

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

**LAZERLE ÇEKME YÖNTEMİ İLE ÇOKLU NANODİSK  
PLATİN ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Hülya YILDIZ**

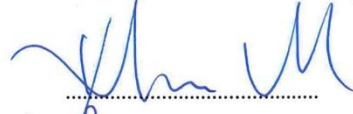
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

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

**OCAK 2016**  
**ÇORUM**

Hülya YILDIZ tarafından hazırlanan “Lazerle Çekme Yöntemi İle Çoklu Nanodisk Platin Elektrotların Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 07/01/2016 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. İbrahim USLU (Jüri Başkanı)



Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE (Danışman)



Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE (Üye)



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 15.01.2016 tarih ve 2016/105 sayılı kararı ile Hülya YILDIZ’ ın Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Vekili

## 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.

  
Hülya YILDIZ

# LAZERLE ÇEKME YÖNTEMİ İLE ÇOKLU NANODİSK PLATİN ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Hülya YILDIZ

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Ocak 2016

## ÖZET

Lazerle çekme yöntemi ile çoklu nanodisk platin elektrotlar üretilmiştir. Üretilen çoklu nanodisk platin elektrotların karakterizasyonu dönüşümlü voltametri ile yapılmıştır. Ferrosen içerisinde alınan voltamogramlara ait akımlar yardımı ile nanoelektrotların yaklaşık yarıçap büyüklükleri hesaplanmıştır. Ayrıca voltamogramların şeklinden elektrotların yüzey düzgünlüğü hakkında bilgi edinilmiştir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile nanoelektrotların yüzey görüntüleri alınmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Nanodisk, platin, taramalı elektron mikroskopu, dönüşümlü voltametri

**FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF MULTI NANODISC  
PLATINUM ELECTRODES BY LASER PULLING METHOD**

Hülya YILDIZ

HITIT UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2016

**ABSTRACT**

Multi nanodisc platinum electrodes were produced by laser pulling method. The produced multi nanodisc platinum electrodes' characterization were examined by cyclic voltammetry. Approximate radius size were calculated by current belongs to voltammogram which taken in ferrocene solution. Also, informations about smoothness of nanoelectrodes were received from shape of voltammogram. Nanoelectrodes' images were obtained by scanning electrochemical microscopy.

**Keywords:** Nanodisc, platinum, scanning electrochemical microscopy, cyclic voltammetry

## TEŞEKKÜR

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

Üstün bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, çalışmalarım boyunca bana destek olan değerli hocam Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yanımda olan ve beni yalnız bırakmayan çalışma arkadaşlarım Tuğba DEMİR ve Hayriye ARSLAN'a teşekkür ederim.

Manevi desteğini esirgemeyen ve yanımda olan ev arkadaşım Saliha ALTINER'e teşekkür ederim.

Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine FEF19004.15.002 numaralı projeye verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

Bütün eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yanımda olan, beni bugünlere getiren babam Mehmet YILDIZ, annem Fatma YILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Maddi ve manevi olarak bana destek veren ve hep yanımda olan ablam Meryem BARUTCU, eniştem Doğan BARUTCU'ya ve abim Yavuz YILDIZ'a teşekkür ederim ve sevgilerimi sunarım.

**Bu tez çalışmasına, FEF19004.15.002 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüęü'ne teşekkür ederiz.**

**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
RESİMLER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Elektroanalitik Kimya.....	3
2.1.1. Voltametri .....	3
2.2. Mikroelektrotlar .....	9
2.2.1. Mikroelektrotlarda difüzyon .....	10
2.3. Ultramikroelektrotlar .....	11
2.3.1. Ultramikroelektrotlardaki difüzyon kontrollü akımlar .....	11
2.3.2. Ultramikroelektrotların türleri .....	12
2.3.3. Büyük genlikli potansiyel adım uygulamaları için akım cevapları.....	13
2.3.4. Ultramikroelektrotlardaki davranışın özeti .....	16
2.4. Nanoelektrotlarda Elektrokimya.....	17
2.5. Elektrot Geometrisi, Boyutu ve Taşınım Etkileri .....	20
2.6. Nanoelektrotların Faydaları .....	22
2.7. Nanoelektrotların Uygulamaları .....	25



**Sayfa**

2.7.1. Fiziksel elektrokimya.....	25
2.7.2. Görüntüleme bilimi.....	25
2.7.3. Analitiksel bilim.....	26
2.8. Nanoelektrot Üretimi ve Karakterizasyonu.....	27
2.9. Kaynak Araştırması.....	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	36
3.1. Çoklu Nanodisk Pt Elektrot Üretimi Sırasında Kullanılan Cihaz.....	36
3.1.1. Sutter P-2000 lazer-bazlı mikropipet çekme cihazı.....	36
3.1.2. BV-10 mikropipet parlatma cihazı.....	37
3.1.3. Mikroskop.....	38
3.2. Elektrokimyasal Ölçme Sistemi.....	39
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması.....	39
3.4. Spektroskopik Cihazlar.....	40
3.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	40
3.5. Yöntem.....	40
4. DENEY SONUÇLARI.....	44
4.1. Tekli Platin Nanoelektrotların Üretimi.....	44
4.1.1. Tekli platin nanoelektrotların üretiminde inceltme işlemi sonuçları.....	44
4.1.2. Tekli platin nanoelektrotların üretiminde kaynaştırma işlemi sonuçları ..	45
4.1.3. Tekli platin nanoelektrotların üretiminde çekme işlemi sonuçları.....	47
4.2. İkili Platin Nanoelektrotların Üretimi.....	48
4.2.1. İkili platin nanoelektrotların üretiminde inceltme işlemi sonuçları.....	48
4.2.2. İkili platin nanoelektrotların üretiminde kaynaştırma işlemi sonuçları ....	49
4.2.3. İkili platin nanoelektrotların üretiminde çekme işlemi sonuçları.....	50
4.3. Üçlü Platin Nanoelektrotların Üretimi.....	51

**Sayfa**

4.3.1. Üçlü platin nanoelektrotların üretiminde inceltme işlemi sonuçları.....	51
4.3.2. Üçlü platin nanoelektrotların üretiminde kaynaştırma işlemi sonuçları ...	52
4.3.3. Üçlü platin nanoelektrotların üretiminde çekme işlemi sonuçları .....	53
4.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) Sonuçları.....	54
4.4.1. Tekli platin nanoelektrotlara ait dönüşümlü voltametri (CV) sonuçları... 55	
4.4.2. İkili platin nanoelektrotlara ait dönüşümlü voltametri sonuçları .....	59
4.4.3. Üçlü platin nanoelektrotlara ait dönüşümlü voltametri sonuçları.....	63
4.5. Üçlü Platin Nanoelektrotlar İçin SEM Sonuçları .....	66
5. TARTIŞMA .....	67
5.1. Parlatmanın Elektrot Boyutuna Etkisi .....	67
5.2. Lazer Uygulamasının Elektrot Boyutuna Etkisi .....	71
5.3. Tekli, İkili ve Üçlü Platin Nanoelektrotların Karşılaştırılması.....	72
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	77
KAYNAKLAR .....	78
ÖZGEÇMİŞ .....	81

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Nanoelektrotların kararlı hal voltametrik karakterizasyonu (Arrigan, 2004) .....	18
Çizelge 2.2. Tersinir elektron transferi ve yaygın olarak kullanılan elektrot geometrileri için Randles-Sevcik ifadeleri (Sevcik ve Randles, 1948; Matsuda ve Ayabe, 1955; Neudeck ve Dittrich, 1991).....	21
Çizelge 4.1. Üretilen tekli platin nanoelektrotlara ait ortalama yarıçap ve ortalama akımları göstermektedir .....	58
Çizelge 4.2. Üretilen ikili platin nanoelektrotlara ait ortalama yarıçap ve ortalama akımı göstermektedir .....	62
Çizelge 4.3. Üretilen üçlü platin nanoelektrotlara ait ortalama yarıçap ve ortalama akımı göstermektedir .....	65
Çizelge 5.1. Tekli, ikili ve üçlü platin nanoelektrotların % 95 güven aralığında hesaplanan ortalama yarıçapları.....	74

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Dönüşümlü voltametrik deneyde potansiyel zaman uyarma sinyali (Wang, 2000).....	5
Şekil 2.2. Tersinir bir $O + ne^- \rightleftharpoons R$ redoks işlemi için dönüşümlü voltamogram şekli.....	6
Şekil 2.3. Başlangıç potansiyeline karşılık gelen bir dönüşümlü voltametrik deney sırasında, farklı zamanlarda redoks çiftinin indirgenmiş ve yükseltgenmiş formlarının derişim dağılımı (a) ileri ve geri taramalar sırasında çiftin formal potansiyeli (b, d) ve reaktantın yüzey derişiminin sıfırlanması (Wang, 2000).....	6
Şekil 2.4. Nanoelektrot geometrileri, yarıküresel elektrot, düzgünleştirilmiş disk elektrot ve aşındırılmış disk elektrot (Arrigan, 2004).....	17
Şekil 2.5. Nanoelektrot dizileri ya da toplulukları için difüzyon: üstteki dizinin her bir elektrot için difüzyon sistemini alttaki ise çakışan difüzyon sistemleridir (Arrigan, 2004).....	19
Şekil 2.6. 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).....	21
Şekil 2.7. Üretim sırası özet a) pipet çekme tekniğiyle Pt nanodisk elektrotlar için b) İğne uç bir nanoelektrodun SEM görüntüsü c) Bir nanoelektrodun ön tarafının SEM görüntüsü d) Pt nanodiskin yakından görüntüsü (Katemann ve Schuhmann, 2002).....	31
Şekil 3.1. Lazerli çekme yöntemi ile tekli platin nanoelektrot üretim şeması.....	42
Şekil 3.2. Lazerle çekme yöntemi ile çoklu nanodisk platin elektrot üretimi.....	42
Şekil 4.1. Yarıçapı 87 nm olan tekli Pt nanodisk elektrotta $10^{-3} \text{ M}$ ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v$ : 0,01 V/s).....	56
Şekil 4.2. Yarıçapı 17 nm olan tekli Pt nanodisk elektrotta $10^{-3} \text{ M}$ ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v$ :0,01 V/s).....	56
Şekil 4.3. Yarıçapı 69 nm olan tekli Pt nanodisk elektrotta $10^{-3} \text{ M}$ ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v$ :0,01 V/s).....	57

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.4. Yarıçapı 119 nm olan tekli Pt nanodisk elektrotta $10^{-3}$ M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v:0,01$ V/s).....	57
Şekil 4.5. Yarıçapı 68 nm olan tekli Pt nanodisk elektrotta $10^{-3}$ M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v:0,01$ V/s).....	58
Şekil 4.6. Yarıçapı 73 nm olan ikili Pt nanodisk elektrotta $10^{-3}$ M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v: 0,01$ V/s).....	60
Şekil 4.7. Yarıçapı 97 nm olan ikili Pt nanodisk elektrotta $10^{-3}$ M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v: 0,01$ V/s).....	60
Şekil 4.8. Yarıçapı 109 nm olan ikili Pt nanodisk elektrotta $10^{-3}$ M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v: 0,01$ V/s).....	61
Şekil 4.9. Yarıçapı 370 nm olan ikili Pt nanodisk elektrotta $10^{-3}$ M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v: 0,01$ V/s).....	61
Şekil 4.10. Yarıçapı 412 nm olan ikili Pt nanodisk elektrotta $10^{-3}$ M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v: 0,01$ V/s).....	62
Şekil 4.11. Yarıçapı 207 nm olan üçlü Pt nanodisk elektrotta $10^{-3}$ M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v:0,01$ V/s).....	63
Şekil 4.12. Yarıçapı 242 nm olan üçlü Pt nanodisk elektrotta $10^{-3}$ M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v: 0,01$ V/s).....	64
Şekil 4.13. Yarıçapı 302 nm olan üçlü Pt nanodisk elektrotta $10^{-3}$ M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v: 0,01$ V/s).....	64
Şekil 4.14. Yarıçapı 151 nm olan üçlü Pt nanodisk elektrotta $10^{-3}$ M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB; $v: 0,01$ V/s).....	65
Şekil 5.1. Yarıçapı 118 nm (eğri 1) ve 17 nm (eğri 2) olan tekli Pt nanodisk elektroda ait voltamogramlar .....	68

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 5.2. Yarıçapı 136 nm (eğri 1) ve 68 nm (eğri 2) olan tekli Pt nanoelektrotlara ait voltamogramlar.....	69
Şekil 5.3. Yarıçapı 421 nm (eğri 1) ve 385 nm (eğri 2) olan ikili Pt nanoelektrotlara ait voltamogramlar.....	70
Şekil 5.4. Yarıçapı 576 nm (eğri 1) ve 302 nm (eğri 2) olan üçlü Pt nanoelektrotlara ait voltamogramlar.....	71
Şekil 5.5. İkili Pt nanoelektrotlar için 0,01 V/s, 0,02 V/s, 0,03 V/s, 0,04 V/s tarama hızlarında alınan voltamogramlar .....	73
Şekil 5.6. Üçlü platin nanoelektrotların 0,01 V/s, 0,02 V/s, 0,03 V/s, 0,04 V/s, 0,05 V/s, 0,08 V/s tarama hızlarında alınan voltamogramlar .....	74
Şekil 5.7. Yarıçapı sırasıyla 302 nm (eğri 3), 263 nm (eğri 2), 92 nm (eğri 1) olan üçlü, ikili ve tekli platin nanoelektrotlara ait voltamogramlar .....	75

## RESİMLER DİZİNİ

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 3.1. P-2000 lazer-bazlı mikropipet parlatma cihazı .....	37
Resim 3.2. BV-10 mikropipet parlatma cihazı .....	38
Resim 3.3. Mikroskop .....	39
Resim 4.1. İnceltme işleminde lazer uygulama süresinin etkisi. Lazer uygulama parametreleri: Heat; 450, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120 parametreleri kullanılmıştır. (a) inceltme sırasında 3 tur lazer ışını verilmiş, (b) inceltme sırasında 4 tur lazer ışını verilmiş, (c) inceltme sırasında 5 tur lazer ışını verilmiş elektrot .....	45
Resim 4.2. Tekli platin nanoelektrotların kaynaştırma işlemi sonrasındaki mikroskop görüntüleri. Kaynaştırma işlemi sırasında, Heat; 400, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120 parametreleri kullanılmıştır. (a) vakumsuz ortamda 4 s lazer verip 1 dk bekledikten sonra tekrar 10 s lazer verilerek gerçekleştirilmiştir, (b) 15 dk vakum ortamında 4 s lazer verip 1 dk bekledikten sonra tekrar 4 s lazer verilerek gerçekleştirilmiştir, (c) 15 dk vakum uygulanıp 4 s lazer verip 1 dk bekledikten sonra tekrar 7 s lazer 1 dk bekleyip tekrar 4 s lazer verilerek gerçekleştirilmiştir .....	46
Resim 4.3. Farklı çekme güçlerinin çekme işlemine etkisi.a) Çekme işlemi Heat; 650, Filament; 3, Velocity; 18, Delay; 150, Pull; 120 parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir, b) Çekme işlemi Heat; 650, Filament; 3, Velocity; 18, Delay; 150, Pull; 110 parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir,c) Çekme işlemi Heat; 650, Filament; 3, Velocity; 18, Delay; 150, Pull; 100 parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.....	47
Resim 4.4. İkili platin nanoelektrotların inceltme işleminden sonraki mikroskop görüntüleri. a), b) Lazer uygulama parametreleri Heat; 450, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120. İnceltme işlemi sırasında 3 tur lazer ışını verilmiştir .....	49
Resim 4.5. İkili platin nanoelektrodun kaynaştırma işleminden sonraki mikroskop görüntüsü. Heat; 400, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120 lazer uygulama parametresi kullanılmıştır .....	50
Resim 4.6. İkili platin nanoelektrotların çekme işleminden sonraki mikroskop görüntüleri. Heat; 650, Filament; 3, Velocity; 18, Delay; 150, Pull; 100 parametreleri kullanılarak çekme işlemi gerçekleştirilmiştir. (a)ikili platin nanoelektrodun 4X'lik objektifle çekilmiş mikroskop görüntüsü, (b) ikili platin nanoelektrodun 10X'lik objektifle çekilmiş mikroskop görüntüsü.....	51

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 4.7. Üçlü platin nanoelektrodun inceltme işleminden sonraki mikroskop görüntüsü. Heat; 450, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120 parametreleri kullanılarak ve 3 tur lazer ışını verilerek inceltme işlemi gerçekleştirilmiştir .....	52
Resim 4.8. Üçlü platin nanoelektrodun kaynaştırma işleminden sonraki mikroskop görüntüsü. Kaynaştırma işlemi Heat; 400, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120 parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir .....	53
Resim 4.9. Üçlü platin nanoelektrodun çekme işleminden sonraki mikroskop görüntüsü. Çekme işlemi Heat;650, Filament; 3, Velocity; 18, Delay; 150, Pull; 100 parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir .....	54
Resim 4.10. Üçlü platin nanoelektrota ait SEM görüntüsü.....	66
Resim 5.1. Farklı lazer uygulama süresine tabi tutularak gerçekleştirilmiş kaynaştırma işlemi .....	72



**SİMGELER VE KISALTMALAR**

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
A	Yüzey alanı
C	Derişim
D	Difüzyon katsayısı
$E^0$	Standart elektrot potansiyeli
$E_{pa}$	Anodik pik potansiyeli
$E_{pk}$	Katodik pik potansiyeli
$E_q$	Denge potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli
F	Faraday sabiti
$i$	Elektrik akımı
$i_{ss}$	Kararlı-durum akımı
$i_t$	Tünelleme akımı
$I_{pa}$	Anodik pik akımı
$I_{pk}$	Katodik pik akımı
M	Molar
$m_O$	Kütle Aktarım Katsayısı
n	Aktarılan elektron sayısı
nm	Nanometre
$\mu\text{m}$	Mikrometre
O	Yükseltgenmiş tür

**Simgeler****Açıklama**

Pt

Platin

R

İndirgenmiş tür

R

Gaz sabiti

 $r_0$ 

Elektrot yarıçapı

T

Sıcaklık

t

Zaman

V/s

Volt/saniye

 $v$ 

Tarama hızı

w

Band elektrodun genişliği

 $\Delta E$ 

Puls genliği

 $\alpha$ 

Elektron aktarım sayısı

**Kısaltmalar****Açıklama**

CNT

Karbon nanotüp

NEA

Nanoelektrot dizisi

NEE

Nanoelektrot topluluğu

SECM

Taramalı Elektrokimyasal Mikroskobi

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobi

STM

Taramalı Tünelleme Mikroskobi

TBATFB

Tetrabütül Amonyum Tetraflorborat

UME

Ultramikroelektrot

## 1. GİRİŞ

Nanoelektrotlar, nanometre aralığında kritik boyuta sahip elektrotlar olarak tanımlanabilir (Arrigan, 2004). Kritik boyut elektrokimyasal cevabı kontrol eden boyut anlamındadır. Buna göre mikrometreden küçük herhangi bir elektrot nanoelektrot olarak kabul edilebilir. Bununla birlikte, 25 µm civarında kritik boyuta sahip bir elektrottan elde edilen akıma karşılık gelen difüzyon tabakasının büyüklüğü bir mikrometre ve ultramikroelektrodun daha küçük bir elektrot gibi görülmesine sebep olabilir (Arrigan, 2004).

Nanoelektrotlar, ilk olarak 1980'lerin ortalarında elektrokimyasal deneylerde kullanılmış ve çeşitli boyutlarda ve geometrilerde nanoelektrotların kullanımları hızlı bir şekilde artmıştır.

Elektrotun kritik boyutu elektriksel çift tabakanın kalınlığına eşit düzeyde olacak kadar veya moleküler boyuta düştüğünde, deneysel davranış büyük elektrotlardaki davranışının ekstrapolasyonundan sapmaya başlar. Bu nokta nanoelektrotlar ve mikro elektrotlar arasında ayırma noktası olarak görülebilir (Arrigan, 2004). Genellikle, nano bilim ve nanoteknolojinin diğer özellikleri yanında, ilgilenilen boyut aralığı 1-100 nm arasında olup nanoelektrotların kritik boyutunun da bu aralıkta olması gerektiği düşünülebilir. Nanoelektrotların gelişiminde temel sebeplerden biri, kritik boyutları moleküler boyut düzeyinde olan elektrotlar elde etmek olmuştur.

Bu boyutlara sahip elektrotlar mikroskobik etkilerin açığa çıkmasıyla, yerinde derişim profillerinin ölçülmesi, mikro akış sistemlerinde veya çok dar elektroforez kılcal borularda tayin yapılması ve mikrolitre gibi çok küçük hacimli örneklerin analizi gibi önemli analitik avantajlar sağlamaktadırlar.

Nanoboyutlu elektrokimya, modern elektrokimyasal bilimin yanı sıra enerji dönüşüm ve depolama, sensör gelişimi ve çevre bilimi gibi diğer birçok araştırma alanları için de çok önemlidir. Nanoboyutlu elektrokimyasal araştırmalarla geleneksel yöntem kullanılarak ulaşılamayan bilgiler elde edilir. Metal/yarı iletken nanoparçacıklar gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip malzemeler ve nanoboyutlu

elektrokimyasal yöntemler, gelişmiş elektrokatalitik malzemeler hazırlamak için de kullanılabilir. Nanoboyutlu elektrot/probların kullanımı heterojen elektrot/çözelti ara yüzeylerinin daha iyi anlaşılması için benzersiz bilgiler verir.

Nanoelektrot üretimi ile ilgili literatürdeki yöntemlerle çeşitli geometrik yapıya sahip tek bir elektrot ya da birden fazla nanoölçekli kritik boyuta sahip elektrotların birleştirilmesiyle nanoelektrot dizileri elde edilmiştir. Bu diziler genellikle band şeklinde veya nanogözeneklerin uygun bir iletkenle doldurulmasıyla elde edilen dizilerdir. Literatürde lazerle çekme yöntemiyle tek bir metal ve etrafını saran uygun bir yalıtıktan ibaret genellikle disk şeklinde elektrotlar yapılmış olmakla birlikte, aynı yöntemle birden fazla iletken diskin bulunduğu çoklu nanoelektrotların üretimine rastlanmamıştır.

