik tayin sonuçları karşılaştırılabilir.

Bir çalışmada mikro veya nanoboyutlu elektroda ihtiyaç duyulduğunda ticari olarak temin edilen örneği platin (2mm) çalışma elektroduna dikromat kaplama çalışması

uygulanarak istenilen boyuta getirilebilir. Günümüzde ticari olarak temin edilen mikroelektrotlarda yapılan çalışmalar, kaplama uygulanmış bu tür elektrotlarla da yapılabilir.

Son zamanlarda yüksek çözünürlüklü elektrokimyasal görüntüleme hızla ilerleme sağlamıştır. Nanoelektrotlar, nanometre aralıklarındaki bireysel nesnelere elektrokimyasal aktivitelerini görselleştirmeye yardımcı olmuştur. Bununla birlikte, analiz edilen nesne algılama ucu boyut aralığında bulunuyorsa, uçtaki elektrokimyasal reaksiyonun etkisi göz önüne alınmalıdır.



## KAYNAKLAR

- Anonim, 2015. Mikroskop Nedir. <http://www.yenibiyoloji.com/mikroskop-nedir-mikroskobun-kisimlari-cesitleri-ve-ozellikleri-2769/> (15.03.2018).
- Amatore, C., Lefrou, C., 1990. *Journal Electroanalytical Chemistry*, 296:335.
- Amemiya, S. J., Shen, M., Ishimatsu, R., Kim, J., 2012. Quantitative Imaging of Ion Transport through Single Nanopores by High-Resolution Scanning Electrochemical Microscopy. *American Chemical Society*, 134, 9856–9859.
- Arrigan, W.M., 2004. Nanoelectrodes, nanoelectrode arrays and their applications. *Analyst*, 129, 1157-1165.
- Bagotsky, V.S., 2006. *Fundamentals of Electrochemistry, Second Edition*. Wiley-Interscience, 172p.
- Bard, A.J., 2001. Diffusion-Controlled Currents at Ultramicroelectrodes. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons. Inc., New York, 168-176.
- Bond, A. M., Fleischmann, M., Robinson, J., 1984. *Journal Electroanalytical Chem.* 168:299.
- Brett, M.A.C., Brett, A.M.O., 2005. *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*. Oxford Science Publications, 92-95.
- Brett, M.A.C., Brett, A.M.O., 2005. *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*. Oxford Science Publications, 188p.
- Chen, S., Liu Y., Zhang Q., 2010. The voltammetric responses of nanometer-sized electrodes in weakly supported electrolyte: A theoretical study. *Electrochimica Acta*, 5, 8280–8286.
- Etienne, M., Anderson, E.C., Evans, S.R., Schuhmann, W., Fritsch, I., 2006. Feedback independent Pt nanoelectrodes for shear force-based constant-distance mode scanning electrochemical microscopy. *Anal. Chem.* 78, 7317–7324.
- Fleischmann, M., Lasserre, F., Robinson, J. and Swan, D., 1984. The application of microelectrodes to the study of homogeneous processes coupled to electrode reactions: Part I'EC and CE reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 97-114.
- Geref, R., Peat, R., Pether L.M., Pletcher, D., Robinson, J., *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 1993, Ellis Harwood Series in Physical Chemistry, London, England.
- Gökmeşe, E., 2004. Bazı Bis-İmino-Taç Eterlerin Çeşitli Voltametrik Tekniklerle Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.