Bu çalışmada tek bir nanodisk elektrot üretimi için kullanılmakta olan yöntem çıkış noktası olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada birden fazla mikro tel kullanılarak lazerle çekme yöntemiyle çoklu nanodisk platin elektrotlar üretilmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Üretilen çoklu nanodisk platin elektrotlar parlatılarak yüzey özellikleri ve yaklaşık yarıçap büyüklükleri voltametrik olarak incelenmiştir. Bunun için belirli bir derişimde standart bir medyatörün sulu ve/veya organik çözeltisi kullanılmıştır. Bu amaçla medyatör olarak genellikle hızlı ve tersinir elektron transferi yapabilen ferrosen metanol, hekzaamin rutenyum (III) klorür (RuHex), ferrosen veya potasyum ferrisiyanür bileşikleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada medyatör olarak ferrosen çözeltisi kullanılmıştır. Medyatör olarak ferroseni tercih etmemizin sebebi, ferrosenin suda çözünmeyip asetonitrilde çözünmesi, diğer medyatörlere göre ucuz olması, hızlı ve tersinir elektron transferi yapabilmesidir. Dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle, ferrosen çözeltisi için çoklu nanodisk platin elektrotlar kullanılarak elde edilen voltamogramların şekli ve akım değerlerinden, elektrot yüzeyinin düzgünlüğü ile yarıçapı hakkında ilk bilgiler elde edilmiştir.

Son olarak, taramalı elektron mikroskopu (SEM) yardımıyla, üretilen elektrodun görüntüsü alınarak, hem yüzeyin karakterizasyonu yapılmış hem de daha kesin yarıçap ölçüleri belirlenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Elektroanalitik Kimya

Elektroanalitik kimya, çözeltilerin elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ve bu özelliklerden yararlanılarak maddenin tayin edilmesi üzerine kurulmuş olan metotlar topluluğudur. Bu metotlar topluluğu pek çok sayıda maddenin tayinine imkân verir. Ayrıca bunlar diğer analitik metotlara da bir takım üstünlükler sağlarlar. Bu üstünlüklerin bazıları şöyledir:

- 1) Elektroanalitik metotlarla genel olarak türlendirme adı altında bir maddenin veya iyonun sadece bir yükseltgenme basamağı tayin edilir.
- 2) Elektroanalitik kimya alanında kullanılan cihazlar özellikle spektroskopik cihazlara göre basit ve ucuzdur.
- 3) Elektroanalitik metotlar, iyon aktivitesinin tayin edilmesinde kullanılır.

#### 2.1.1. Voltametri

Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesine verilen isimdir. Genellikle polarizasyonu sağlamak için, voltametride çalışma elektrotları yüzey alanı birkaç milimetre kare ile birkaç mikrometre kare arasında olan mikroelektrotlar kullanılır.

Voltametri, tam derişim polarizasyonu şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Potansiyometrik ölçümler ise, akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır. Voltametri derişim polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek ya da gidermek için gerekli tedbirlerin alındığı bir tekniktir.

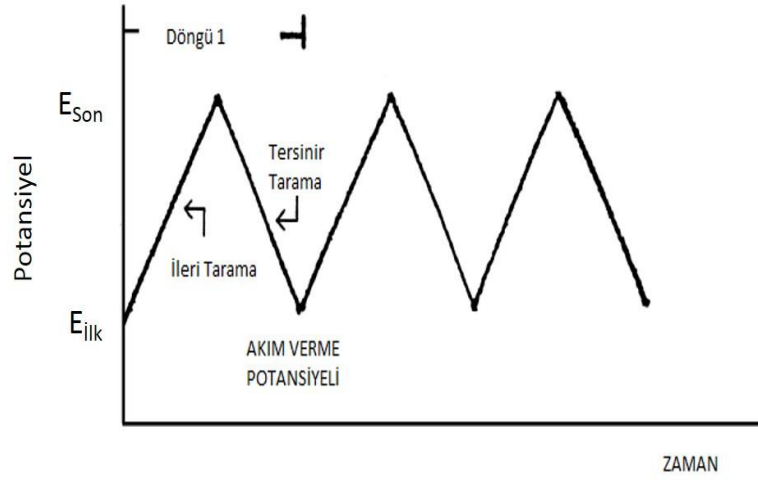
Voltametri anorganik kimya, fizikokimya ve biyokimya alanında yapılan araştırmalarda; çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeylerdeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması, kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım

mekanizmalarının aydınlatılması gibi temel çalışmalar için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Skoog, 2004).

#### **2.1.1.1. Dönüşümlü voltametri**

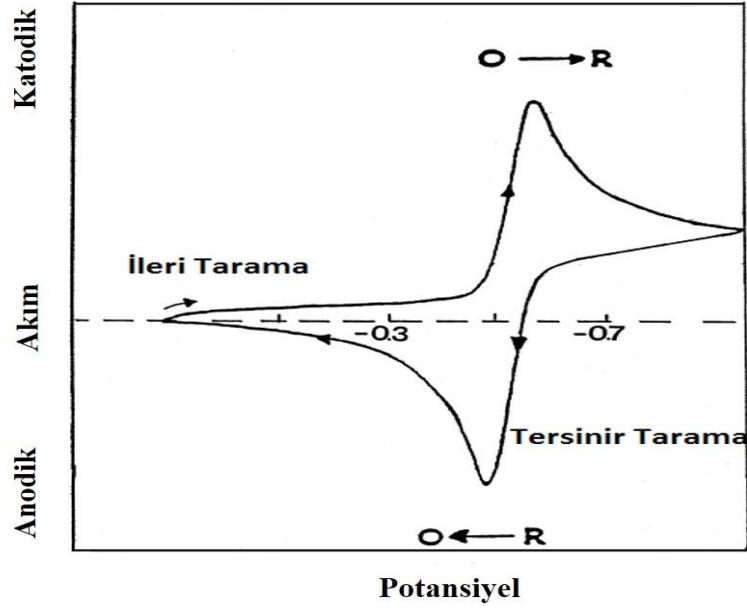
Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında nitel bilgi elde etmek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Voltametri sonuçları ile heterojen elektron-transfer reaksiyonlarının, bir arada yürüyen kimyasal reaksiyonların ya da adsorpsiyon süreçlerinin kinetikleri üzerinde, redoks süreçlerinin termodinamikleri hakkında hızlı ve önemli bilgi sağlanır. Dönüşümlü voltametri genellikle elektroanalitik çalışmada gerçekleştirilen ilk deneysel adımı oluşturmaktadır. Özellikle elektroaktif türlerin redoks potansiyellerinin ve redoks işlemi sırasında ortamın etkisinin uygun bir şekilde değerlendirilmesinde hızlı bir konum sunmaktadır.

Dönüşümlü voltametri, potansiyelin zamana bağımlılığının üçgen şeklinde olduğu bir formda hareketsiz çalışma elektroduna uygulanan taramalı doğrusal potansiyeli ve cevabından oluşur. Aranılan bilgilere bağlı olarak tekli ya da çoklu döngülerde kullanılabilir. Potansiyel tarama sırasında, potansiyostat uygulanan potansiyelden kaynaklanan akımı ölçer. Potansiyele karşı akımdan elde edilen eğri dönüşümlü voltamogram olarak adlandırılmaktadır. Anlaşılması zor olan dönüşümlü voltamogram çok sayıda fiziksel ve kimyasal parametrelerin zamana bağlı fonksiyonudur. Şekil 2.2 tersinir redoks çiftinin tek bir potansiyel döngü sırasında beklenen cevabını göstermektedir. O türünün indirgenerek R türüne dönüştüğü ve sonra R türünün de yükseltgenerek O türüne dönüştüğü kabul edilmiştir.

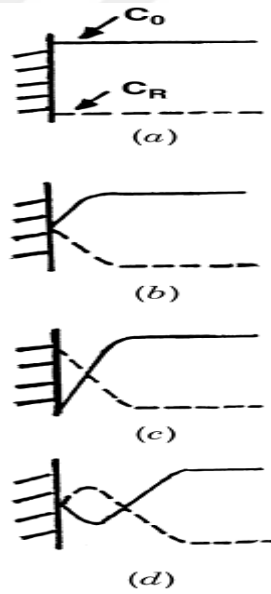


**Şekil 2.1.** Dönüşümlü voltametik deneyde potansiyel zaman uyarma sinyali (Wang, 2000)

İleri ve geri yönde tarama sonucunda katodik ve anodik pik sonuçları görülmektedir. Dönüşümlü voltamogramdaki karakteristik bu pikler, elektrot yüzeyine yakın difüzyon tabakasının oluşumu ile meydana gelir. Bu durum potansiyel tarama sırasında derişim-mesafe profillerinin dikkatli bir şekilde incelenmesiyle anlaşılabilir. Şekil 2.3' de, (a) O ve R türlerinin başlangıç potansiyel değerini, (b) ve (d) elektroaktif çiftin formal potansiyelini (sırasıyla ileri ve tersinir tarama sırasında) ve (c) ise reaktantın yüzey derişiminin sifıra ulaşmasına karşılık gelen farklı zamanlardaki dört derişim değışimini göstermektedir. Yüzey derişimindeki bu sürekli değışim olayı difüzyon tabakası kalınlığının genişlemesi ile bir arada gerçekleşmektedir.



**Şekil 2.2.** Tersinir bir  $O + ne^- \rightleftharpoons R$  redoks işlemi için dönüşümlü voltamogram şekli



**Şekil 2.3.** Başlangıç potansiyeline karşılık gelen bir dönüşümlü voltametrik deney sırasında, farklı zamanlarda redoks çiftinin indirgenmiş ve yükseltgenmiş formlarının derişim dağılımı (a) ileri ve geri taramalar sırasında çiftin formal potansiyeli (b, d) ve reaktantın yüzey derişiminin sıfırlanması (Wang, 2000)



Elde edilen mevcut pikler, derişimin zamanla değişimine ait sürekli değişikliği yansıtır. Dolayısıyla pik süresince akım düşüşü  $t^{-1/2}$  ye bağlı iken, pik akımındaki artış difüzyon kontrolüne ulaşılmasına karşılık gelmektedir. Bu durum uygulanan potansiyelden bağımsız olarak gerçekleşir. Yukarıdaki sebeplerden dolayı ters akım ileri taramadaki akımla aynı şekle sahiptir.

### 2.1.1.2. Tersinir sistemler

Dönüşümlü voltametri de elektrot reaksiyonunun tersinir olabilmesi için aşağıda verilen eşitliğe uyması gerekmektedir.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 2,303 RT / nF \quad (2.1)$$

Elektron transferinin hızlı gerçekleştiği tersinir redoks reaksiyonlarında verilen eşitliğe göre, 25°C’ da transfer edilen elektron sayısı n olarak alındığında anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark ( $\Delta E_p$ ) 0,0592/n V değerine eşit olmalıdır.

Tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon için formal indirgenme potansiyeli  $E^0$  aşağıdaki eşitliğe göre bulunur;

$$E^0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (2.2)$$

Dönüşümlü voltametri ile incelenen tersinir bir sistem (25°C’da) için pik akımı Randles-Sevcik Eş. 2.3 ile verilir.

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^3 A C D^{1/2} v^{1/2} \quad 2.3$$

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

Dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen veriler ile bir reaksiyon için tersinirlik testi yapılabilir. Tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğe geçirildiğinde, grafiğin doğrusal olması ve orijinden geçmesi elektrokimyasal reaksiyonun tersinir olduğunu gösterir. Ayrıca elde edilen verilerin aşağıda belirtilen özellikleri de sağlaması gerekir. Elde edilen veriler bu kriterlerden bir ya da birkaçını sağlamazsa sistem tersinir değildir (Mercan, 2010).

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

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

### 2.1.1.3. Tersinmez sistemler

Tersinmez bir reaksiyonda tarama hızı düşük, elektron aktarım hızı yüksek olduğunda sistem tersinir gibi görülebilir. Tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerini birbirinden uzaklaşmasıyla  $\Delta E_p$  değerinin büyümesi tersinmez bir sistemin göstergesi olarak düşünülebilir.

Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde geri taramada pik gözlenmez. Bu tür elektrot tepkimelerinde ileri yöndeki pik akımı potansiyel tarama hızı artınca negatif yöne kayar. Tersinmez reaksiyonlarda, elektron aktarım hızı yeterince büyük olmadığından Nernst Eşitliği geçerli değildir.

Tersinmez işlemler için pik akımı Eş. 2.4 ile verilir.

$$i_p = 2,99 \times 10^5 n \alpha n_a^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad 2.4$$

Burada  $\alpha$ ; transfer katsayısı,  $n_a$ ; hızı belirleyen basamakta aktarılan elektron sayısı,  $n$ ; aktarılan elektron sayısı,  $A$ ; elektrot yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ ),  $C$ ; derişim ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $D$ ; difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}^{-1}$ ),  $v$ ; tarama hızı ( $\text{V}/\text{s}^{-1}$ ) simgelemektedir.

Tersinmez sistemler için de dönüşümlü voltametri verilerinden tersinirlik testi yapılabilir. Sistemin tersinmez olabilmesi için aşağıdaki ölçütlerin hepsine uyması gerekir (Mercan, 2010).

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

#### 2.1.1.4. Yarı tersinir sistemler

Bir sistemde akım, hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin katkısıyla oluşuyor ise sistem yarı tersinirdir. Yarı tersinir sistemin 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.

#### 2.2. Mikroelektrotlar

Çalışılan mikroelektrot boyutunun giderek küçülmesi analitik kimya alanında gelişen bir eğilimdir. Çalışma elektrotlarının boyutunun küçülmesi pratik avantajları ortaya koymakla kalmaz aynı zamanda esas olarak bazı yeni olanakları da sağlar (Wang, 2000). Mikroelektrot terimi burada 25  $\mu\text{m}$ 'den büyük olmayan boyuttaki bir elektrot için tanımlanmıştır. Mikroelektrotlar; elektrokimyanın olanaklarını genişleten çeşitli etkin ve önemli özellikler sağlar.

Özellikle 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 (Wang, 2000) veya yüzeylerin yüksek çözünürlükte uzaysal karakterizasyonunun belirlenmesi amaçlıdır.

Mikroelektrotlarda çok küçük akımlardan dolayı, geleneksel elektrot ile büyük ohmik (IR) düşmeleri geliştiren yüksek dirençli çözeltilerde çalışmak mümkündür. Azalan ohmik bozulmalar, makroskopik elektrotlara cevap vermeyen yeni ve tek düze kimyasal çevrelerde elektrokimyasal ölçümlerin yapılmasını sağlar. Mikroelektrot deneyleri ile ilgili düşük dielektrik özelliği olan çözücülerde (benzen, toluen gibi), donar asetonitrilde, düşük sıcaklıktaki camlardan gaz ve katı fazlarda, süper kritik karbondioksitte, iyonik olarak iletken polimerlerde, yağ esaslı kayganlaştırıcılarda ve sütte yapılan çalışmalar mevcuttur. Buna ilave olarak daha

geleneksel sistemler az veya hiç destek elektrolit eklenmeden ve iki elektrotlu sistemler ile çalışılabilir. Elektrolit içermeyen organik ortam kullanımı; elektrokimyasal potansiyel penceresini önemli ölçüde genişletebilir, buna bağlı olarak oldukça yüksek potansiyelerde türlerin çalışması mümkün olur. Asetonitril; örneğin yaklaşık 4 V'ta (gümüş referans elektroda karşı) kullanılıp, kısa zincirli alkanlarda çalışmasını mümkün kılar.

- Mikroelektrotların önemli ölçüde azaltılmış çift tabaka kapasitansı elektronların küçük alanları ile orantılı olarak küçük RC zaman sabitleri ile elektrokimyasal hücrelere ulaşmasına sebep olur. Örneğin; bir mikrodisk için RC zaman sabiti elektrodun yarıçapıyla orantılıdır. Küçük RC sabitleri mikrosaniye zaman skalasında yüksek hızda voltametrik deneylerde ( $10^6$  V/s' den daha büyük tarama hızları) eşlik eden kimyasal reaksiyonlar (Wang, 2000) veya ekzositozis gibi dinamik işlemler ve çok hızlı elektron transfer kinetiklerinin uygulanması sağlanır.
- Elektroaktif türlerin kütle transferinin kuvvetlendirilmiş oranları mikroelektrotların kenarlarına doğru oran açısız difüzyondan dolayı artar. Bu tür difüzyon etkileri toplam difüzyon akımına önemli ölçüde katkıda bulunur. Elektrot boyutu azalırken çözüldüden elektrot yüzeyine ve elektrot yüzeyinden çözültiyeye kütle transferi (ve dolayısıyla akım yoğunluğu) artar. Kütle transfer oranındaki artış ve azalan yükleme akımının bir sonucu olarak, mikroelektrotlar daha büyük bileşenlerle karşılaştırıldığında mükemmel derecede zemin düzeltme özellikleri gösterir. Buna ek kararlı durum ya da yarı kararlı durum akımları hızla elde edilebilir ve konvektif taşıma katkısı ihmal edilebilir düzeydedir. Makroskopik elektrotlarda kütle transferi ile sınırlı olan redoks reaksiyonları gerçeği (aynı zamanda birçok kinetik çalışma için yararlı olan) elektron transfer hızı ile sınırlandırılmaktadır.

### 2.2.1. Mikroelektrotlarda difüzyon

Toplam difüzyon sınırlı akım; düzlemsel akım ve açısız akım difüzyon bileşenlerinden oluşur.

$$i_t = i_{açısız} + i_{düzlemsel}$$

Disk, küresel, yarı küresel geometriler için açısall bileşene ait genel ifade Eş. 2.6 ile verilmiştir.

$$i_{açısal} = arnFDC \quad 2.6$$

Burada “r” elektrot yarıçapı ve “a” elektrot geometrisinin bir fonksiyonudur. Disk, küresel ve yarı küresel geometriler için a değerleri sırasıyla 4,  $4\pi$  ve  $2\pi$ ’ye eşittir. Bu tür açısall difüzyon elektrodun dış kenarında elektrot merkezine göre daha büyük bir akışa sebep olur ve böylece tekdüze olmayan akım yoğunluğu meydana gelir.

Düzlemsel veya açısall bileşenin baskın olma durumu elektrodun bağıll boyutunu ve difüzyon tabakasına bağıllıdır, bu durum boyutsuz parametre olan  $Dt/r_0^2$  ile ifade edilir. Burada “t” elektroliz zamanı ve “ $r_0$ ” en küçük elektrot boyutudur (Wang, 2000).  $Dt/r_0^2$  ’nin (elektrot boyutunu aşan difüzyon tabakası kalınlığı) büyük değerleri için ( $>1$ ) akım kararlı hale yaklaşır ve sigmoidal voltamogramlar gözlenir. Bunun aksine  $Dt/r_0^2$  ’nin küçük değerlerinde düzlemsel difüzyon baskındır ve bir pik şeklinde davranış gözlenir. Böylece deneyin zaman skalasına bağıllı olarak (tarama hızı) aynı elektrot pik şeklinde veya sigmoidal voltamogramlar verebilir. Benzer şekilde kronoamperometrik deneylerde geliştirilmiş bir Cottrell eşitliği potansiyel adımdan sonra hızlı bir şekilde ulaşılan kararlı hal akımını verir (örneğin; sırasıyla  $1\mu\text{m}$  ve  $10\mu\text{m}$  çaplı diskler için yaklaşık 10 ms ve 1,3 s içinde). Yarı sonsuz ve düzlemsel difüzyondan yarı sonsuz küresel yaymaya değişimleri, elektrot boyutundaki azalma ile ilişkilidir. Yani farklı yarıçaplara sahip bir disk elektrotta bir kronoamperometrik deneye başladıktan sonra belirli bir süre için hesaplanan derişim profilleri gösterilmektedir.

### 2.3. Ultramikroelektrotlar

#### 2.3.1. Ultramikroelektrotlardaki difüzyon kontrollü akımlar

Ultramikroelektrotlar (UME) normal elektrotlardan daha küçük olduğu açıktır, bunlar uygulamaya bağıllı olarak metre, santimetre ya da milimetre boyutlarında olabilir. Temel kavram üzerine genel bir anlaşma var olmasına rağmen UME’nin açık bir şekilde kabul edilen tanımı yoktur. Bu elektrot bilinen deneylerde oluşan difüzyon tabakasının boyutlarından daha küçüktür. Bütün uygulamalar bu difüzyon

tabakası ile elektrot da bu tür ilişkilerin gelişmesini anlamaya dayalı olmamakla birlikte birçoğu bu şekildedir. Bu elektrotları anlamak için bu tür sistemlerin kendine özgü özelliklerini ve teorik olarak işleyişlerini bilmek gerekir. UME'lerin diğer uygulamaları küçük zaman sabitleri ya da çok küçük elektrotların karakteristiği olan düşük ohmik damlalarına dayanmaktadır. En az 25 µm'den daha küçük bir boyuta sahip (bir diskin yarıçapı ya da bir bandın genişliği gibi) bir elektrot işlevsel olarak UME'yi tanımlar. Bu değer kritik boyut olarak adlandırılır. 0,1 mikrometre kadar küçük (100 nm=1000 Å) kritik boyutta elektrot yapılabilir. Hatta birkaç nm'den aşağıda daha küçük kritik boyutlarla çalışılmıştır. Elektrodun kritik boyutu çift tabakanın kalınlığı veya molekülün boyutu ile karşılaştırılabilir düzeye geldiğinde yeni teorik elemanlar ve deneysel davranışlarla karşılaşılması beklenmektedir. Bu yaklaşımlar, UME'nin kritik boyutunun yaklaşık 10 nm olduğu alt sınıra kadar uygulanabilir (Bard, 2001).

### 2.3.2. Ultramikroelektrotların türleri

Bir elektrodun sadece bir boyutunun UME özelliği göstermek için küçük olması gerektiğinden diğer fiziksel boyutlarda bir sınırlama yoktur. En yaygın olarak görüleni disk UME'dir. Bunlar düzgün bir telin bir yalıtkan içine yerleştirilmesiyle ve daha sonra uç kısmının parlatılarak açığa çıkarılmasıyla üretilir. Kritik boyut yarıçapın boyutudur ve 25 µm den daha küçük olmalıdır. 5 µm yarıçapında Pt telden yapılmış elektrotlar ticari olarak mevcuttur. Bir diskin geometrik alanı kritik yarıçapın karesiyle orantılıdır ve küçük olabilir. 1 µm 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 akım genellikle nanoamper veya pikoamper aralığında, hatta bazen femtoamper aralığındadır.

Küresel veya yarı küresel UME'lerde çalışmak disk şeklindeki elektrotlarda çalışmaya göre daha kolaydır. Ancak birçok önemli davranışları benzerdir. Band UME oldukça farklıdır, bu tür elektrotların kritik boyutu  $w$  ile gösterilir ve 25 µm'nin altındaki bir değerdedir. Uzunluk ise daha büyük olabilir hatta cm mertebesinde de olabilir. Band şeklindeki UME'ler metalik bir folyonun veya buharlaştırılabilir bir filmin cam tabakalar arasında veya plastik reçine içinde gömülerek üretilir ve daha sonra uç kısımları parlatılarak açığa çıkartılır. Bir

band, aynı zamanda mikroelektronik imalatın normal yöntemleri kullanılarak yalıtkan bir substrat üzerinde mikroüretilmiş metalik çizgiler oluşturularak da üretilebilir. Bu yollarla yaklaşık 0,1 µm ve 25 µm arasında değişen genişliklere sahip elektrotlar elde edilebilir. Bir band geometrik alanın kritik boyutla doğrusal olarak değişmesi bakımından diskten farklıdır. Bunun yerine karesi ile değişimi almak daha doğrudur. Böylece  $w$  nin oldukça küçük değerlerine sahip elektrotlar kayda değer geometrik alanlara sahip olabilirler ve oldukça büyük akımlar üretebilirler. Silindirik şeklinde bir UME en basit şekli ile  $r_0$  yarıçapındaki düzgün bir telin  $L$  kadarlık kısmının açıkta bırakılmasıyla üretilebilir. Band UME'deki gibi uzunluk makroskopik (mm) boyutta olabilir. Burada kritik boyut  $r_0$ 'dır. Genel olarak bir silindirik UME için kütle transfer sorunu bant UME'ye göre daha basittir, fakat işlevsel olarak bir silindir UME ve bir bant UME arasında birçok benzerlik vardır.

### 2.3.3. Büyük genlikli potansiyel adım uygulamaları için akım cevapları

O türünün bulunduğu bir çözeltideki bir ultramikroelektrodu ele alalım. İlk olarak O türünün  $t=0$  anında difüzyon kontrollü olarak R'ye indirgenmesi için bir adım uygulanır.

#### 2.3.3.1. Küresel ve yarı küresel UME

$$i = \frac{nFAD_0^1}{\pi^{1/2} t^{1/2}} C_0^* + \frac{nFAD_0 C_0^*}{r_0} \quad 2.7$$

Eş. 2.7'de difüzyon tabakasının  $r_0$  ile karşılaştırılabilir kalınlıkta olması durumunda, ilk terim kısa bir sürede daha baskındır ve difüzyon tabakası  $r_0$ 'dan çok daha büyük olduğunda ikinci terim daha uzun sürede baskın olur. Birinci terim aynı alana sahip düzlemsel bir elektrotta gözlemlenebilecek Cottrell akımıyla özdeşdir ve ikinci terim ise deneyin sonlarına doğru elde edilen kararlı hal akımını tanımlamaktadır. Kararlı hal şartı UME'de başta sağlanmıştır. Burada difüzyon tabakasının 100 µm veya 100 µm'den daha küçük bir kalınlığa ulaşması gerekir. UME'lerin birçok uygulaması kararlı hal akımlarına dayanmaktadır.

Küresel durumda, kararlı hal akım  $i_{ss}$  aşağıdaki gibi verilmektedir:

$$i_{ss} = \frac{nFAD_0C_0^*}{r_0} \quad 2.8a$$

veya

$$i_{ss} = 4\pi nFD_0C_0^*r_0 \quad 2.8b$$

Düzlemsel bir tabaka ile sınırlanan bir yarı küresel UME' deki difüzyon akımı, aynı  $r_0$ 'a küresel bir UME' de gözlenen difüzyon akımının yarısıdır. Eş. 2.8a küresel durumda olduğu gibi yarı küresel durum için de geçerlidir. Eş. 2.8b ise yalnızca küresel durum için uygulanır.

### 2.3.3.2. Disk UME

Disk UME'ler çok önemli uygulama alanlarına sahiptir, ancak teorik olarak difüzyonun iki boyutta meydana gelmesi bakımından karmaşıktır. Bu boyutlar düzlemsel ve açısal olarak elektrot ile ilişkilidir. Bu geometrinin önemli bir sonucu olarak akım yoğunluğu diskin yüzü boyunca tekdüze değildir, ancak elektroaktif türün diskin yüzeyine ulaştığı en yakın kenar bölgelerde daha büyüktür. O türleri için difüzyon eşitliği bu geometri için aşağıdaki gibi yazılır:

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C_0}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_0}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_0}{\partial z^2} \right) \quad 2.9$$

Burada  $r$ ,  $r = 0$  simetri eksenine dik açısal konumunu tanımlar ve  $z$ ,  $z = 0$  elektrot düzlemine dik düzlemsel yer değiştirmeyi tanımlar.

Çözüm için beş farklı sınır durumuna ihtiyaç vardır. Üçü başlangıç koşulu ve ikisi yarı-sonsuz koşullarından gelir.

Bir UME'nin ayırt edici özelliği farklı kütle aktarımlarını gerçekleştirebilme yeteneğidir. UME'nin operasyonel tanımı için temel olarak kararlı hal durumu dikkate alınır.

Bir disk UME'de ( $i_{ss}$ ) aynı yarıçaplı bir yarı küreden daha küçüktür. Bu fark, elektrot yüzeyinin yakınındaki derişim değişimlerinin farklı şekilde olmasına yol açar.



Bir UME diskinde akım yoğunluğu aslında homojen değildir çünkü elektrodun kenarları elektroaktif türün difüzyonu için geometrik olarak daha uygundur. Bu durum, heterojen elektron transferi kinetikleri veya difüzyon tabakası içinde elektroaktif türleri içeren ikinci dereceden reaksiyonların kinetiği gibi bölgesel akım yoğunluğuna bağlı yaklaşımların yorumlanmasını etkiler (Bard, 2001).

### 2.3.3.3. Silindirik UME

Silindirik elektrodu dikkate alarak basit bir geometri oluşturulduğunda difüzyonun yalnızca tek bir boyutundan bahsedilir.

$$\frac{\partial C_O(r,t)}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 C_O(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_O(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_O(r,t)}{\partial z^2} \right] \quad 2.10$$

Eş. 2.10 Fick'in ikinci yasasına karşılık gelen bir ifadedir. Burada r simetri eksenine dik açısal konumu ve z uzunluk boyunca konumu tanımlar.

Bard, (2001) tarafından rapor edilen pratik bir yaklaşıma ait eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$i = \frac{nFAD_O C_O^*}{r_0} \frac{2 \exp(-0,05\pi^{1/2} \tau^{1/2})}{\pi^{1/2} \tau^{1/2}} + \frac{1}{\ln(5,2945 + 0,7493\tau^{1/2})} \quad 2.11$$

Burada  $\tau = 4D_O t / r_0^2$  dir. Kısa-süre sınırında,  $\tau$  küçük olduğunda sadece Eş. 2.11'in ilk terimi önemlidir ve üstel yaklaşımlar birimlidir. Bundan dolayı Eş. 2.11 Cottrell eşitliğine indirgenir. Elektroda bağlı olarak difüzyon tabakasının uzunluğunda bir değişim olması beklenir. Aslında, silindirik difüzyon tabakası nedeniyle oluşabilecek Cottrell akımından sapma,  $\tau$  değerinin yaklaşık 0,01'e ulaşması halinde % 4'den büyük değildir.

Çalışma uzun süre ile sınırlandırıldığında,  $\tau$  biraz daha büyür. Eş. 2.11'deki ilk terim tamamen ortadan kalkar ve ikinci terimin paydasındaki logaritmik fonksiyon  $\ln \tau^{1/2}$  değerine yaklaşır.

Böylece akım aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$i_{qss} = \frac{2nFAD_O C_O^*}{r_0 \ln \tau} \quad 2.12$$

Eş. 2.12'den de görüldüğü gibi, eşitlikte yer alan  $\tau$  teriminden dolayı akım zamana bağlıdır. Bu nedenle küresel ve disk durumları için kararlı hal sınırı yoktur. Buna rağmen, zaman sadece ters logaritmik fonksiyon olarak görünür, böylece uzun zaman sınırında oldukça yavaş akım düşüşleri olur. Yine de bu eşitlik çoğunlukla aynı diskler ve kürelerde karşılaşılan kararlı hal akımlarında kullanıldığı gibi deneysel olarak da kullanılabilir. Literatürde, bu durum zaman zaman yarı-kararlı hal olarak adlandırılır.

#### 2.3.3.4. Bant UME

Bir disk elektrotta olduğu gibi bant şeklindeki UME'de tek boyutlu yarı küresel durumdakine benzer olarak iki boyutlu difüzyon sistemine sahiptir. Bir bant elektrot daha basit yarı küresel sistemdekine benzeyen iki boyutlu bir sistemdir. Çoğunlukla akım-zaman ilişkisi sınır durumuna yaklaşır ve aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$i_{qss} = \frac{2\pi nFAD_0C_0^*}{w \ln 64D_0 t w^2} \quad 2.13$$

Bu nedenle, bant UME uzun süre, gerçek kararlı hal akımı sağlamaz.

#### 2.3.4. Ultramikroelektrotlardaki davranışın özeti

Farklı şekillere sahip UME'lerin davranışlarında bazı önemli farklılıklar olmasına rağmen, burada büyük genlikli potansiyel uygulaması sonucunda elde edilen bazı ortak özellikleri hatırlamak yararlı olacaktır:

İlk olarak, kısa sürede difüzyon tabaka kalınlığı kritik boyuta kıyasla küçük olmasına rağmen herhangi bir UME'deki akım Cottrell eşitliğine uyar ve yarı sonsuz doğrusal difüzyon geçerlidir.

İkinci olarak, uzun sürede difüzyon tabaka kalınlığı kritik boyuta kıyasla büyük olmasına rağmen, herhangi bir UME'deki akım kararlı duruma veya yarı-kararlı duruma yaklaşır. Bu durumda sınır akımı Eş. 2.14'deki gibi yazılır.

$$i_{ss} = nFam_0C_0^* \quad 2.14$$

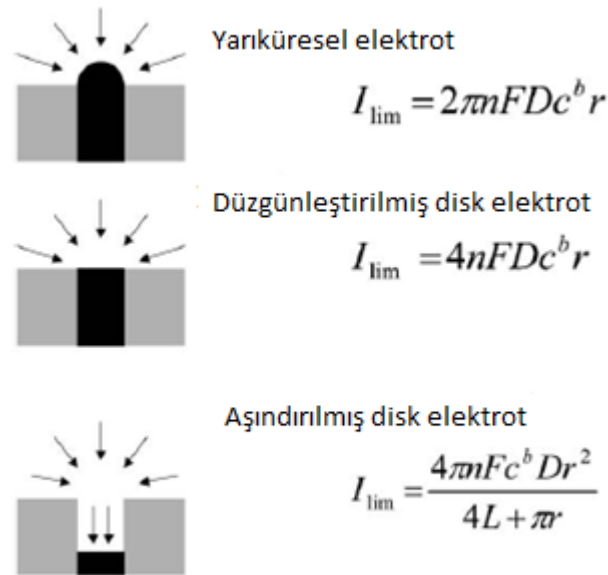
Bu eşitlikte  $m_o$  kütle aktarım katsayısıdır.  $m_o$ 'ın işlevsel biçimi elektrot geometrisine bağlıdır.

Pratik olarak UME'ler ile yapılan deneylerde, deney koşullarını kontrol etmek gerekir. Çünkü elektrot kısa veya uzun sürede sınır akımına ulaşabilir.

#### 2.4. Nanoelektrotlarda Elektrokimya

Genellikle 1-25  $\mu\text{m}$  çapında olan elektrotlar çalışma alanlarında nanoelektrotlar ve elektrokimya konularında geniş yer almıştır (Murray, 2008).

Nanoelektrotlar küçük boyutlarından dolayı, hızlı (3 boyutlu) bir difüzyon alanına sahiptir ve sigmoidal şekilde kararlı-hal voltamogramları verir. Bu voltamogram şekli nanoelektrot geometrisinden bağımsızdır. Nanoelektrotlar için önemli bir parametre olan disk çapı kararlı-hal akımı için uygun bir model sağlar. Şekil 2.4, yarı küresel elektrot, düzleştirilmiş disk ve aşındırılmış disk elektrotlar için mümkün olan difüzyon şekilleri ve kararlı-hal akım denklemlerini gösterir (Arrigan, 2004).



**Şekil 2.4.** Nanoelektrot geometrileri, yarıküresel elektrot, düzleştirilmiş disk elektrot ve aşındırılmış disk elektrot (Arrigan, 2004)

Tekli nanoelektrotların hazırlanmasında kullanılan üretim işlemlerinde, aşındırılan/kısmen yalıtılan nanoelektrotlardan nanokoniler üretilmiştir ve yarı küresel modele benzetilmiştir. Aşındırılmış disk model aşındırılmış nanoelektrotların yüzeyinin mum bir kılıf ile kaplanıp uzatılmasıyla hazırlanan nanoelektrotları karakterize etmek için kullanılmıştır (Arrigan, 2004). Bu elektroda difüzyon transferinin olduğu tahmin edildiğinden, nanoelektrot ile ilgili makaleler genellikle etkili ve belirli çaptan ( $r_{app}$ ,  $r_{off}$ ) bahseder.

Elektrot parametreleri ve nanoelektrotların kararlı-hal voltametik karakterizasyonunun bazı özetleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Çoğu elektrotlar, koni şeklinde elektrotları üretmede kullanılan aşındırma/kaplama işlemlerine dayalı bir yarıküresel elektrot modeli tarafından karakterize edilir.

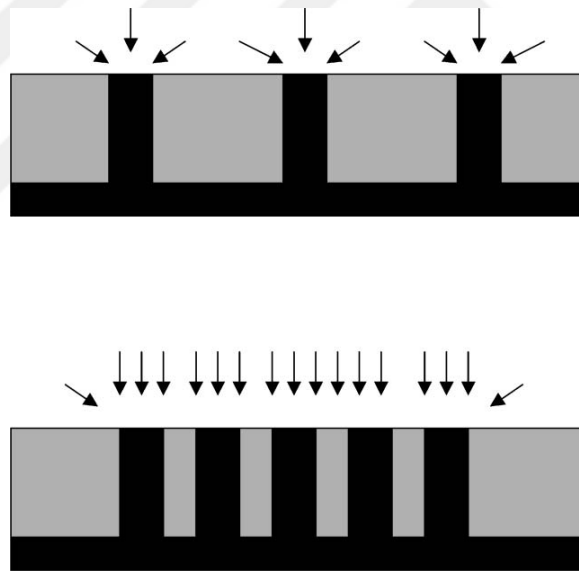
**Çizelge 2.1.** Nanoelektrotların kararlı hal voltametik karakterizasyonu (Arrigan, 2004)

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]ferrosen	10-20 nm
Ag	Yarıküresel elektrot	$Ru(NH_3)_6^{3+}$	50-2,6 $\mu$ m
Au	Düzgünleştirilmiş disk elektrot	$Fe(CN)_6^{4-}$	50-250 nm
C	Yarıküresel elektrot	$Fe(CN)_6^{4-}$	0,3nm-160 nm
C	Yarıküresel elektrot	Dopamin	320 nm

Nanoelektrotların voltametrik özellikleri, 10 nm'den büyük etkili yarıçaplar için klasik difüzyon teorisine uyar. 10 nm'nin altında ise bu teoriden sapma olur.

Nanoelektrot topluluğu (NEE) ve nanoelektrot dizilerinin (NEA) karakterizasyonu, tek nanoelektrotlar için kullanılan elektrolit çözeltileri ve aynı elektroaktif türlerin voltametrisi ile elde edilmiştir.

Şekil 2.5 nanoelektrot topluluğu (NEE) ve nanoelektrot dizilerinde (NEA) oluşabilen difüzyon sistemini göstermektedir. Difüzyon sisteminin şekli elektrot boyutlarına ve geometrisine bağlıdır. Elektrodun girintili veya çıkıntılı olması ile ilgili değildir. Elektrot grupları yeterince birbirinden ayrıldığı zaman, toplu nanoelektrotlardan her birinin (örneğin nanodisk) difüzyon sistemi ile bağımsız açısız difüzyonu (üç boyutlu) ortaya çıkar.



**Şekil 2.5.** Nanoelektrot dizileri ya da toplulukları için difüzyon: üstteki dizinin her bir elektrot için difüzyon sistemini alttaki ise çakışan difüzyon sistemleridir (Arrigan, 2004)

Voltametrde tarama hızı gibi bir zaman ölçütü difüzyon sisteminin şeklini etkiler. Örneğin, bir nanoelektrot topluluğunda (NEE), kısa sürelerde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar için pik şeklinde sonuçlanan, her bir nanoelektrota ait tek boyutlu difüzyona ulaşılabilir. Uzun sürelerde her bir nanoelektrot için örtüşen difüzyon sistemi tek boyutludur ve pik şeklindeki voltamogramlar ile sonuçlanır. Orta

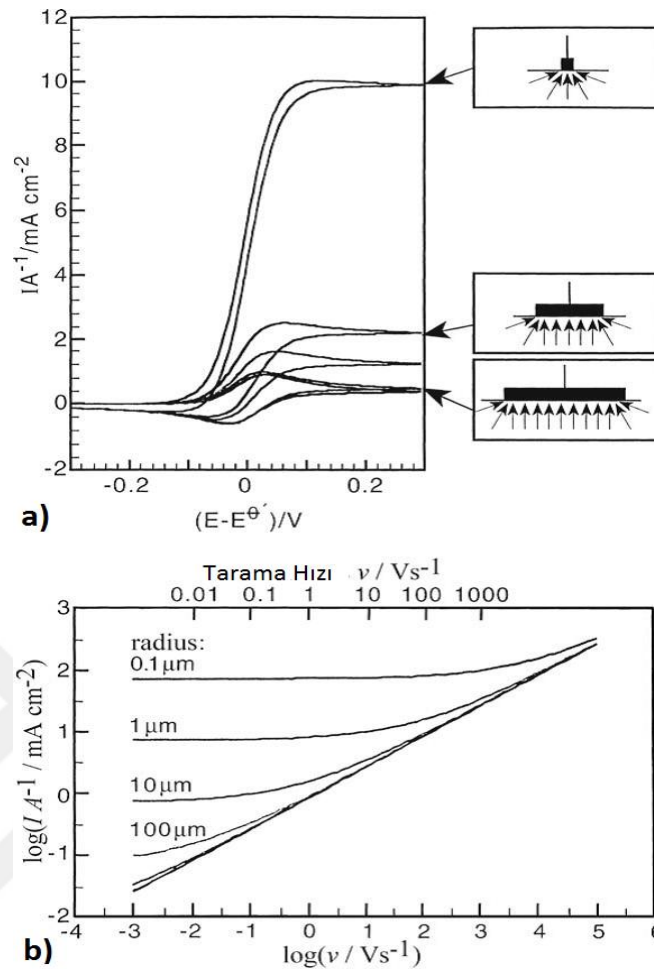
seviyede tarama hızlarında ise, takım içinde her bir nanoelektrot için üç-boyutlu difüzyon oluşur ve kararlı-hal voltamogramları gözlenir.

Nanoelektrot topluluğu (NEE) ve nanoelektrot dizilerinin (NEA)'nın elektrokimyadaki önemi yükleme akımıdır. Bu akım, elektrot bileşenlerinin toplam geometrik alanları ile orantılıdır. Buna rağmen, difüzyon kontrollü akım, tarama hızı ve elektrotlar arası uzaklık elektrotların örtüşmesinde difüzyon sistemlerindeki kadar olur ise, takımların veya grupların (yani elektrotlar arası yalıtımda olduğu gibi aktif elektrot yüzeyi) toplam alanları ile orantılıdır (Arrigan, 2004).

## 2.5. Elektrot Geometrisi, Boyutu ve Taşınım Etkileri

Dönüşümlü voltametrinde ilk çalışmaların çoğu makroskopik boyutlu disk elektrot kullanımına dayanmaktadır. Bu tür elektrotlarda, elektrot yüzeyine kütle aktarımında düzlemsel difüzyon baskındır (Şekil 2.6). Bununla birlikte, mikro disk elektrot üretmek için disk elektrot yarıçapı küçüldüğünde difüzyon tabakasının kalınlığı elektrot çapına yakın bir boyuta gelir ve düzlemsel olmayan bir hale dönüşür. Doğrusal olmayan ya da açısız olarak bilinen bu etkiye “kenar etkisi” veya “kenar difüzyon” denir.

Şekil 2.6'dan elektrot boyutunun azalması ile kütle akışının ve dolayısıyla akım yoğunluğunun arttığı görülebilir. Açısız difüzyon baskın hale geldiğinde, tarama hızından bağımsız olan sigmoidal şekilde kararlı hal voltametrik cevabı alınır. Düzlemsel difüzyon arasındaki geçiş, tarama hızı ve disk elektrot (Şekil 2.6b) büyüklüğüne bağlıdır. Şekildeki yatay çizgiler, açısız difüzyonun baskın olduğu duruma karşılık gelen kararlı halin geçerli olduğu sistemleri göstermektedir. Daha genel anlamda, difüzyon alanın geometrisi dışbükey (örneğin küresel elektrot), düzlemsel ve içbükey (örneğin boru şeklindeki elektrotlar veya sonlu sınır hücre) durumlara ayrılabilir. Randles-Sevcik eşitliğine göre tarama hızı üzerine pik akımının fonksiyonel bağımlılığı,  $i_p = F (v^x)$ 'dir. Dışbükey (yakınsak) geometrileri için  $x \rightarrow 0$  ile ve içbükey (uzaksak) geometri için  $x \rightarrow 1$  sürekli değişebilir. Çizelge 2.2 çeşitli elektrot geometrileri için pik akımı ( $i_p$ ) ve tarama hızı ( $v$ ) arasındaki ilişkiyi ifade etmek için Randles-Sevcik eşitliklerini içermektedir. Bir indirgenme işlemi için genel olarak Randles-Sevcik ifadesi Eşitlik 2.15a ile verilmiştir.