- Gökmeşe, F., 2004. Bazı Naftaldimin Ve Salisilaldiminlerin Çeşitli Voltametrik Tekniklerle Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gökmeşe, F., Gökmeşe, E., Emire, Z., 2016. A simple and rapid method for preparing carbon nanopore electrode ensemble (CNEE) by coating a commercial glassy carbon (GC) electrode with chromate. *Hittite Journal of Science and Engineering*, 3(1), 01-07.
- Gündüz, T., 2005. *Enstrümental Analiz*. Gazi Kitap Evi, Ankara.
- Gündüz, T., 2007. *Elektroanalitik Kimya. İstrümental Analiz*. Gazi Kitabevi, Ankara, 849-897.
- Karabudak, F., 2013. *Voltametrik Yöntemler Ve Uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi. Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Kayseri.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F., 1988. *Enstrümental Analiz İlkeleri (Skoog'tan çeviri)*. Bilim Kitap Evi, Ankara.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F., 1999. *Analitik Kimya Temelleri (Skoog'tan çeviri)*. Bilim Kitap Evi, Ankara
- Kissinger, P.T., Heinman, W.R., 1996. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Second Edition, Revised and Expanded*. New York, 11-14.
- Kissinger, P.T., Heinman, W.R., 1996. *Microelectrode. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Second Edition, Revised and Expanded*. New York, 306-308.
- Koichai A., Koichai T., 1983. Theory of linear sweep voltammetry with finite diffusion space. *J. Elektronal. Chem.*, 146, 417-424.
- Lia Y., Wanga, H., Gongb, Y., 2018. Epoxy-sealed single Pt nanoelectrodes: Fabrication and electrocatalytic performance for the methanol oxidation reaction. *Electrochemistry Communications*, 86, 63 -67.
- Lopez, R.J., Gossage, Z.T., Simpson, B.H., Schorr, N.B., 2016. Soft Surfaces for Fast Characterization and Positioning of Scanning Electrochemical Microscopy Nanoelectrode Tips. *Anal. Chem.*, 88 (20), pp 9897–9901.
- Los, P., Gladysz, O., 2008. The electrochemical nucleation of copper on disc-shaped ultramicroelectrode in industrial electrolyte. *Electrochimica Acta*, 54, 801-807.
- Magnuszewska, J., Krogulec T., 2013. Application of hot platinum microelectrodes for determination of flavonoids in flow injection analysis and capillary electrophoresis. *Analytica Chimica Acta*, 786, 39– 46.
- Marken, F., Neudeck, A., Bond, A.M., 2010. *Electrode Geometry, Size, and Collection Effects. Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications, Second Edition*, Ed: Scholz F., Springer. New York, 74-78.

- Mauzeroll, J., Mezour, M.A., Morin, M., 2011. Fabrication and Characterization of Laser Pulled Platinum Microelectrodes with Controlled Geometry. *American Chemical Society*, 2378–2382.
- McCreery, R.L., Clark, W.J., 2002. Inhibition of Corrosion-Related Reduction Processes via Chromium Monolayer Formation. *Journal of The Electrochemical Society*, 149 B379-B386.
- Mercan, H., 2010. Triazin Grubu Pestisitlerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Tayinleri. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Mirkin, M.V., Laforge, F.O., Velmurugan, J., Wang, Y., 2009. Nanoscale imaging of surface topography and reactivity with the scanning electrochemical microscope. *Anal. Chem.*, 81(8), 3143–3150.
- Mirkin, M.V., Wang, Y., Noel, J.-M., Velmurugan, J., Nogala, W., , Lu, C., et al., 2012. Nanoelectrodes for determination of reactive oxygen and nitrogen species inside murine macrophages. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 109, 11534–11539.
- Murray, R.W., 2008. Nanoelectrochemistry; metal nanoparticles, nanoelectrodes and nanopores. *Chemical Reviews*, 108, 2688-2720.
- Onur, R., 1996. *Biyolojik Sinyal Kaydı ve İşleme Yöntemleri*, İzmir.
- Penner, R. M., Heben, M. J., and Lewis, N. S., 1989. *Anal. Chem.* 61: 1630.
- Pielth W., 2008. *Electrochemistry for Materials Science*. Elsevier science.
- Robert, C.L., Sanchez, C., Fontaine, O., 2012. Sol–Gel Route to Zirconia–Pt–Nanoelectrode Arrays 8 nm in Radius: Their Geometrical Impact in Mass Transport. *Langmuir*, 28 (7), pp 3650–3657.
- Schuhmann, W., Clausmeyer, J., 2016. Nanoelectrodes: Applications in electrocatalysis, single-cell analysis and high-resolution electrochemical imaging. *Trends in Analytical Chemistry*, 79, 46–59.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 1996. Laktik Asitin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi, *Analitik Kimya*. 695-698.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. 1996. *Analitik Kimya*, Bilim Yayınları, Ankara, 497s.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2004. Voltametri. *Analitik Kimya Temel İlkeler*, Editörler: Kılıç, E., Yılmaz, H., Bilim Yayınları, Ankara, 655-704.
- Sutter, 2012. P-2000 Laser-Based Micropipette Puller System Operation Manual. Rev.2.4. 415-883-0128.