**Şekil 2.6.** 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)

**Çizelge 2.2.** Tersinir elektron transferi ve yaygın olarak kullanılan elektrot geometrileri için Randles-Sevcik ifadeleri (Marken ve ark., 2010)

Geometri	$\Psi_{\text{pik}} (\text{p})$
Durgun çözeltide düzlemsel disk elektrot (r:yarıçap)	0,446
Küresel veya yarıküresel elektrot(r: yarıçap)	$0,446+0,752\text{p}^{-1}$

**Çizelge 2.2.** (Devam) Tersinir elektron transferi ve yaygın olarak kullanılan elektrot geometrileri için Randles-Sevcik ifadeleri (Marken ve ark., 2010)

Küçük disk elektrot (r: yarıçap)	$0,446+(0,840+0,433xe^{-0,66p}-0,166e^{-11/p})p^{-1}$ $\approx 0.446+4/\pi p^{-1}$
Silindir veya yarısilindir (r: yarıçap)	$0.446 + 0.344p^{-0.852}$
Band elektrot (2r: genişlik)	$0.446+0.614(1+43.6p^2)^{-1}+1.323p^{0.892}$ $\approx 0.446+3.131p^{-0.892}$
Hidrodinamik sistemlerde tekdüze ulaşılabilir elektrot için düzlemsel difüzyon, örneğin disk elektrotları döndürmek için ( $\delta$ =difüzyon tabakası kalınlığı ile Nernst modeli)	$0.446 + \left[ \delta \sqrt{\frac{nFv}{RTD}} \right]^{-1}$

$$I_p = -\varphi_{pk} p \frac{nFvD}{RT} A A_{bulk} \quad 2.15a$$

$$p = r \frac{nFv}{RTD} \quad 2.15b$$

## 2.6. Nanoelektrotların Faydaları

Ultramikroelektrotların ve daha küçük boyutlu elektrotların kullanılmasındaki temel sebep, meydana gelen artırılmış kütle transferinden kaynaklanan faydadır. Elektrot boyutu küçülürken, çok yönlü difüzyon baskın hale gelir ve böylece daha hızlı kütle transferi gerçekleşir. Küçük elektrotlardaki yüksek hızlı kütle transferi (ya da difüzyon) kinetik parametrelerin kısa süreli tekniklerle ölçülmesi yerine durgun-hal deneyleriyle ölçülmesine olanak sağlar. Prensip olarak elektrot boyutunun mikrometreden nanometre boyutlarına düşmesiyle daha hızlı elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların incelenmesi mümkün hale gelir. Çünkü elektron aktarım



işlemleri, çok yüksek hızlı kütle transferinin olduğu şartlarda reaktantın elektron yüzeyine kütle transferi ile sınırlandırılır (Arrigan, 2004).

Bununla birlikte, küçük elektrotlardaki çift tabaka etkileri için yapılacak düzeltmeler de dikkate alınmalıdır. Küçük elektrotlarda yükleme akımı önemlidir, elektrot küçülürken çift tabaka daha belirginleşir. Temel bakış açısından hareketle, elektriksel çift tabakanın kalınlığı, difüzyon tabakasının uzaklığı ile molekül boyutunun büyüklüğü kadar eşdeğer hale geldiğinde difüzyon kontrollü akımların küçük elektrotlardaki durumu buna bağlı olarak düşünülmelidir. Moleküler difüzyon ile elektrot yüzeyinde elektriksel çift tabaka meydana gelirken, moleküllerin bulk çözeltisi özellikleri deney çözeltisi özelliklerinden farklı hale gelir (örneğin viskoziteleri artar). Elektrot boyutu küçüldükçe difüzyon tabakası inceler. Böylece çok küçük elektrotlarda, çift tabaka viskozitesinin etkileri deneysel olarak elde edilen difüzyon kontrollü akımlarda daha belirgin hale gelmelidir (Arrigan, 2004).

Nano boyutlu elektrotların geliştirilmesi için başka bir gerekçe ise, bunların yüzey ve ara yüzeylerinin elektrokimyasal olarak görüntülenmesi işlemi için çok boyutlu tarama modunda kullanılmasıdır. Bu teknik, taramalı elektrokimyasal mikroskopi (SECM) tekniğidir (Bard, 2001) ve çözünürlüğü taramada kullanılan elektrodun boyutuna bağlıdır. Mikroelektrotlar iyi bir şekilde tanımlanan ve yeterlilik derecesi yüksek olan elektrotlardır. Ancak nanoelektrotların kullanımı daha yüksek çözünürlük elde edilmesine olanak sağlayacaktır. 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 (bir membran veya aşındırılmış yüzeydekiler olabilir) görüntülenebilmesi için nano boyutlu bir elektroda (proba) ihtiyaç duyulur. Bu da nano biyoteknoloji ve moleküler biyoloji gibi alanlarda yeni gelişmelere öncülük yapabilir (Arrigan 2004). Örneğin tek bir biyolojik grubun görüntülenmesi ve aktifliğin ölçülmesi, ister in vivo ister in vitro olsun SECM ile nano ölçekli çözünürlüğün elde edilebilmesinden büyük fayda sağlayabilir. Enzim gruplarının ve diğer nano boyuttaki diğer biyoaktif bölgelerin görüntülenmesi, tek bir molekül boyutunda biyolojik fonksiyonun incelenmesi ve ölçülmesi ihtimalinin önünü açacaktır.

Analitik ölçme sistemleri, potansiyel olarak çözeltideki serbest difüzlener maddelerin daha kısa sürede cevap vermesine yardımcı olan nanoelektrotların artırılmış kütle transferinden yararlanabilirler. Diğer bir analitik faydası ise faraday akım / yükleme akım oranının yüksek olmasıdır. Bu durum difüzyon kontrollü faraday akımları için hızlandırılmış kütle transferinin bir sonucudur.

Nanoelektrotların aktif bölgelerinin aşırı küçük olmasının bir sonucu olarak, prensipte biyosensör cihazının belirli ayak izi üzerine çok fazla miktarda nano elektrodun yerleştirilmesi mümkün olabilir. Aktif elektrot yüzeyi ne kadar küçük olursa, bir sensör sisteminin veya başka ölçüm cihazının ayrılmış bölgelerindeki bu elektrotların sayısı o kadar fazla olacaktır. Bu sadece ölçüm sistemi ile incelenen matriks arasındaki etkileşme noktalarının çok daha fazla olmasını sağlamakla kalmaz ayrıca çok miktarda paralel ölçümlerin hayata geçirilebilmesi için büyük bir olanak sağlayacaktır. Prensip olarak tek bir nano elektrot ayrı bir biçimde üretilebilir, bu elektrot bir sensör sistemi içinde dayanıklı hale getirilebilir. Gereğinden fazlası ise, bilinen boyutlardaki bir sensör grubunun tekrar deneyleriyle birlikte kullanılır. Böylece çok elektrotlu nano dizilerin her biri, birbirinden farklı sensörlere sahip olabilir. Bu sensör farklı potansiyellerde hazırlanmış farklı tabakalar ile kaplanmış hatta bir numune matriksinin farklı bölgeleri içine yerleştirilmiş olabilir. Böylece incelenen numune matriksinin farklı ayrıntıları tespit edilebilir.

Sonuç olarak, belirgin nanoelektrotların ve nano gözeneklerin belli türlerinin yapılması ve incelenmesinde biyolojik membran iyon kanallarından yararlanılmıştır. Böylece, bu tür biyolojik işlemlerin benzetilerek kullanılması sadece yeni geliştirilecek sensör sistemlerine değil aynı zamanda biyolojik fonksiyonların anlaşılmasına da öncülük edebilir. Nanoelektrotların yukarıda bahsedilen fonksiyonlarının ortaya çıkarılmasının önündeki en önemli engel, bunların üretimi ve kullanımı, diğeri ise güvenilir elektrokimyasal ölçümler yapmada kullanılacak mevcut cihazların hassasiyetidir. Bu cihaz problemi, nanoelektrot dizileri veya gruplarının kullanımı ile önlenir. Bu şekilde bir dizi içinde yer alan farklı elektrotlar paralel şekilde kullanılır ve böylece nanoelektrotların faydalı özellikleri muhafaza edilirken sinyal artırılmış olur.

## 2.7. Nanoelektrotların Uygulamaları

Nanoelektrotlar ve grupları veya bunların dizilerine ait toplulukların uygulamaları 3 alanda özetlenir. Bu alanlar fiziksel elektrokimya, görüntüleme bilimi ve analitiksel bilimdir.

### 2.7.1. Fiziksel elektrokimya

Nanoelektrotların hazırlanmasında, dayanıklı ve tekrarlanabilir metotların oluşturulması için, fiziksel elektrokimya temel sebep olmuştur. Bunun sebebi, küçük elektrotlar artan kütle transfer oranlarına sahiptir ve bu yüzden hızlı elektrot reaksiyonlarının kinetiklerini ölçmek için kullanılabilir. Elektrotların bu tür uygulamalarda kinetik ölçümlerde hatalara yol açtığı düşünülerek, bu tür çalışmalarda tedbir alınmalıdır. Nanoelektrotlarla yapılan ilk çalışmalarda, difüzyon tabakası elektriksel çift tabaka kadar kalın veya daha ince olduğunda çözeltideki özelliklerin (viskozite, yoğunluk) değişmesinden dolayı elektrot boyutlarının bilinen difüzyon prensipleri ile ilgili olarak moleküler boyuta yaklaştığı gözlenmiştir. Bununla ilgili olarak ölçülen kütle transferine nanoelektrotlarda sınır akımının etkisi özellikle bazı çalışmalarda öne çıkmaktadır (Arrigan, 2004).

Bu çalışmalarda platin ve karbon nanoelektrotlarda elektrolit varlığında ve yokluğunda, çift tabaka etkileri ve redoks türlerinin formal potansiyeline bağlı olarak sıfır nokta yük potansiyelleri incelenmiştir (Arrigan, 2004).

### 2.7.2. Görüntüleme bilimi

SECM'de nanoelektrot problemlerinin uygulamaları, mikrometre boyutlu taramalı elektrotlar ile yapılan uygulamalara göre daha elverişlidir. Örneğin daha yüksek çözünürlüğe sahip yüzeylerin elektrokimyasal aktivitelerini belirleyebilmek ihtiyacı daha etkilidir. Yeni nanoelektrotların karakterizasyonu için SECM metodu çeşitli gruplar tarafından kullanılmasına rağmen, Unwin'in çalışma grubu görüntüleme amaçlı kullanan ilk grup olmuştur. Çalışmalarında 50  $\mu\text{m}$ 'lik bir gözenekten  $\text{Cl}^-$  difüzyonunu görüntüleyebilmişlerdir (Arrigan, 2004).

Schuhmann ve arkadaşları, mikro üretilmiş yapıların görüntülenmesi için pipet-çekme metoduyla platin (Pt) nanodisk elektrotlar hazırlamışlardır. Görüntüleme amaçlı kullanılan mikro yapı test örnekleri LIGA tekniğiyle üretilmiştir (LIGA, bir mikro üretim tekniğidir ve içerisinde litografi, elektro kaplama ve döküm işlemlerini bulundurur). Kullanılan test örnekleri hegzagonal deliklerin üç boyutlu yapılmasıyla oluşmuştur. Redoks aktif türler olarak  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  kullanılmış ve amperometrik olarak görüntüleme yapılmıştır. Mikro yapı içerisinde prob nanoelektroda doğru difüzyon ile bu fonksiyonlar probdan yüzey mesafesinin bir ölçümü olarak kaydedilir. Akımdaki değişim difüzyon mesafesi ile ilgilidir. 225 nm yarıçaplı prob elektrot kullanılarak yapılan görüntüleme işlemi geleneksel 5  $\mu\text{m}$  yarıçaplı prob ile yapıldığına göre açık faydalar sağlamıştır (Arrigan, 2004).

### 2.7.3. Analitiksel bilim

Çeşitli şekillerdeki nanoelektrotların analitik uygulamaları ortaya çıkmaya başlamıştır. Nanoelektrot olmamasına rağmen, Wong ve Xu (1995), 1  $\mu\text{m}$ 'lik bir C elektrot kullanarak, sırasıyla dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi ile dopamin için  $5,8 \times 10^{-7}$  M ve  $7,6 \times 10^{-8}$  M tespit sınırları elde edebilmişlerdir. Benzer şekilde, ultraküçük platin elektrotlar kullanılarak sabitlenen glukoz oksidaz ile glukoz tayini için 20  $\mu\text{M}$  tespit sınırı ve 2s cevap süresi elde edilmiştir (Hrapoviv ve Luong, 2003). Nanoelektrot yüzey alanlarının ölçülmesi için bir metot geliştirilirken, Watkins ve arkadaşları (2003), maddelerin çok küçük miktarlarını belirlemek için oldukça küçük elektrotlara hareketlerinin zararlı olmadığını gösteren bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada nanoelektrot yüzeyinde adsorplanan redoks türlerinin zeptomol ( $10^{-21}$  mol) seviyesinde tayinini göstermişlerdir. Buna rağmen, nanoelektrotların analitik uygulamaları hakkında fazla çalışma bulunmamaktadır.

Önemli bir analitik uygulama tek molekül belirlemesi (SMD) üzerinedir. Bu başarı, formal potansiyeller, difüzyon katsayıları ve kinetik parametreler gibi, izole edilmiş moleküllerin çeşitli esas özelliklerinin çalışılmasına yardımcı olacaktır. Bard ve arkadaşları (1996), aşındırılmış bir nanoelektrodu aşırı derecede küçük hacimli ince tabakalı bir hücre oluşturmak için 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).

Koehne ve arkadaşları, çözeltideki elektroaktif bileşikleri tayin etmek için karbon nanotüpün (CNT) ve nanoelektrot dizilerinin (NEA) kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Her birinin difüzyon alanlarından bağımsız olması için karbon nanotüplerin (CNT) düşük uzaysal yoğunluğu ile hazırlanan gruplar kullanılmış ve diferansiyel puls voltametri ile elektroaktif türleri düşük nanomolar derişimlerinde tespit edilmiştir. Ayrıca karbon nanotüp (CNT) dizileri DNA duyarlılığı içinde kullanılmıştır ve sensör cihazlar için mümkün olan analitik uygulamaların geniş bir aralıkta yapılacağına örnek olmuştur.

Martin ve arkadaşları, örnek verilen sentez metotlarıyla üretilen nanoelektrot topluluğunun (NEE) kullanılması ile bu aletin analitik kullanımını açıklamışlardır. Örneğin, 10 nm. yarıçapında altın disk nanoelektrot topluluğu (NEE) kullanılarak tayin edilen derişimi (1,6 nM) geleneksel mm'lik boyuttaki elektrotlar ile elde edilenden daha büyüktür (1,6  $\mu$ M). Bu durum Au disk nanoelektrot topluluğunun (NEE) elektrotlarda yükleme akımının düşmesine ve difüzyon kontrollü faradayik akımın artmasına bağlıdır (Arrigan, 2004).

## 2.8. Nanoelektrot Üretimi ve Karakterizasyonu

Nanoelektrot araştırmacılarının karşı karşıya kaldığı en büyük problemlerden biri, bu elektrotların faydalarını anlamak ve çalışmak için gerekli aletlerin üretimi ve hazırlanmasıdır. Bu alan son 15 yıldır veya daha fazla zamandır bu en çok çalışılan konudur ve üç ana yaklaşım içerir:

- (i) Düzlemsel yüzeyinden çok kenarı ile çözeltiliye maruz kalan, püskürtülmüş veya buharlaştırılmış metal filmlerin kullanımı ile nanoband elektrot üretimi;
- (ii) Koni şekli alıncaya kadar ince tellerin elektrokimyasal aşınması, bunu takiben tamamen izole olması fakat koninin tam uç kısmının uygun bir yalıtkan malzeme ile kaplanması sonucu nanoelektrot üretimi;

- (iii) Nano boşluklu polimerik membranların içine metalik tabakaların biriktirilmesi;

İlk iki yaklaşım tek başına nano boyutta elektrotlar elde etmeye olanak sağlarken, üçüncü ise nanoelektrotların dizilerini veya gruplarını elde etmeyi sağlar.

Nano bantlar, nanoelektrot üretiminin ilk türleridir (Arrigan, 2004). Prensipte olarak bunların üretilmesi nano disk aletleri üretmekten daha kolaydır ve sonraki araştırmalarda beklenmeyen/sıra dışı davranışların ortaya çıkmasına sebep olmuştur. White ve arkadaşları nano bant elektrotları 1980'li yıllarda hazırlamışlardır. Elektrot difüzyon tabakası ve molekül elektrolize uğrayıp benzer boyutlara sahip olduğunda yüzeye yakın bölgelerde akış etkisinin özelliklerini (yoğunluk, viskozite) ve difüzyon eşitliklerinin geçerli olup olmadığını elektrokimyasal davranış üzerinde çalışmışlardır. Mika yüzeylere püskürtme işlemi ile kalınlığı 2-100 nm arasında olan platin filmler hazırlanmıştır. Pt film epoksi ile kapladıktan ve bir tüp içine sabitlendikten sonra, nano bant oluşturmak için Pt film zemine dik duruma getirilir. Nano bant dizileri, elektronik devrelerin ve diğer mikro aletlerin mikro üretimi için yaygın olarak kullanılan litografik teknikler ile elde edilmiştir. Altın cama biriktirilmiş, silikon nitrit ile kaplanmış ve nitrit bölümleri ile aşındırılmıştır. Metalin (altın) kenarı bu yığınların kenarına maruz bırakılarak 37 nm genişliğinde nanobant elektrotlar elde edildiği belirtilmiştir.

Birçok pratik uygulamalar için nano bant elektrotlar uygun görülmüştür. Araştırmacılar hassas uygulamalar için paralel nano bant elektrot dizilerinin geliştirilmesini önermişlerdir. Ancak nanoboyuttaki elektrokimyanın sayısız uygulamaları in vivo voltametri ve elektrokimyasal görüntüleme gibi disk veya yarı küresel elektrotların kullanılmasını gerektirir.

1 nm kadar küçük yarıçaplara sahip yarı küresel nanoelektrotların hazırlanması için Penner ve arkadaşları farklı bir yöntem önermişlerdir. Mikro tellerin elektrokimyasal aşındırmasına dayanarak ince tip veya koni şeklinde bir elektrot elde edilir ancak koni şeklindeki elektrot için uygun izolasyon malzemesi gerekir. Bu metot sıvı çevre örneklerine uygulandığında, taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) için kullanılan iletken uçların hazırlanmasında önceki kullanılan metoda adapte edilmiştir. Bu tür

durumlarda STM uçları, görüntülenen iletken substratın taramalı prob halinde istenmeyen faradayik akımları engellemek için izole edilmelidir.

Penner ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada elektrot malzemesi olarak Pt-Ir alaşım veya Pt kullanılmıştır. Elektrokimyasal aşındırma işlemi, 2 M sodyum hidroksit ve 6 M potasyum siyanür içeren çözeltiye daldırılmış tel (Pt-Ir veya Pt tel) ile inert bir grafit karşıt elektrot arasına 25 V alternatif akım uygulamasıyla gerçekleştirilmiştir. Tutturulan uç, koninin büyük bir kısmını izole etmek için erimiş cam içerisine yerleştirilir. Fakat tutturulan kısmın en uç kısmına kadar gidilmez. Hem erimiş camın sıcaklığı hem de ucun camın içine doğru itilme hızı, camda oluşan gözeneklerin boyutları üzerinde etkili olmuştur. Camdaki gözenek koninin uç kısmının aletin daldırıldığı çözeltiye temasını sağlamış, böylece üretilen nanoelektrodun boyutu camın gözeneği ile tanımlanmıştır. En küçük gözenekli elektrotlar SEM ile görüntülenememiş olmasına rağmen, araştırmacılar çok küçük boyutlarda bir konik yapının karakteristik elektrokimyasal sinyalini görmüşlerdir.

Bard ve arkadaşları SECM için platin nano uçların hazırlanmasında biraz farklı bir yaklaşım kullanmışlardır. Yalıtkan olarak Apezion balmumu kullanmışlar, ancak voltametrik şartlarda test edildiğinde yalıtkan olarak davranması için ucu tamamen kaplamışlardır. Daha sonra bu yalıtılmış uç ve iletken bir substrat arasına 10 V'luk potansiyel uygulayarak balmumunda bir gözenek açmışlardır. Bu işlem balmumunda substrata en yakın noktada bir gözenek açılmasına sebep olmuş ve böylece uç voltametri ve SECM ile çalışmaya uygun hale gelmiştir.

Unwin ve arkadaşları tipi izole etmek için elektroforetik olarak kaplanmış boyaların kullanılmasını ileri sürmüşlerdir. Boyalara anodik veya katodik biriktirme işlemi uygulanabilir. Boyanın kavrulması ve aşındırılmış metale ait koni ucunun açığa çıkmasını zorlamak için, boyama işleminden sonra bir ısıl işlem gerekmektedir. Bu uygulama gerçekten bazı çok küçük elektrotların (100 nm ve altı) üretilmesine imkân tanımıştır ve günümüzde de en çok başvurulan yöntemlerden biridir. Kaplamanın boyutu kullanılan elektroforetik boyama/ısıl işlem döngülerinin sayısı ile kontrol edilebilir. Boyama/ısıl işlem ne kadar çok yapılırsa o kadar küçük nanoelektrot elde edilebilir. Elektrokimya laboratuvarlarında kullanılan aletlerin maliyeti azdır. Bu

çalışmalar için düzenli kullanılan elektrokimyasal cihazların dışında sadece ac voltaj kaynağı gereklidir.

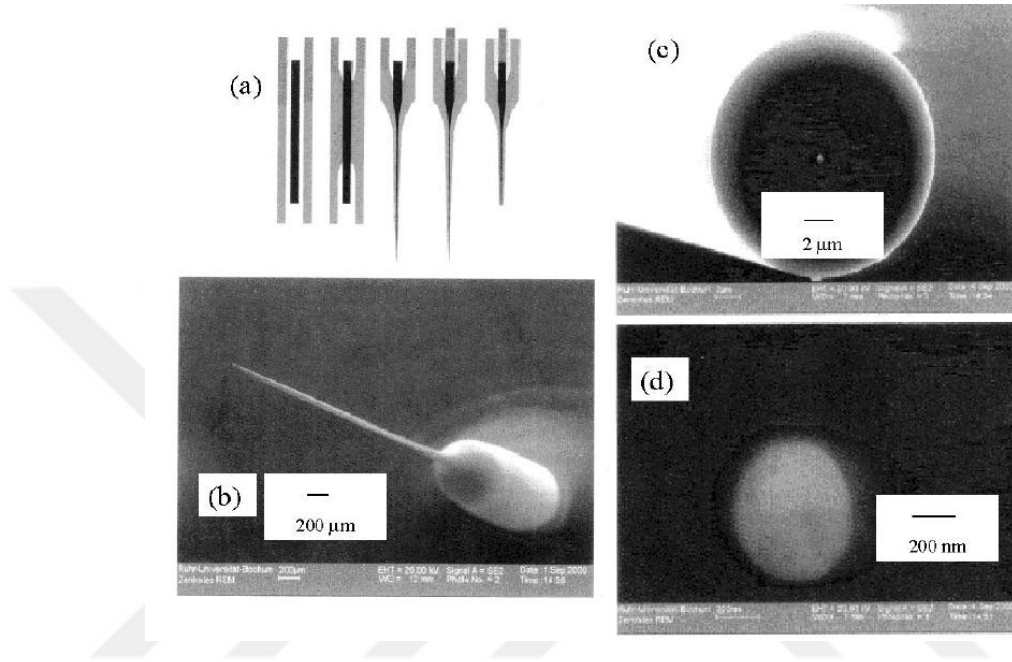
Bu aşındırma/yalıtım yaklaşımı ile elektrokimyasal karakterizasyonlarda bir yarı küresele benzer koni elektrotlar üretildiği görülmüştür. Bu metodun mükemmel bir gelişimi, bir disk nanoelektrot üretilmesi için metalik ucun bir yalıtım sonrası elektrokimyasal aşındırılmasının yapılabilmesidir. Bu durumda koni şeklindeki ucun kısmen yalıtımı ve aşındırılması yapılmıştır, sonra bu nanoelektrodun yüzeyi bir disk şekli alana kadar elektrokimyasal olarak aşındırılmıştır.

Tekli nanoelektrotların hazırlanması için diğer yaklaşımlar çeşitli çalışmacılar tarafından belirtilmiştir. Wong ve Xu, kapiler içine yerleştirmeye benzer şekilde, metanın pirolizine dayandırılan bir işlem ile bir metal tanımlamışlardır. Benzer şartlarda kapilerin iç duvarında bir karbon birikintisinde pirolizlenmiş hidrokarbon bulunur. Elektrik bağlantısı olan bir kapilerin içine, sürekli piroliz ile karbon biriktirme yapılmıştır. Biriken karbon kapilerin son kısmındadır. Bu tür karbon biriktirmeleri, 740 nm ve 320 nm aralığında etkin yarıçapa sahip nanoelektrotlar gibi davranmışlardır.

Mirkin ve arkadaşları ticari bir lazer puller cihazı kullanarak kaynaştırılan mikrotelleri içeren cam kapillerleri çekme yöntemi ile nanoelektrotlar hazırlamışlardır. Bu işlem ısıtılan camın çekilmesinden dolayı hem camın hemde telin daralmasıyla sonuçlanmıştır. Hem oluşan telin kalınlığı hem de onun camla etrafının kaplanması, çekme yöntemi boyunca kontrol edilen şartlarda değiştirilebilir. Bu strateji, yöntem (Şekil 2.7’de özetlenmiştir) için deneysel bütün detayları veren Schuhmann ve arkadaşları tarafından optimize edilmiştir. Özetle, pipet çekici camın ve içindeki mikro telinin, kısmi ısınmasının hassas bir şekilde kontrol edilmesi için lazer ile birlikte kullanır. Cam tel bileşimi ısıtıldığında, cam ve metal tel arasında yakın bir yapışma sağlayan ve hem camın hem de telin yarıçapını büyük ölçüde azaltan bu işlemde, öncelikle cam-tel bileşimi ısıtılır ve sonra sert bir şekilde çekme işlemi yapılır. Bu metot kullanılarak, her bir kapiler-mikro tel parçası ile iki tane nanodisk elektrot elde edilir. Parlatma sonrası, 10 nm’ye kadar elektrot çaplarına ulaşılmıştır. Bu yaklaşım, aşındırma/yalıtım metodundan farklı olarak, nanoelektrot yüzeylerin parlatılabilmesinin yanı sıra daha sistematik bir metot önermektedir.



Sonuç olarak bu nanodisklerin, tekrar kullanılabilir olması önemli bir özellik sağlamaktadır. Ayrıca Şekil 2.7, iğnenin sonunda ve onun camla çevrili etrafında metal nanodiskin yakın görüntülerinin yanı sıra, iğne-uç elektrodun her ikisinin bazı SEM görüntülerini gösterir.



**Şekil 2.7.** Üretim sırası özet a) pipet çekme tekniğiyle Pt nanodisk elektrotlar için b) İğne uç bir nanoelektrodun SEM görüntüsü c) Bir nanoelektrodun ön tarafının SEM görüntüsü d) Pt nanodiskin yakından görüntüsü (Arrigan, 2004)

Tekli nanoboyuttaki elektrotların faydaları vardır ancak, üretim zorluğunun yanı sıra en büyük dezavantajları aşırı küçük akım elde edilmesidir. 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. Kaynak Araştırması

Sun ve arkadaşları (2006), çeşitli hızlı heterojen elektron transfer reaksiyon kinetiklerini nanoelektrotlarda kararlı-hal voltametri ile ve taramalı elektrokimyasal

mikroskopi (SECM) ile incelemiştir. Disk şeklinde parlatılmış platin nanoelektrotlar (3,7-400 nm yarıçaplı) voltametri, taramalı elektron mikroskopi ve SECM bir arada kullanılarak karakterize edilmiştir. Aynı nanoelektrotlar kullanılarak birçok deneysel eğri elde edilmiştir böylece daha önce belirtilen mikrometre boyutlu problemlerine benzer şekilde doğruluk ve tekrarlanabilirlik değerlerine ulaşılmıştır. Geliştirilen yeni analitik yaklaşım ile kararlı hal voltamogramlarının analizi yapılmıştır. Belirlenen standart hız sabitleri farklı boyuttaki elektrotlarda ölçülenlerle karşılaştırılmıştır ve heterojen ve homojen hız sabitleri arasındaki korelasyon tartışılmıştır.

Li ve arkadaşları (2009) 1 ila 3 nm arasında yarıçapları olan Pt nanoelektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Pt mikro tel iki tabakalı kuvars kapiler içerisine kaynaştırılmış ve lazer-çekme yöntemi kullanılarak, oldukça keskin uca sahip Pt nano tel oluşturacak şekilde çekme işlemi yapılmıştır. Oluşan keskin uç kısmından Pt teli açığa çıkartmak için elle parlatma yapılmıştır. Geçirimli elektron mikroskobu ve kararlı-hal voltametri nanoelektrotları karakterize etmek için kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, üretilen Pt nanoelektrodun en küçük boyutunun Pt mikro telin boyutu ve çekme işleminde kullanılan parametreler ile belirlendiğini göstermiştir.

Dickinson ve Compton (2011), Faradayik akım geçişi üzerine difüzyonla oluşan çift tabakanın etkisini kararlı durum voltametri ile incelemiştir. Hem matematiksel analiz ve hem de Nernst-Planck-Poisson eşitlikleri kullanılmıştır. Reaktif yükü, elektrot yükü, elektrot boyutu ve destek elektrolitin miktarının etkilerinin ayrıntılı bir çalışması yapılmıştır. Nanoelektrotlarda yapısal olarak değiştirilmiş çift tabaka, elektrik alanın perdelenmesinden dolayı elektrot yüküne bağlı olan tahmini akımın artması veya azalması şeklinde gösterilmiştir.

Nagamine ve arkadaşları (2011), taramalı elektrokimyasal mikroskobu kullanarak tek mantar hücresinin görüntülenmesi üzerine uç reaksiyonunun etkisini incelemiştir. SECM görüntüleme işleminde substrat üretim/uç toplama modu kullanılmıştır. Prob elektrotların  $\mu\text{m}$ -nm aralığındaki boyutlar kullanılarak, hücre etrafında oluşan hücre içi enzim reaktifinin derişim profili bozulmadan uç reaksiyonu incelenmiştir. Tek bir

mantar hücrelerinin kullanılan moddaki ölçümleri menadoin lipofilik ve hidrofilik ferrisiyanür ile bir çift medyatör sistemi kullanılarak yapılmıştır.

Guo ve arkadaşları (2011), 4-aminofenolün (4-ATP) kendi kendine toplanan (self assembled monolayer) tek tabakaları (SAMs) başarılı bir şekilde nanometre boyutlu altın elektrotlar üzerine biriktirmişlerdir. 4-ATP SAMs ile modifiye edilen elektrotlarda alınan dönüşümlü voltamogramlar tarama hızının pik yükseklikleri ile orantılı olduğunu göstermiştir. Bu pikler elektroaktif SAMs türü ile modifiye edilmiş makro elektrot üzerindeki pikler ile benzerdir. Elektrokimyasal davranış ve küresel elektron transfer reaksiyonunun mekanizması 4-ATP SAMs ile modifiye edilmiş nanometre boyutlu elektrotta incelenmiştir. 4-ATP SAMs modifiye elektrot ayrıca Pt nanopartiküller ile modifiye edilmiştir. Elektrokimyasal davranışları Pt nanopartiküller ve Pt nanopartikül/4-ATP SAMs/Au elektrotta, Au metal arasında elektriksel iletişim olduğunu göstermiştir. Ancak, taramalı elektron mikroskopik görüntüleri Pt nanoparçacıkların elektrot yüzeyini eşit olarak kaplamadığını göstermiştir.

Mezour ve arkadaşları (2011), lazerle çekme tekniğini kullanarak karakteristik boyutları 50 nm ile 1µm arasında değişen çaplara sahip Pt disk şeklindeki mikroelektrotların üretimi için tekrarlanabilir bir prosedür geliştirmişlerdir. Bu prosedürde kritik bir kuvars inceltme adımının ilave edilmesinin önemi gösterilmiştir. Bu üretim yöntemi mikroelektrotların hazırlanması, bir pipet çekici kullanılarak Pt telin kuvars tüp içinde kaynaştırılması, kompozit malzemenin (platin, kuvars montaj) ve iki tane mikroelektrot elde etmek için lazer çekme işlemi içerir. Elde edilen mikroelektrotlar tekrarlanabilir kontrol edilebilen geometriye sahiptir. Bu mikroelektrodun mekanik olarak parlatılması gereklidir ve nanometre boyutlu elektrotların üretiminde kritik adımdır. Üretim sonrasında, mikroelektrotlar elektron mikroskopi, taramalı elektrokimyasal mikroskobu ve dönüşümlü voltametriyle karakterize edilmiştir.

Carminati ve arkadaşları (2013), fizyolojik çözelti içinde Pt nanoelektrotların (100 nm çapında) çift tabaka kapasitansının potansiyel ile indüklenmiş modülasyonunun doğrudan takibini çalışmışlardır. Bir elektrokimyasal cihaza takılan bir modül ile femtoamper seviyesinde akım değerlerine ulaşılmıştır. Bu modül, nano-

elektrokimyasal ve biyo-algılama uygulamaları için geliştirilmiştir. Ancak hem elektrot bölgesinin nanometrik olduğu durumda hem de redoks türlerinin derişiminin tamamen düşük olduğu durumda ara yüzeyde değişen az sayıda elektron için kullanılmıştır.

Hu ve arkadaşları (2013), kuvars ile kaynaştırılmış platinlenmiş karbon nanoelektrotların hazırlanmasını ve karakterizasyonunu çalışmışlardır. Bu tür elektrotlar, taramalı elektrokimyasal mikroskobide uç olarak kullanılabilirler. Hazırlanan elektrotlar kararlı-durum voltametri, taramalı elektron mikroskobu ve SECM ile karakterize edilmiştir. Reaktif oksijen ve azot türlerinin tespitine ilaveten, platinlenmiş nanoelektrotların yüksek yüzey alanı bu elektrotları yararlı potansiyometrik bir prob haline getirir. Önceden üretilmiş platinlenmiş elektrotlardan farklı olarak, karbon elektrotlar çok ince bir yalıtkan kılıfa sahiptirler. Bu yalıtkan kılıf biyolojik hücreler ve yüksek çözünürlüklü SECM görüntüleme deneyleri için gereklidir.

Lazenby ve arkadaşları (2013), SECM ile nanoölçekli elektrotların görüntülenmesi önemli bir metodolojinin parçasıdır. 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 metod simülasyonlarının bir bileşik, kararlı hal voltametri ve kritik boyutların ölçümü için taramalı elektron mikroskobu ile birlikte girintili Pt derinliğini hesaplamak için kullanılmıştır.

Li ve arkadaşları (2013), çekme yöntemi ile elde edilen elektrodun koni şeklindeki izolasyon tabakasının voltametrik cevabı etkisi simülasyon ile gösterilmiştir. Bu durum özellikle elektrot küçük RG değerine sahipse gözlenir. Çekme yöntemiyle elde edilmiş çok küçük bir elektrodun voltametrik cevabı üzerine düşük geçişli filtreleme etkisi araştırılmıştır.

Li ve arkadaşları (2013), tek bir Pt nanotel elektrot (SPNE), Pt disk nanoelektrodun HF aşındırma süreci boyunca ve bir düşük potansiyelde biriktirme (UPD) yapılarak redoks yer değiştirme tekniği ile üretilmiştir. Elektrokimyasal deneyler, SPNE'nin redoks türlerini içeren çözeltilerdeki kararlı-hal elektrokimyasal cevaplarının ve kütle transfer hızlarının SPNE'lerin çapları ve uzunlukları tarafından etkilendiğini göstermiştir. Hazırlanan SPNE'ler tek bir Pt nanotelin elektrokatalitik aktivitesinin uygulanabilirliğini araştırmak için KOH çözeltisinde oksijen-indirgenme reaksiyonunu incelemek için kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar SPNE'nin elektrokatalitik aktivitesinin tek bir Pt nanotelin yüzey konumuna bağlı olduğunu ve uç bitiş konumunun yan çeper konumundan daha aktif olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda, SPNE'nin elektrokatalitik aktivitesi nanotelin yarıçapı ile ilgilidir. Bu gözlemler sadece tekli nanotel düzeyinde yapı-fonksiyon ilişkisini anlamak için yeterli değildir, fakat elektrokimya, enerji biyoanalizlerde vb. kullanılan yüksek etkinlik ile yeni katalizörlerin seçimi ve sentezi için önemli etkileri vardır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Çoklu Nanodisk Pt Elektrot Üretimi Sırasında Kullanılan Cihaz

Çoklu nanodisk platin elektrotlar, Sutter P-2000 Lazer-bazlı Mikropipet Çekme cihazı kullanılarak borosilikat kapillerlerin (1 mm O.D, 0,58 mm I.D) içine 0,025 mm çapında platin tel çekilerek üretilmiştir. Çoklu nanodisk platin elektrotlar BV-10 mikropipet parlatma cihazında parlatılmıştır. Elektrotların mikroskopta görüntüleri alınmıştır. Tavlama için kül fırını kullanılmıştır.

##### 3.1.1. Sutter P-2000 lazer-bazlı mikropipet çekme cihazı

P-2000 mikropipet çekiciler mikropipet üretimi, optik fiber prob ve nanosprey teknolojisindeki önemli gelişmeleri temsil eder. P-2000 kuvars, borosilikat cam ve alüminasilikat çekme kapasitesine sahip CO<sub>2</sub> lazer-bazlı mikropipet çekicidir. CO<sub>2</sub> lazer ısı kaynağı olarak birkaç sebeple seçilmiştir:

- 1) Lazerin nominal emisyonunun dalga boyu camın içindeki SiO<sub>2</sub> kafesinin rezonans frekansına yakındır. Böylece uygun lazer gücü sağlandığında kuvars ve diğer konvensiyonel camlar eritilebilir.
- 2) Lazer ısınının temiz olması ve konvensiyonel ısıtma filamentleri gibi pipet üzerinde kalıntı bırakmamasıdır.
- 3) Lazer ısısı reziduel ısı bırakmadan anında kapatılabilir.
- 4) Kullanılan cama verilen ısı miktarını ve dağılımını programlayabilir (Anonim, 2012a).



**Resim 3.1.** P-2000 lazer-bazlı mikropipet parlatma cihazı

### 3.1.2. BV-10 mikropipet parlatma cihazı

BV-10 mikropipet parlatma cihazı 0,1-100  $\mu\text{m}$  arasında mikropipet uçlarında hassas bir parlatma sağlar. Özgün zımpara levhası tur sistemi, parlatma işleminin daha fazla kontrolü için serbest titreşim yapar. Hücre içi kayıt elektrotları aşağıdaki sebeplerden dolayı parlatmadan yararlanabilir:

- 1) Elektrot üzerinde keskin noktanın oluşturulmasıyla uç çapında azalma
- 2) Lümenin daha geniş bir enine kesit alanı nedeniyle elektrodun alçaltılmış bir elektrik direnci

Temel parlatma sistemi, ağır bir levha üzerine monte edilmiş yüzey bir yarım dalga (250 nm) için optik olarak düz, sabit bir ayaktan oluşur. Bu yarım dalga için düz bir aşındırıcı cam zımparalama levha için konum açısı olarak görev yapar. Düz zımparalama levhası, titremeden arındırılmış bir zımparalama yüzeyi sağlamak için manyetik alanların yardımı ile düşük titreşim, düşük hızlı motora bağlanır. Zımparalama levhası tutarlı bir zımparalama kaplamayı sağlama alan özel bir işlem ile üretilmektedir. A2 eksenli mikromanipülatör zımparalama yüzeyine kontrollü ilerleme sağlar ve parlatılacak pipeti tutar. Eğim açısı ve ilerleme hızı ayarlanabilir. Bir kaz boynuna sahip olan LED lamba zımparalama levha ve pipetin keskin aydınlatılmasını sağlayarak parlatma işlemini geliştirir. 80X stereo mikroskop ve bir

elektroimpedans metre parlatma işleminin izlenmesi için kullanılabilir (Anonim, 2012b).



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

### 3.1.3. Mikroskop

Mikroskop çıplak gözle görülemeyecek kadar küçük cisimlerin mercekler yardımı ile büyütülerek görüntülenmesini sağlayan aletlere verilen isimdir. İnsan gözü 200-250  $\mu\text{m}$ 'den büyük olan nesnelere görebilir. Küçük olan nesnelere ise gözle görülemez. Kabaca bir mikroskop çok küçük olan hücrelerin incelenmesini kolaylaştırır. Sıradan bir mikroskop gövde, ayak ve hareketli tüpten oluşmaktadır. Gövde kısmında ayna ve diyafram bulunur. Tüpün ışık üst kısmında oküler yer alır, alt kısmında ise objektifler yerleştirilmiştir. Diyafram açılarak ilk önce ayna vasıtasıyla ışık ayarlaması yapılır. Ardından mikroskopta bakılarak cismin, preparat olarak hazırlanmış bölümü ya da kendisi, tablanın deliği üzerine incelemeye konur. İlk olarak küçük numaralı objektifle genel bir görünüm sağlandıktan sonra, büyük numaralı objektifle 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 çoklu nanodisk platin elektrot yüzeyinde, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak yapılmıştır.

Deneysel çalışmalarda çalışma elektrodu olarak çoklu nanodisk platin elektrot, yarı referans elektrot olarak Ag tel kullanılmıştır.

Çalışma elektrodu, üzerinde analitin yükseltgendiği veya indirgendiği elektrottur. Burada çalışma elektrodu olarak kullanılan çoklu nanodisk platin elektrotlar farklı çaplara sahiptir. Çoklu nanodisk platin elektrotları temizlemek ve bazı maddeleri çözmek amacı ile Wise Clean marka sonikatör kullanılmıştır.

### **3.3. Çözeltilerin Hazırlanması**

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

### 3.4. Spektroskopik Cihazlar

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

Taramalı elektron mikroskopta, 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 şekli olup bu sistemde 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. Bu 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. Bu sinyaller görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayar sisteminde toplanır.

#### 3.5. Yöntem

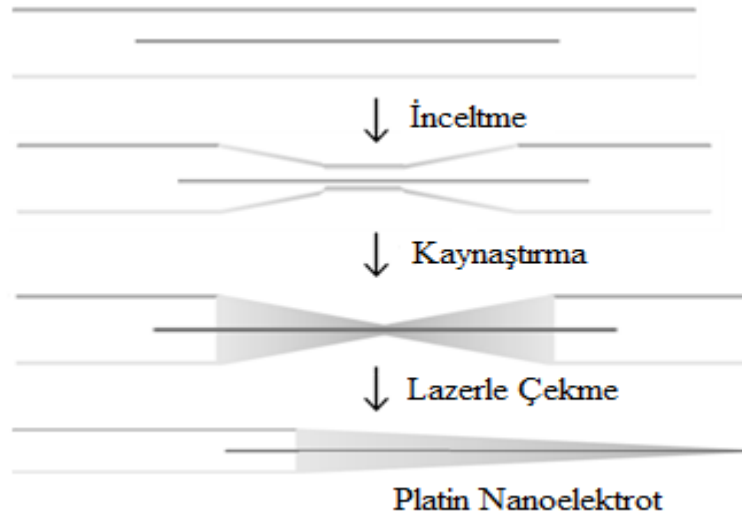
Bu çalışmada daha önceden literatürde bulunan tek bir nanoelektrot üretimi için kullanılmakta olan yöntem çıkış noktası olarak kullanılmıştır. Bu yöntem aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

İlk olarak 25 µm çapında ticari olarak temin edilen birden çok platin tel 0,58 mm iç çapa sahip borosilikat cam kılcal boru içerisine yerleştirilmiştir.