- Sutter, 2010. BV-10 Micropipette Beveler Operation Manual. Rev.2.10. 415-883-0128
- Svenson, E., 2006. Plating Resources, Inc. Cocoa, Florida, USA 1980.
- Tseng, T.T.-C., Gusviputri, A., Hoa, L.N.Q., 2015. A simple, sensitive and compact electrochemical ELISA for estradiol based on chitosan deposited platinum wire microelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 758, 59–67.
- Türe, M., 2009. Fenilefrin Hidroklorür'ün Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi ve Ticari İlaç Formlarından Miktarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale.
- Wang, J., 2000. Analytical Electrochemistry. Second Edition, John Wiley and Sons, Inc. New York, 203 p.
- Wang, J., 2000. Microelectrodes. Analytical Electrochemistry, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, 128-134.
- White, J. G., and Jorgenson, J.W., 1986. *Anal. Chem.* 58:2992.
- White, H.S., Jodie L. Conyers, Jr., 2000. Electrochemical Characterization of Electrodes with Submicrometer Dimensions. *Anal. Chem.* , 72, 4441-4446.
- White, H.S., Zhang, B., Zhang, Y., 2004. The Nanopore Electrode. *Anal. Chem.*, 76 (21), pp 6229–6238.
- Wightman, R.M., 1985. Microvoltammetric electrodes, Department of Chemistry Indiana University Bloomington, Indiana.
- Wightman, R.M., Wipf, D.O., in: A.J. Bard (Ed.), 1988. Voltammetry at Ultramicroelectrodes, *Electroanalytical Chemistry*, 15.
- Yalçın, H., Gürü, M., 2010. İnhibitörler, Elektrokimya ve Uygulamaları. Palme yayıncılık, 218s.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1993. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Yılmaz, S., 2016. Örnek Uygulamalarıyla Elektroanalitik Kimya. Gazi Kitap Evi, Ankara, 74-153.
- Zen, J.M., Chang, J.L., 2006. Fabrication of disposable ultramicroelectrodes: Characterization and applications. *Electrochemistry Communications* (8) 571–576.
- Zeuthen, T., 2005. Microelectrodes. University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark. Elsevier, 25p.
- Zhang, B., Yongxin L., Bergman, D., 2009. Preparation and Electrochemical Response of 1–3 nm Pt Disk Electrodes . *Anal. Chem.*, 81 (13), pp 5496–5502.

- Zhang, B., Oja, S.M., Wood, M., 2012. Nanoscale Electrochemistry. American Chemical Society, 85, 473-486.
- Zhaoyang, W., 2006. Platinum nanoparticle-modified carbon fiber ultramicroelectrodes. Sensors and Actuators B, 119, 295-301.
- Zoski, C.G., 2007. Handbook of Electrochemistry. New Mexico State University Department of Chemistry and Biochemistry Las Cruces, New Mexico, USA, 879 p.
- Zoski, C.G., 2007. Microelectrodes, Handbook of Electrochemistry. New Mexico State University Department of Chemistry and Biochemistry Las Cruces, New Mexico, USA, 171-173.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : DİNÇ, Saadet

Uyruğu : T.C.

Doğum Tarihi ve Yeri : 11.05.1990 – Bingöl

Medeni Hali : Evli

Telefon : 05469248920

e-mail : saadet\_cakmak90@hotmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2012
Lise	Bahçelievler Lisesi_İstanbul	2007

### Yabancı Dil

İngilizce