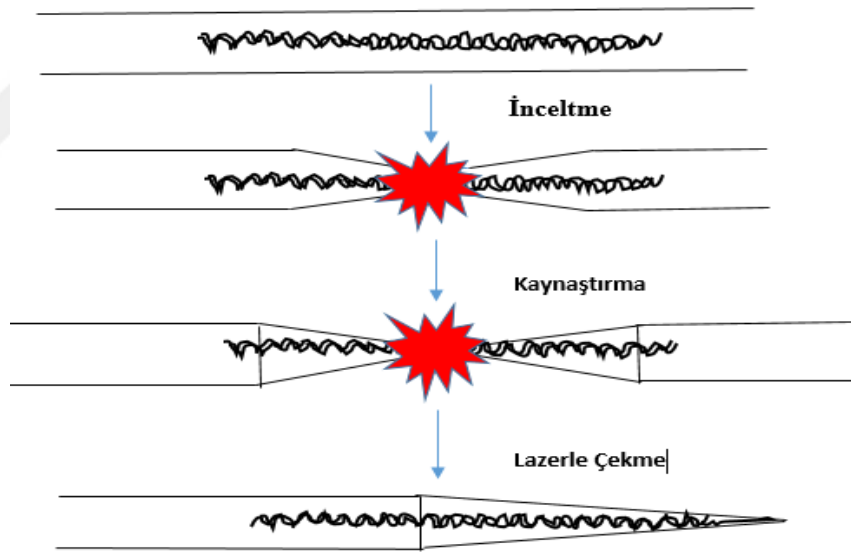
İnceltme işlemi sırasında orta kısmında platin tel bulunan kılcal boru lazerli çekme cihazında, Sıcaklık (Heat): 450, Filament (Filament): 4, Hız (Velocity): 15, Gecikme (Delay): 120, Çekme (Pull): 0 parametre değerleri kullanılarak optimize edilmiştir. Tam ortasından inceltilerek içerisindeki tel ile arasındaki boşluk azaltılmıştır. Daha sonra mikroskop altında yapılacak kontrol ile inceltilmiş kesitin bileşimi doğrulanarak ve eğer bir kayma veya benzeri bir düzensizlik görüldü ise, iç kısımda bulunan platin tel mekanik olarak hareket ettirilerek tam orta kısımda konumlanması sağlanmıştır.

Kaynaştırma işleminde düzgün bir şekilde inceltilmiş ve içinde platin tel bulunan kılcal boru, lazerli çekme cihazına yerleştirilmiştir. Sıcaklık (Heat): 400, Filament (Filament): 4, Hız (Velocity): 15, Gecikme (Delay): 120, Çekme (Pull): 0 parametre değerleri kullanılarak optimize edilmiştir ve kılcal borunun içindeki platin teli tam olarak kavraması sağlanmıştır. Bu aşamada 4 saniye lazer ışını verilerek, 1 dakika beklenmiştir. Daha sonra 10 saniyelik lazer ışını verilerek kaynaştırma işlemi sonlandırılmıştır. Kaynaştırma işleminden sonra kılcal tekrar mikroskop altında kontrol edilmiş ve kaynaşmanın tam olarak gerçekleştiği doğrulanmıştır.

Çekme işleminde tam olarak kaynaşmış durumdaki kılcal boru 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 parametre değerleri kullanılarak optimize edilmiştir. Böylece tam ortasından inceltilecek kopması sağlanan kılcal borudan, iki adet çoklu nanodisk platin elektrot elde edilmiştir. Mikroskop altında ilk kontrolü yapılan nanoelektrotlar, video-mikroskopik parlatma düzeneğine yerleştirilerek 0,05 µm'lik alümina parlatma kâğıdı ile sabit bir dönme hızında yaklaşık 20 dakika süreyle parlatılmıştır. Son olarak, hazırlanan bu nanoelektrotlar gerekli elektrik bağlantıları yapıp en az 24 saat süreyle yaklaşık 150°C sıcaklıktaki bir kül fırınına bırakılarak tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Platin nanoelektrotların lazerli çekme cihazı ile üretim yönteminin şematik gösterimi aşağıda verilmiştir.



**Şekil 3.1.**Lazerli çekme yöntemi ile tekli platin nanoelektrot üretim şeması



**Şekil 3.2.** Lazerle çekme yöntemi ile çoklu nanodisk platin elektrot üretimi

Parlatılmış olarak üretilen çoklu nanodisk platin elektrotların yüzey özellikleri ve yaklaşık yarıçap büyüklükleri öncelikle voltametrik olarak incelenmiştir. Bu çalışmada medyatör olarak kullanılan  $1 \times 10^{-3}M$  ferrosen çözeltisi asetonitrilde hazırlanmıştır. Ferrosen ve platin nanoelektrotlar kullanılarak elde edilen voltamogramların şekli ve akım değerleri yardımıyla, elektrotun yüzeyinin parlaklığı ve düzgünlüğü ile yarıçapı hakkında ilk bilgiler elde edilmiştir.

Son olarak, taramalı elektron mikroskopu (SEM) yardımıyla, üretilen elektrotun görüntüsü alınarak karakterizasyon tamamlanmıştır. SEM görüntülerinden elektrotun yarıçapı kesin olarak belirlenip, platin nanoelektrot üretimi sonuçlandırılmıştır.

Yukarıda açıkladığımız yöntem tek bir nanodisk elektrot üretimine yönelik bir yöntemdir. Bu çalışmada yöntem birden fazla mikrotel kullanılarak ve uygun parametreler optimize edilerek çoklu nanodisk platin elektrot üretimi gerçekleştirilmiştir.



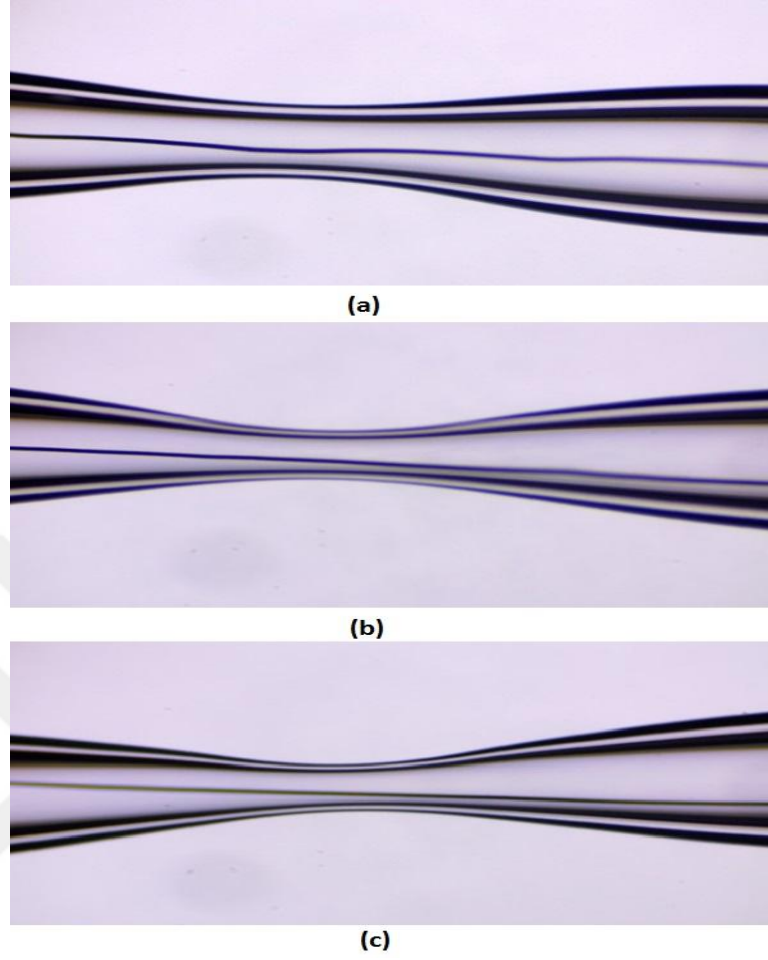
## **4. DENEY SONUÇLARI**

Bu bölümde tekli, ikili ve üçlü platin nanoelektrotların materyal ve yöntem bölümünde açıklanan yöntemimizle üretim aşamalarında elde edilen deney sonuçları verilmektedir. İlk olarak tek bir mikro tel kullanılarak üretilen tekli platin nanoelektrotların lazerle çekme işlemi deney sonuçları, optik mikroskop görüntüleri ve voltametrik akım potansiyel kararlı durum grafikleri şeklinde ele alınmıştır. Benzer şekilde sırasıyla ikili ve üçlü platin elektrotlar içinde deney sonuçları yer almaktadır.

### **4.1. Tekli Platin Nanoelektrotların Üretimi**

#### **4.1.1. Tekli platin nanoelektrotların üretiminde inceltme işlemi sonuçları**

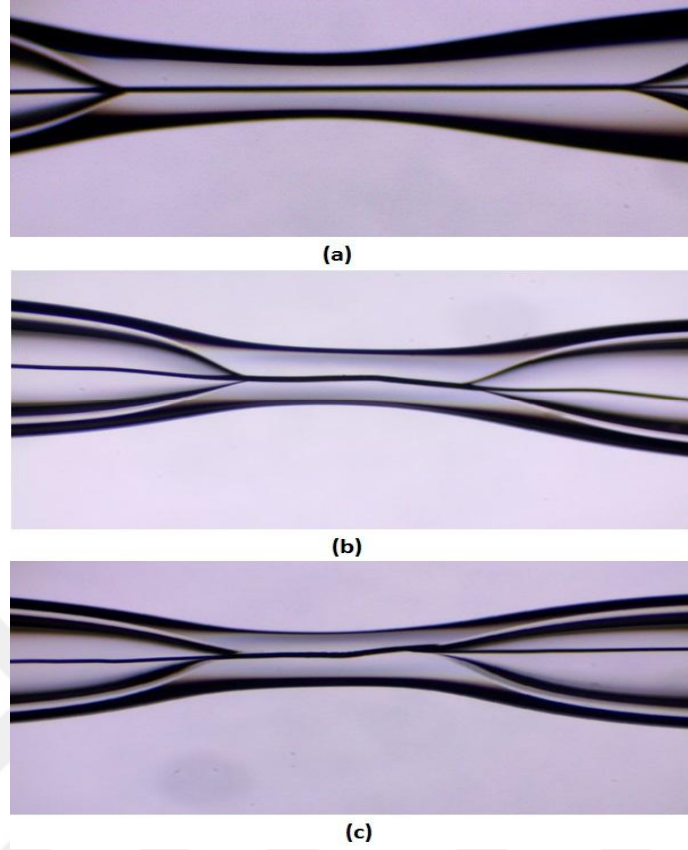
Disk şeklinde platin nanoelektrot üretimi için ilk olarak yaklaşık 2 cm boyunda ve 25 µm platin tel alınarak 0,70 mm iç çapa ve 1,00 mm dış çapa sahip yaklaşık 8 cm uzunluğundaki kılcal borosilikat cam bir boru içerisine, merkezde yer alacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanmış örnekler lazerle çekme cihazına uygun bir pozisyonda sabitlenerek farklı sürelerde lazer uygulamasına tabi tutulmuştur. Resim 4.1'de üç farklı lazer uygulaması sonucunda kılcal cam borunun platin mikro tel ile yaklaşmasının yani inceltme işleminin nasıl değiştiği görülmektedir.



**Resim 4.1.** İnceltme işleminde lazer uygulama süresinin etkisi. Lazer uygulama parametreleri: Heat; 450, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120 parametreleri kullanılmıştır. (a) inceltme sırasında 3 tur lazer ışını verilmiş, (b) inceltme sırasında 4 tur lazer ışını verilmiş, (c) inceltme sırasında 5 tur lazer ışını verilmiş elektrot

#### 4.1.2. Tekli platin nanoelektrotların üretiminde kaynaştırma işlemi sonuçları

Resimden görüldüğü gibi uygun bir şekilde inceltilen örnekler, kontrolü yapıldıktan sonra kaynaştırma işlemine geçilmiştir. Lazerle çekme yöntemi ile nanoelektrot üretiminin en önemli aşamalarından biri olan kaynaştırma işleminin en iyi şekilde yapıldığından emin olmak için çeşitli kaynaştırma uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde çekme kolları sabitlenen lazer uygulama cihazında öncelikle örneklerin her iki ucuna vakum bağlantısı yapılarak daha sonra ise herhangi bir vakum uygulanmadan farklı lazer uygulama ve soğuma için bekleme süreleri için elde edilen sonuçlara ait optik mikroskop görüntüleri Resim 4.2’de verilmiştir.



**Resim 4.2.** Tekli platin nanoelektrotların kaynaştırma işlemi sonrasındaki mikroskop görüntüleri. Kaynaştırma işlemi sırasında, Heat; 400, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120 parametreleri kullanılmıştır. (a) vakumsuz ortamda 4 s lazer verip 1 dk beledikten sonra tekrar 10 s lazer verilerek gerçekleştirilmiştir, (b) 15 dk vakum ortamında 4 s lazer verip 1 dk beledikten sonra tekrar 4 s lazer verilerek gerçekleştirilmiştir, (c) 15 dk vakum uygulanıp 4 s lazer verip 1 dk beledikten sonra tekrar 7 s lazer 1 dk bekleyip tekrar 4 s lazer verilerek gerçekleştirilmiştir

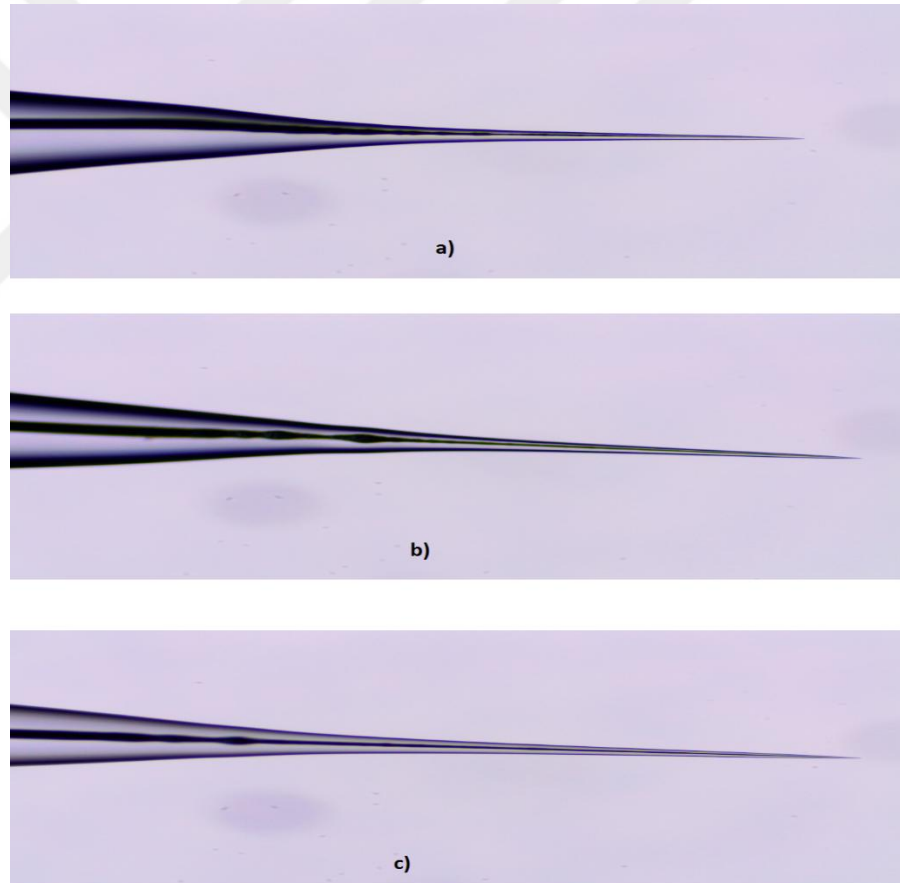
Resim 4.2a'da herhangi bir vakum işlemi uygulanmadan 4 saniye süreyle lazer uyguladıktan sonra 1 dakika boyunca örneğin soğuması beklenmiş ve bunu takiben 10 saniye süreyle tekrar lazer uygulamak suretiyle kaynaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Resim 4.2b ve Resim 4.2c'de mikroskop görüntüleri verilen örnekler için kaynaştırma işlemi 15 dakika süreyle vakum uygulandıktan sonra gerçekleştirilmiştir. Resim 4.2b'deki görüntü 15 dakika vakum uygulamasını takiben 4 saniye süreyle lazere tabi tutulmuş, 1 dakika soğutma süresinden sonra tekrar 4 saniye lazer işlemi gerçekleştirilmiş örneğe aittir. Resim 4.2c'deki görüntü ise yine 15 dakika vakum uygulamasından sonra 4 saniye lazer, 1 dakika soğutma, bu kez 7



saniye ikinci lazer uygulaması ve 1 dakika soğutma süresi sonunda üçüncü kez 4 saniyelik lazer uygulaması sonucunda elde edilen örnek için elde edilmiştir.

#### 4.1.3. Tekli platin nanoelektrotların üretiminde çekme işlemi sonuçları

Kaynaştırma işlemi Resim 4.2'deki gibi düzgün bir şekilde gerçekleştirildikten sonra çekme işlemine geçilmiştir. Çekme işleminde çekme şiddeti (pull), elde edilen elektrotların uçlarının uzunluğu üzerine etki etmektedir. Çekme şiddetinin yüksek olduğu işlemlerde kısa uçlu elektrotlar, tersinde ise daha uzun uçlu elektrotların elde edildiği tespit edilmiştir. Resim 4.3'de farklı çekme güçleri kullanılarak farklı uçlara sahip tekli platin nanoelektrotlar verilmiştir.



**Resim 4.3.** Farklı çekme güçlerinin çekme işlemine etkisi.a) Çekme işlemi Heat; 650, Filament; 3, Velocity; 18, Delay; 150, Pull; 120 parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir, b) Çekme işlemi Heat; 650, Filament; 3, Velocity; 18, Delay; 150, Pull; 110 parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir,c) Çekme işlemi Heat; 650, Filament; 3, Velocity; 18, Delay; 150, Pull; 100 parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir

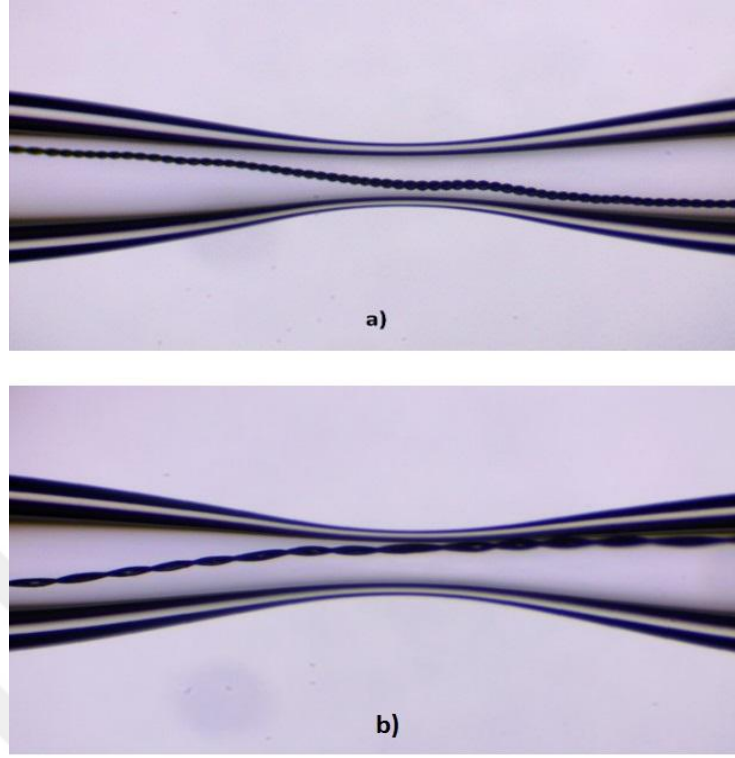
Resim 4.3a'da çekme şiddeti 120 olan çekme programı kullanılarak elde edilen parlatılmamış tekli platin nanoelektrot görülmektedir. Resim 4.3b ve Resim 4.3c'de ise sırasıyla çekme şiddeti 110 ve 100 olan çekme programlarının uygulanması sonucu üretilen elektrotların optik görüntüleri verilmiştir. Resimden de görüleceği gibi çekme şiddeti azaltıldıkça elektrot ucunun uzunluğu artmaktadır. Kullanım kolaylığı ve tekrar edilebilirlik bakımından değerlendirildiğinde çekme şiddeti 100 olan programın amacımıza daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Çekme işleminden sonra üretilen iki adet tekli platin nanoelektrot optik mikroskopta incelenmiştir. Kılcal içerisindeki platin telde optik mikroskopta tespit edilebilen bir kopma olup olmadığı kontrol edildikten sonra iyi durumdaki elektrotlar 150<sup>0</sup>C sıcaklığa önceden ayarlanmış fırında en az on iki saat süre ile tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Son olarak tavllanmış elektrotlar video mikroskopik parlatma düzeneğinde parlatılarak tekli platin nanoelektrot üretim işlemi sonlandırılmıştır.

## **4.2. İkili Platin Nanoelektrotların Üretimi**

### **4.2.1. İkili platin nanoelektrotların üretiminde inceltme işlemi sonuçları**

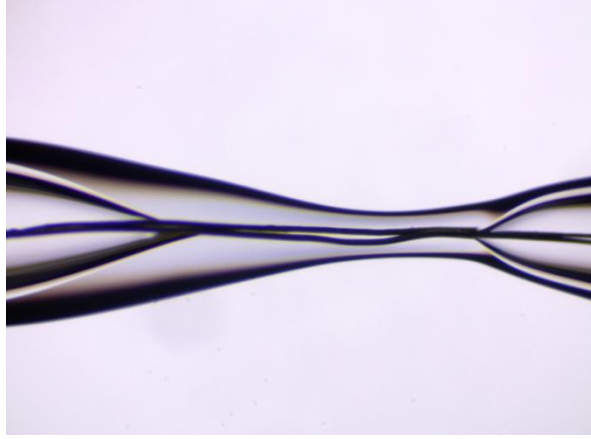
Tekli platin nanoelektrot üretim yönteminden yola çıkarak 25 µm çapa sahip yaklaşık 2 cm uzunluğunda iki platin tel Resim 4.4'deki gibi sarmal oluşturacak şekilde sarılarak yaklaşık 8 cm uzunluğunda 0,7 mm iç çapa ve 1,00 mm dış çapa sahip kılcal borosilikat cam boru içerisine yerleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanmış örnekler lazerle çekme cihazına yerleştirilmiş ve lazer uygulamasına tabi tutularak inceltme işlemi tamamlanmıştır.



**Resim 4.4.** İkili platin nanoelektrotların inceltme işleminden sonraki mikroskop görüntüleri. a), b) Lazer uygulama parametreleri Heat; 450, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120. İnceltme işlemi sırasında 3 tur lazer ışını verilmiştir

#### 4.2.2. İkili platin nanoelektrotların üretiminde kaynaştırma işlemi sonuçları

Resim 4.4'den de görüldüğü gibi uygun bir şekilde inceltilmiş örneklerin kontrolü yapıldıktan sonra kaynaştırma işlemine geçilmiştir. Bu işlem lazer uygulama cihazında çekme kolları sabitlenerek örneklere vakum uygulanmadan gerçekleştirilmiştir. Kaynaştırma işlemi sonucu elde edilen örneğe ait optik mikroskop görüntüsü Resim 4.5'de verilmiştir.

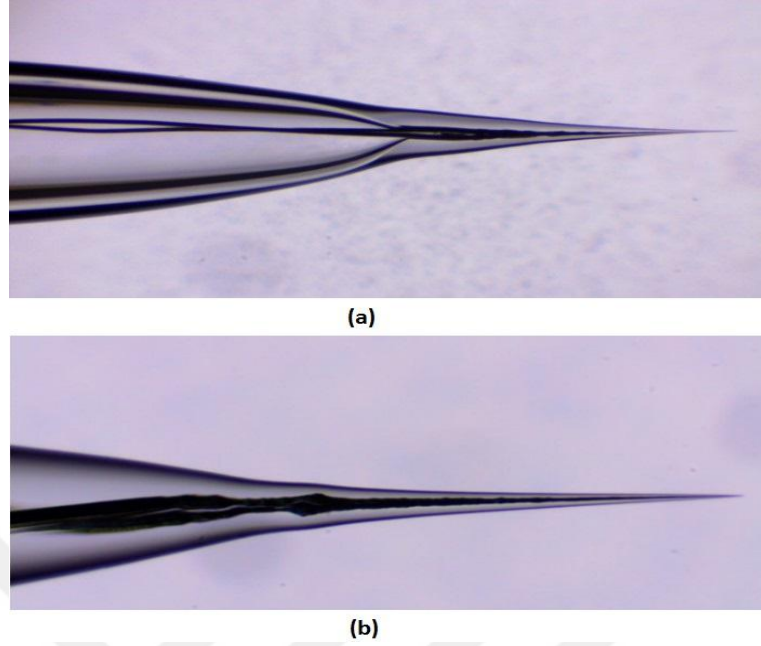


**Resim 4.5.** İkili platin nanoelektrodun kaynaştırma işleminden sonraki mikroskop görüntüsü. Heat; 400, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120 lazer uygulama parametresi kullanılmıştır

Resim 4.5 vakum işlemi uygulanmadan 4 saniye süreyle lazer uyguladıktan sonra 1 dakika boyunca örneğin soğuması beklenmiş ve tekrar 10 saniye süreyle lazer uygulanarak kaynaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

#### **4.2.3. İkili platin nanoelektrotların üretiminde çekme işlemi sonuçları**

Kaynaştırma işlemi tamamlandıktan sonra düzgün bir kaynaştırmanın gerçekleştirildiği optik mikroskopla doğrulandıktan sonra çekme işlemine geçilmiştir. Çekme işleminde öncelikli olarak tekli nanoelektrot üretiminde tespit edilen optimum çekme şiddeti değerine sahip program kullanılarak ikili elektrotlar üretilmiştir. Bu işlem sonucunda elde edilen görüntüler Resim 4.6'da verilmiştir.



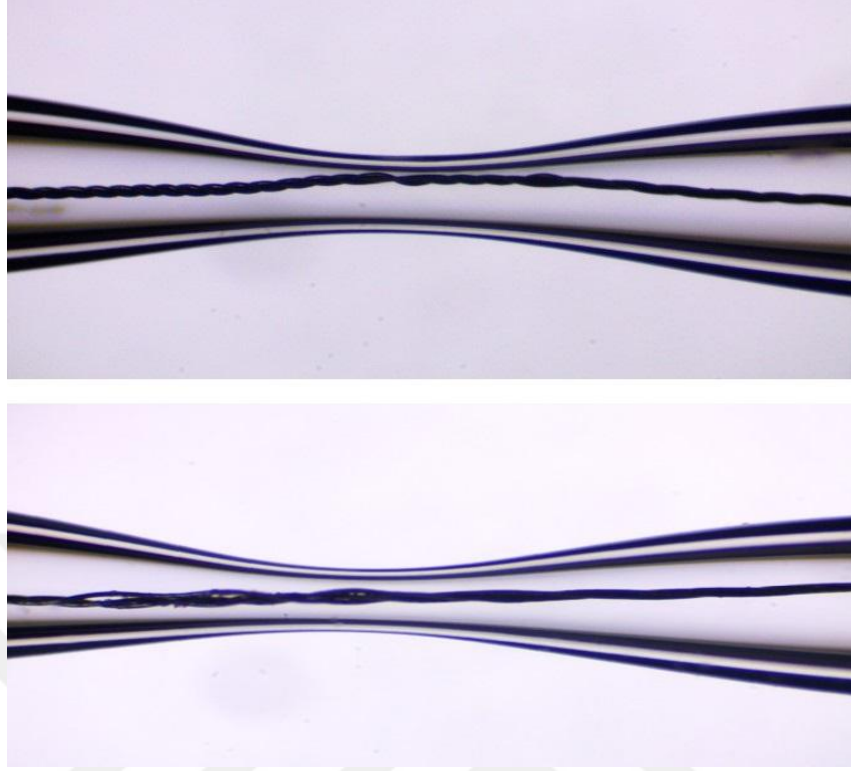
**Resim 4.6.** İkili platin nanoelektrotların çekme işleminden sonraki mikroskop görüntüleri. Heat; 650, Filament; 3, Velocity; 18, Delay; 150, Pull; 100 parametreleri kullanılarak çekme işlemi gerçekleştirilmiştir. (a) ikili platin nanoelektrodun 4X'lik objektifle çekilmiş mikroskop görüntüsü, (b) ikili platin nanoelektrodun 10X'lik objektifle çekilmiş mikroskop görüntüsü

Resim 4.6'daki gibi çekme işlemi tamamlanmış ve iki adet ikili platin nanoelektrot üretilmiştir. İkili platin nanoelektrotlar  $150^{\circ}\text{C}$ 'lik fırında tavlama işleminden sonra 15 dakika parlatılarak ikili platin nanoelektrotların üretim aşaması sonlandırılmıştır.

### 4.3. Üçlü Platin Nanoelektrotların Üretimi

#### 4.3.1. Üçlü platin nanoelektrotların üretiminde inceltme işlemi sonuçları

Tekli platin nanoelektrot üretim yönteminden yola çıkarak  $25\ \mu\text{m}$  çapa sahip yaklaşık 2 cm uzunluğunda üç platin tel hazırlanarak Resim 4.7'deki gibi sarmal oluşturacak şekilde birleştirilmiştir. Hazırlanan bu üçlü sarmal platin mikro tel tekli ve ikili nanoelektrot üretiminde kullanılan ile aynı özellikteki borosilikat cam boru içerisine yerleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanmış örnekler lazerle çekme cihazına yerleştirilmiş ve lazer uygulamasına tabi tutularak inceltme işlemi gerçekleştirilmiştir. Resim 4.7'de inceltme işleminden elde edilen iki örneğe ait optik mikroskop görüntüsü verilmektedir.

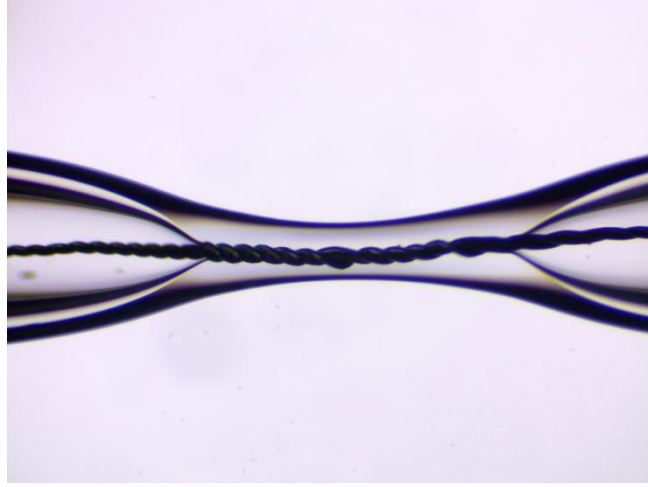


**Resim 4.7.** Üçlü platin nanoelektrodun inceltme işleminden sonraki mikroskop görüntüsü. Heat; 450, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120 parametreleri kullanılarak ve 3 tur lazer ışını verilerek inceltme işlemi gerçekleştirilmiştir

Resimden görüldüğü şekilde hazırlanan üçlü platin mikro telin borosilikat kılcal borunun inceltmiş bölgesinde yer alması gerekmektedir. İnceltme işleminden sonra optik mikroskopta bunun aksi bir görüntü tespit edildiği durumda kılcal boru ve içindeki tel(ler) mekanik olarak hareket ettirilerek doğru konuma yerleşmesi sağlanmıştır.

#### 4.3.2. Üçlü platin nanoelektrotların üretiminde kaynaştırma işlemi sonuçları

Resim 4.7’de görüldüğü gibi inceltilemiş örneklerin kontrolü yapılarak kaynaştırma işlemine geçilmiştir. Kaynaştırma işlemi lazer uygulama cihazında, tekli ve ikili nanoelektrotların kaynaştırma aşamasında kullanılan program parametreleri değiştirilmeden ve çekme kolları sabitlenerek örneklere vakum uygulanmadan gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda elde edilen örneklerden birine ait mikroskop görüntüsü Resim 4.8’de verilmiştir.

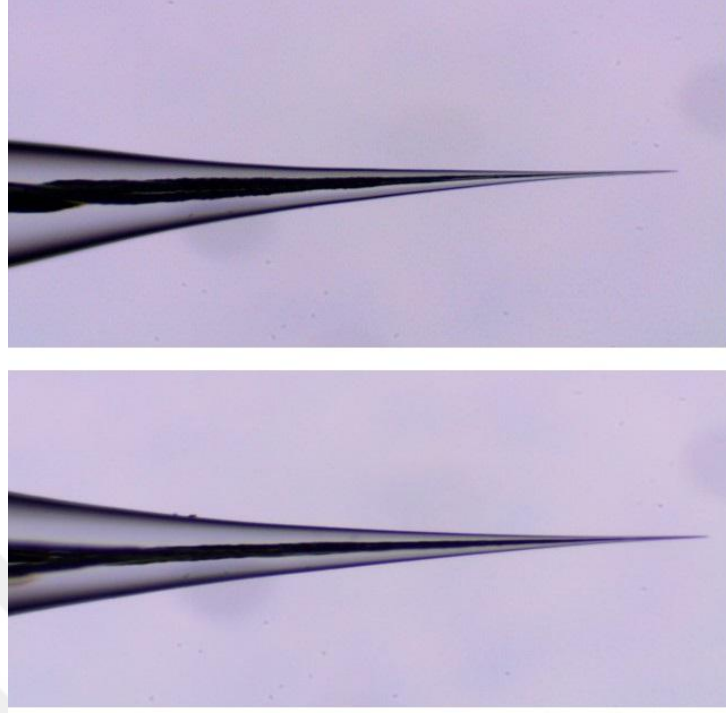


**Resim 4.8.** Üçlü platin nanoelektrodun kaynaştırma işleminden sonraki mikroskop görüntüsü. Kaynaştırma işlemi Heat; 400, Filament; 4, Velocity; 15, Delay; 120 parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir

Resim 4.8’de görülen kaynaştırılmış üçlü platin mikro teller, vakumsuz ortamda 4 saniye süre ile lazer uygulandıktan sonra, 1 dakika boyunca örneğin soğuması için geçen süreyi takiben 10 saniye süreyle tekrar lazer uygulanarak elde edilmiştir. Resimden de görüldüğü gibi sarmal şeklindeki mikro teller kılcal borunun kaynaşan kısmına tam olarak denk getirilmiş ve ideal bir kaynaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

#### 4.3.3. Üçlü platin nanoelektrotların üretiminde çekme işlemi sonuçları

Kaynaştırma işlemi Resim 4.8’deki gibi düzgün bir şekilde gerçekleştirildikten sonra çekme işlemine geçilmiştir. Üçlü platin nanoelektrotların lazerle çekme yöntemi ile üretiminin son aşaması olan bu çalışmada yine tekli ve ikili elektrotların üretiminde kullanılan çekme programı tercih edilmiştir. Bu çekme programlarının uygulanmasında lazerle çekme cihazının kolları serbest bırakılarak kaynaşmış örneğimizin incelerek kopması sağlanmıştır. Böylece işlem sonunda her bir örnek başına iki adet uçları parlatılmamış üçlü platin nanoelektrot elde edilmiştir.



**Resim 4.9.** Üçlü platin nanoelektrodun çekme işleminden sonraki mikroskop görüntüsü. Çekme işlemi Heat;650, Filament; 3, Velocity; 18, Delay; 150, Pull; 100 parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir

Resim 4.9’da platin tellerin herhangi bir kopma ya da başka diğer düzensizlikler olmadan borosilikat cam ile iyi bir şekilde etrafı sarılmış üçlü nanoelektrodun optik mikroskop görüntüsü verilmiştir. Diğer bütün üretme işlemlerinde bu resimdekine benzer elektrotlar dikkate alınarak çalışmalara bu tür elektrotlar ile devam edilmiştir.

Yukarıda anlatıldığı gibi üretilen ve sadece ilk izlenim amacıyla optik mikroskopta kabaca karakterize edilen bütün elektrotların parlatma ve elektronik bağlantı işlemleri yapılarak dönüşümlü voltametri ile daha ileri karakterizasyon çalışmalarına geçilmiştir.

#### **4.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) Sonuçları**

Üretilen tekli, ikili ve üçlü platin nanoelektrotların voltametrik karakterizasyonu CV tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde hızlı elektron aktarım özelliğine sahip ferrosenin asetonitril ortamında 0,05 M TBATFB destek elektrolitindeki 1 mM derişime sahip çözeltisi kullanılmıştır. CV deneylerinde



çalışma elektrodu olarak video mikroskobik parlatma düzeneğinde parlatılmış ve bakır bir tel ile elektrik bağlantısı yapılmış tekli, ikili ve üçlü nanoelektrotlar çalışma elektrodu olarak çözeltinin içine daldırılmıştır. Karşıt elektrot ve aynı zamanda yarı-karşılaştırma elektrodu olarak yüzeyi temizlenmiş bir gümüş tel kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan ikili elektrot sistemi nanoelektrotlarla yapılan bütün çalışmalarda aynı şekilde kullanılmıştır. Genellikle yavaş ve orta büyüklükteki tarama hızlarında çalışılan potansiyel taraması 0,2 V ile 0,9 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kararlı durum voltamogramları akım ve yarı dalga potansiyelleri ile birlikte kaydedilmiştir.

#### 4.4.1. Tekli platin nanoelektrotlara ait dönüşümlü voltametri (CV) sonuçları

Bu çalışmada geliştirilen lazer ile çekme yöntemi sonucunda yarıçapları 15 nm ile yaklaşık 172 nm arasında değişen çok sayıda tekli platin nanoelektrot başarılı bir şekilde üretilmiştir. Yarıçapların hesaplanmasında disk şeklinde bir ultramikroelektrottan elde edilen kararlı durum akım değerini veren aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

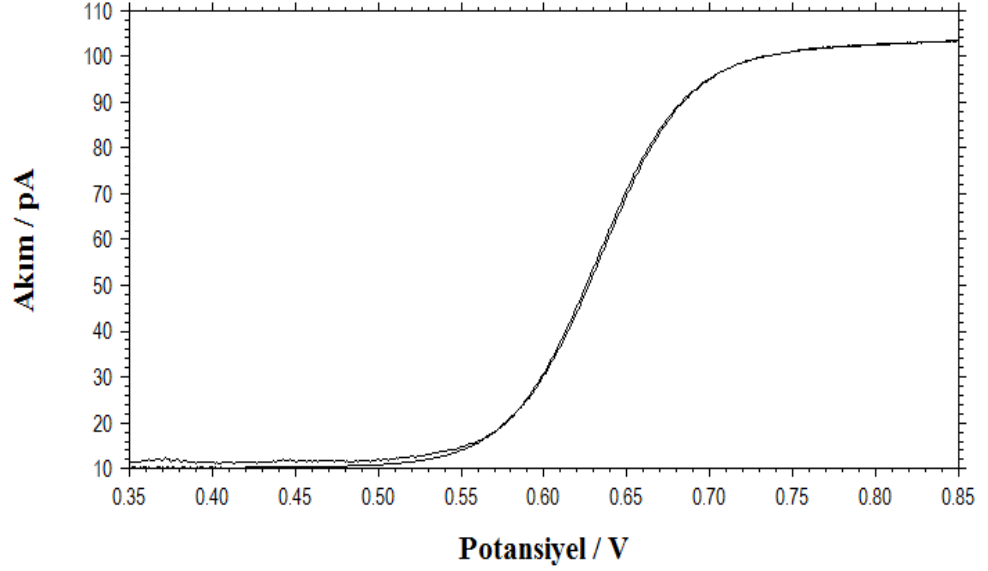
$$i = 4nFDcR$$

4.1

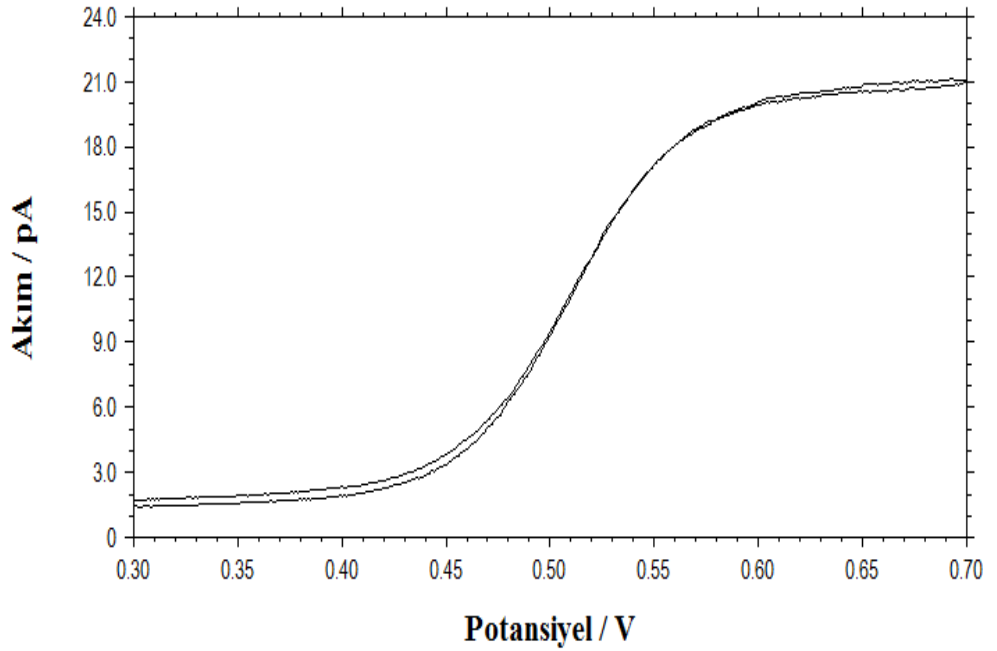
Bu eşitlikte  $i$  kararlı durum akımı (A),  $n$  aktarılan elektronun mol sayısı ( $\text{mol e}^-$ ),  $F$  faraday sabiti ( $96487 \text{ C/mol}\cdot\text{e}^-$ ),  $D$  difüzyon katsayısı (ferrosenin asetonitril içindeki değeri  $2,64 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ),  $C$  derişim (ferrosen için  $1,00 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ) ve  $r$  yarıçap (cm) değerini göstermektedir.

Dönüşümlü voltametri deneylerinde standart elektroaktif madde olarak seçilen ferrosenin 0,001 M derişime sahip 0,05 M TBATFB destek elektrolit ortamında asetonitrildeki çözeltisi kullanılmıştır. Ölçülen kararlı durum akımları Eş. 4.1'de yerine konulup ferrosen için  $n=1$ ,  $D=2,64 \times 10^{-5}$  (Compton ve ark., 2010) değerleri ile birlikte faraday sabiti ve çözelti derişimi kullanılarak ölçüm alınan elektrodun yarıçap değeri ilk önce cm olarak hesaplanmış ve nm'ye dönüştürülmüştür. Şekil 4.1-Şekil 4.5'de çeşitli boyutlardaki tekli platin nanoelektrotlar kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Çizelge 4.1'de ise geliştirilen yöntem ile

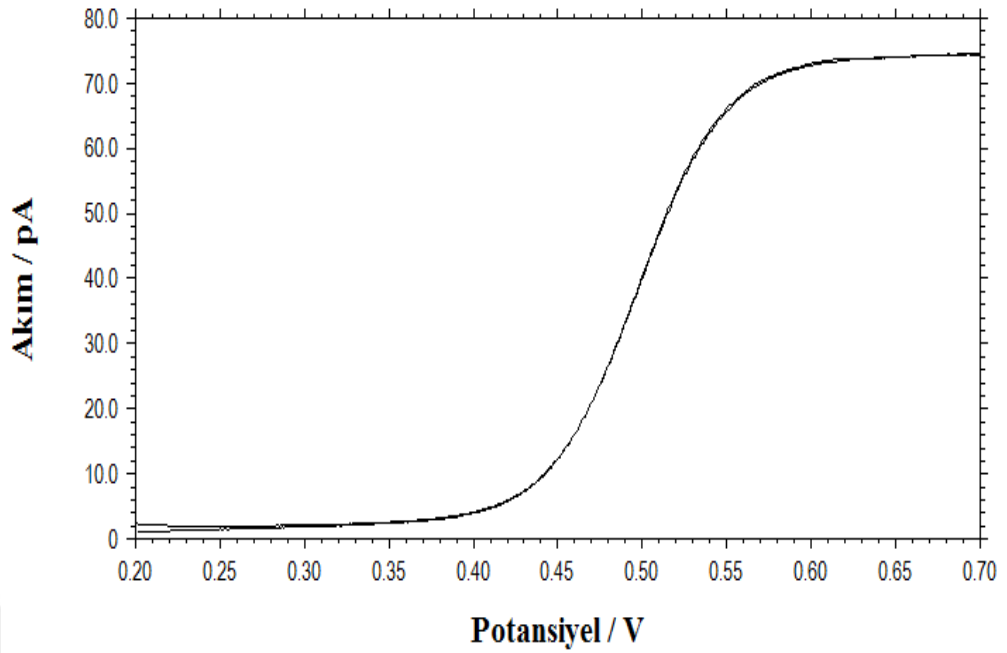
üretileen bütün tekli platin nanoelektrotlara ait kararlı durum akımları ve ortalama yarıçap değeri liste halinde verilmiştir.



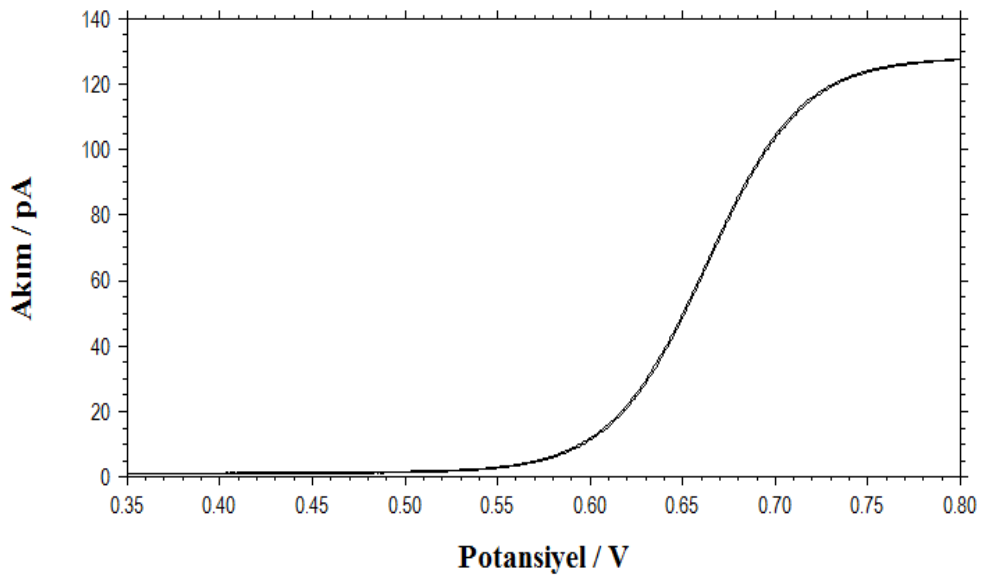
**Şekil 4.1.** Yarıçapı 87 nm olan tekli Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ : 0,01 V/s)



**Şekil 4.2.** Yarıçapı 17 nm olan tekli Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ :0,01 V/s)

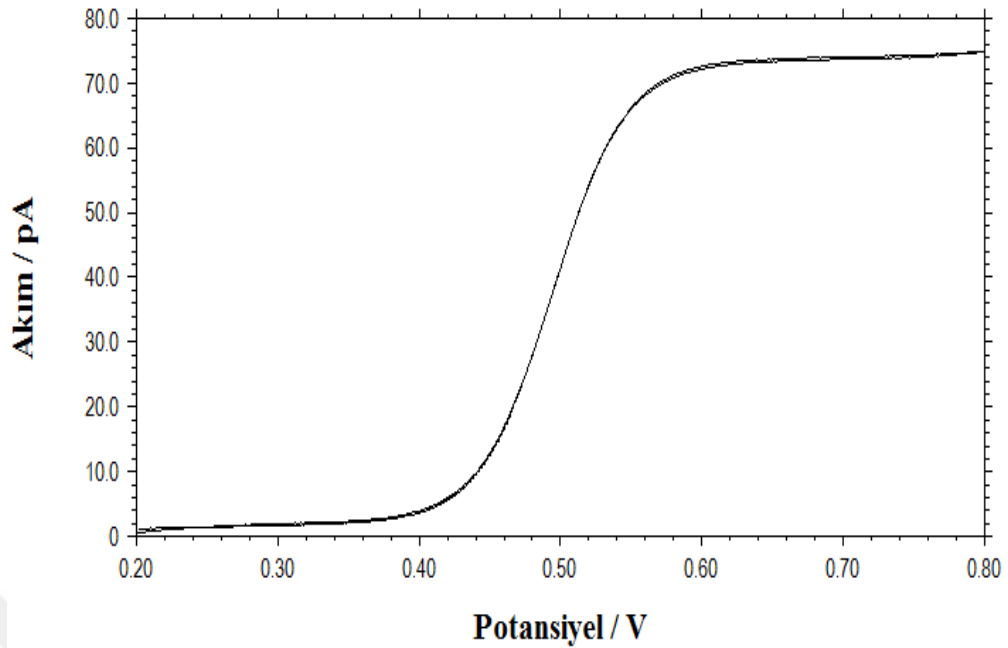


**Şekil 4.3.** Yarıçapı 69 nm olan tekli Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ :0,01 V/s)



**Şekil 4.4.** Yarıçapı 119 nm olan tekli Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ :0,01 V/s)

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de aynı nanoelektrodun farklı potansiyel aralıklarındaki kararlı durum voltamogramlarını göstermektedir.



**Şekil 4.5.** Yarıçapı 68 nm olan tekli Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ :0,01 V/s)

Çizelge 4.1’de geliştirilen yöntem ile başarılı bir şekilde üretilen ve deneyler esnasında zarar görmeden ölçümleri yapılan bütün tekli nanoelektrotlarda 0,001 M ferrosen çözeltisinde elde edilen kararlı durum akımları, hesaplanan ortalama yarıçap değerleri verilmektedir. Ortalama değerler hesaplanırken genellikle üç farklı deneyden elde edilen akım değerleri kullanılmıştır. Ayrıca standart sapma değerleri ve % 95 güven seviyesi için güven sınırları hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.1.** Üretilen tekli platin nanoelektrotlara ait ortalama yarıçap ve ortalama akımları göstermektedir

Elektrot No	Ortalama Akım / pA	Ortalama Yarıçap <sup>1</sup> / nm
1	101,49	99,61
2	98,58	96,74
3	37,07	36,38
4	45,57	44,73
5	110,9	108,84
6	133,76	131,29
7	15,44	15,15

**Çizelge 4.1.** (Devam) Üretilen tekli platin nanoelektrotlara ait ortalama yarıçap ve ortalama akımları göstermektedir

8	100,11	98,25
9	175,25	172
10	120,05	117,83
<b>Toplam</b>	938,23	920,81
<b>Ortalama<sup>2</sup></b>	93,82	92,08
<b>Standart Sapma</b>	48,32806075	47,43142683
<b>Güven Aralığı</b>	93,82 ± 29,95	92,08 ± 29,39

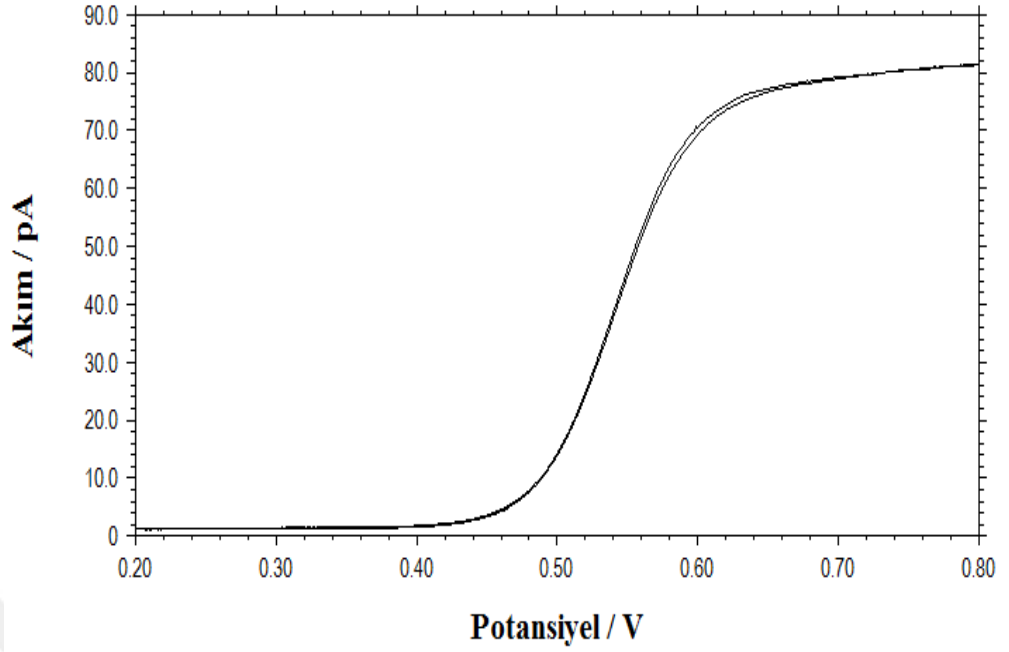
<sup>1</sup> tek bir elektrot için en az üç ölçümün ortalaması

<sup>2</sup> bütün elektrotların ortalama yarıçaplarının ortalaması

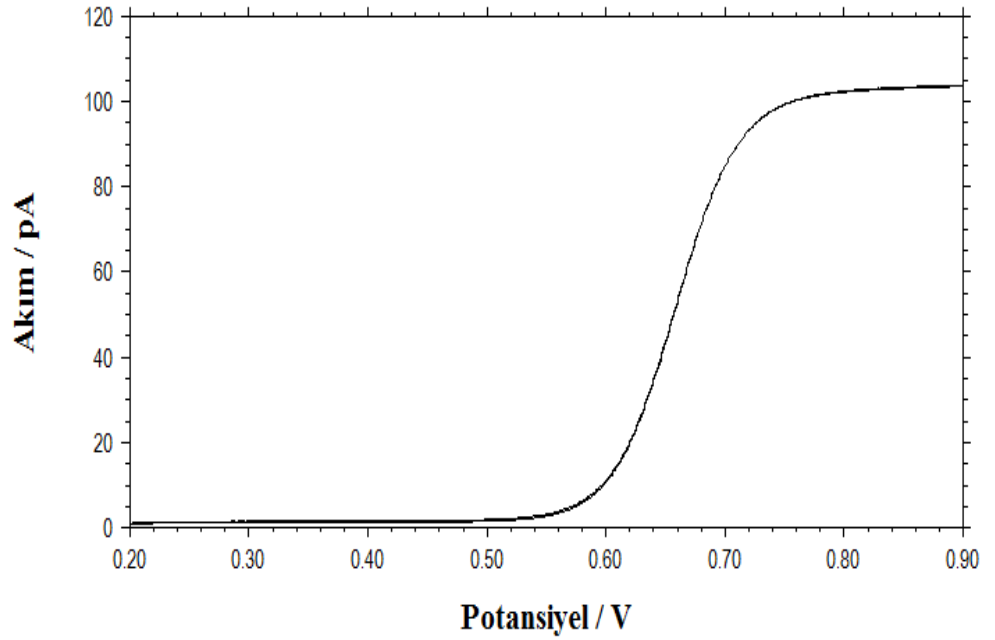
#### 4.4.2. İkili platin nanoelektrotlara ait dönüşümlü voltametri sonuçları

Bu çalışmada geliştirilen lazerli çekme yöntemi ile etkin yarıçapları 70 nm ile 417 nm arasında değişen çok sayıda ikili platin nanoelektrot başarılı bir şekilde üretilmiştir. Etkin yarıçapların hesaplanmasında disk şeklinde bir ultramikroelektrottan elde edilen kararlı durum akım değeri için verilen teorik eşitlikten yararlanılmıştır (Eş. 4.1). Bu yaklaşımda her bir nanodiskin bağımsız bir elektrot gibi davrandığı ve toplam kararlı durum akımının iki ayrı nanoelektroda ait akımların toplamına eşit olduğu kabul edilmiştir (Zoski, 2007).

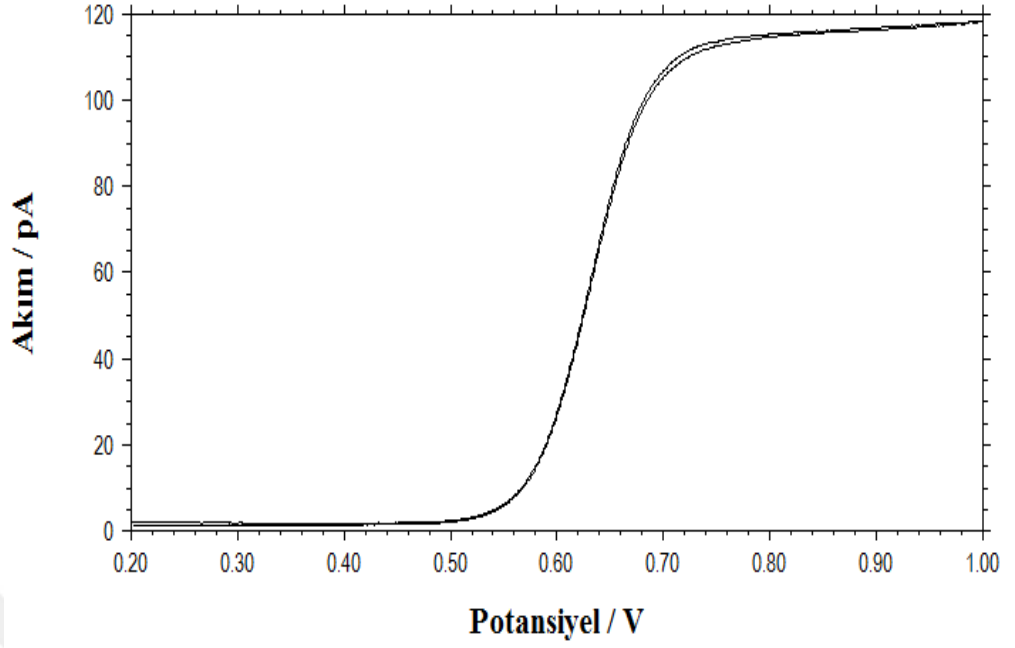
Şekil 4.6-Şekil 4.10'da farklı yarıçaplarda üretilmiş ve parlatılmış ikili platin disk bulunduran elektrotlar kullanılarak elde edilen ferrosene ait kararlı durum voltamogramları görülmektedir. Çizelge 4.2'de ise geliştirilen yöntem ile üretilen bütün ikili platin nanoelektrotlara ait kararlı durum akımları ve ortalama yarıçap değerleri liste halinde verilmiştir.



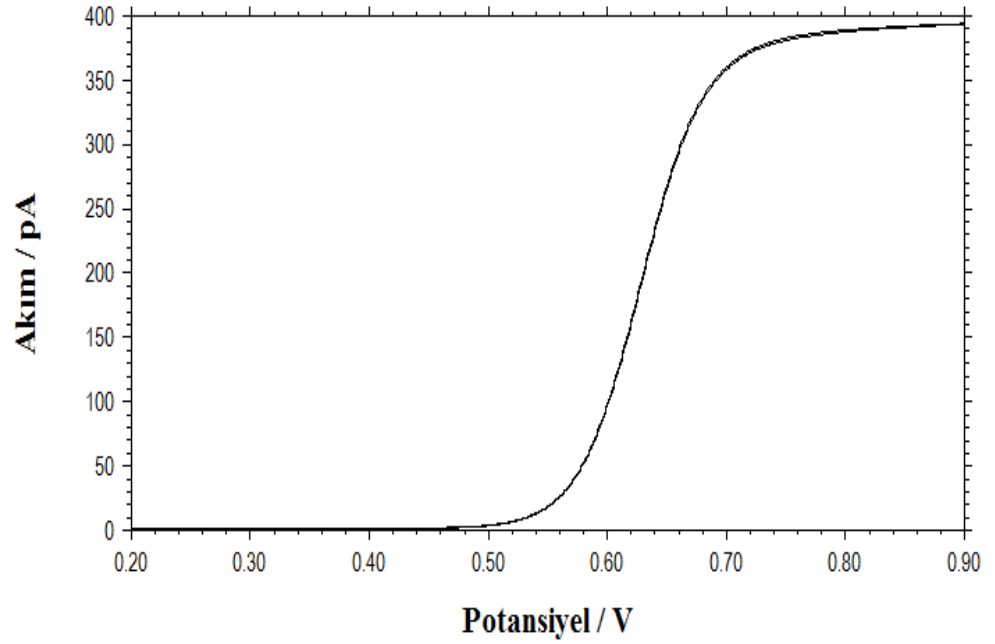
**Şekil 4.6.** Yarıçapı 73 nm olan ikili Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ : 0,01 V/s)



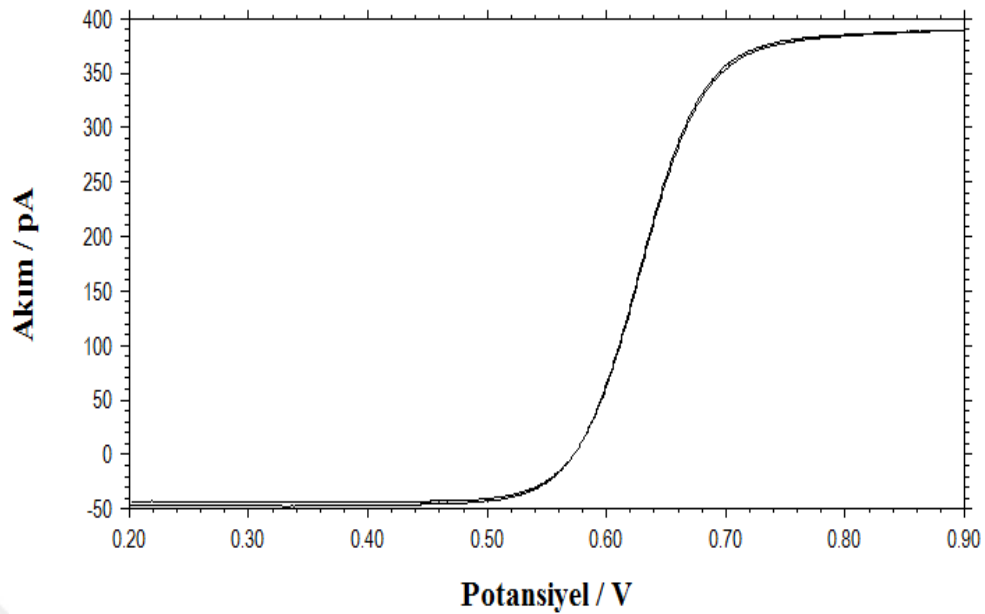
**Şekil 4.7.** Yarıçapı 97 nm olan ikili Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ : 0,01 V/s)



**Şekil 4.8.** Yarıçapı 109 nm olan ikili Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ : 0,01 V/s)



**Şekil 4.9.** Yarıçapı 370 nm olan ikili Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ : 0,01 V/s)



**Şekil 4.10.** Yarıçapı 412 nm olan ikili Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ : 0,01 V/s)

**Çizelge 4.2.** Üretilen ikili platin nanoelektrotlara ait ortalama yarıçap ve ortalama akımı göstermektedir

Elektrot No	Ortalama Akım /pA	Ortalama Yarıçap <sup>1</sup> / nm
1	164,08	153,53
2	210,4	206,49
3	72,22	70,88
4	103,76	101,83
5	265,3	264,88
6	107,62	109,41
7	375,63	375,63
8	425,25	417,36
9	395,86	388,52
<b>Toplam</b>	2120,11	2088,52
<b>Ortalama<sup>2</sup></b>	235,57	232,06
<b>Standart Sapma</b>	136,1744772	134,772271
<b>Güven Aralığı</b>	235,57±88,96	232,06±88,049

<sup>1</sup> Tek bir elektrot için en az üç ölçümün ortalaması

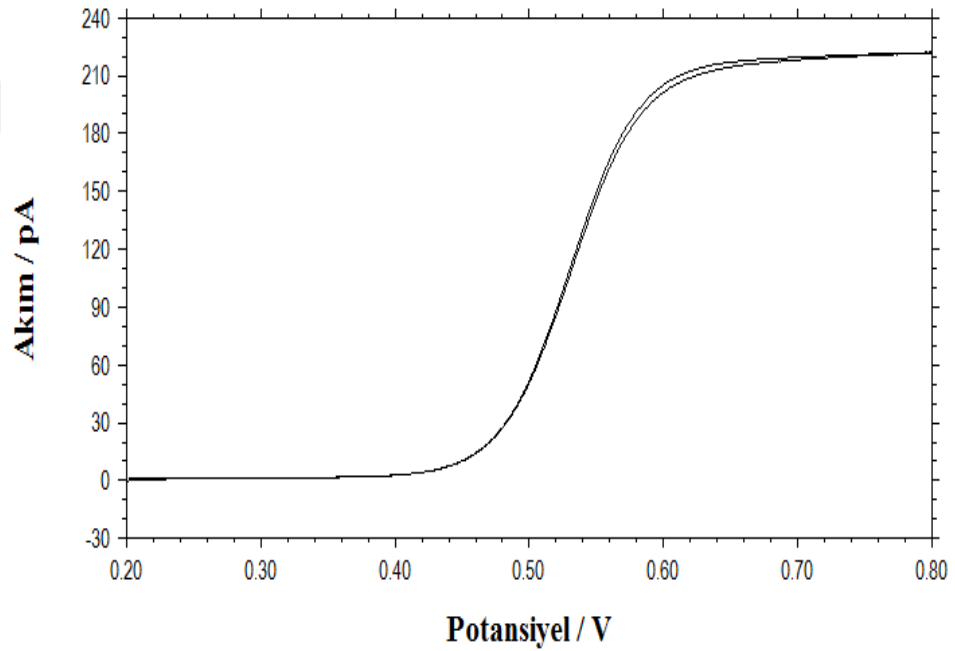
<sup>2</sup> Bütün ikili elektrotların ortalama yarıçaplarının ortalaması



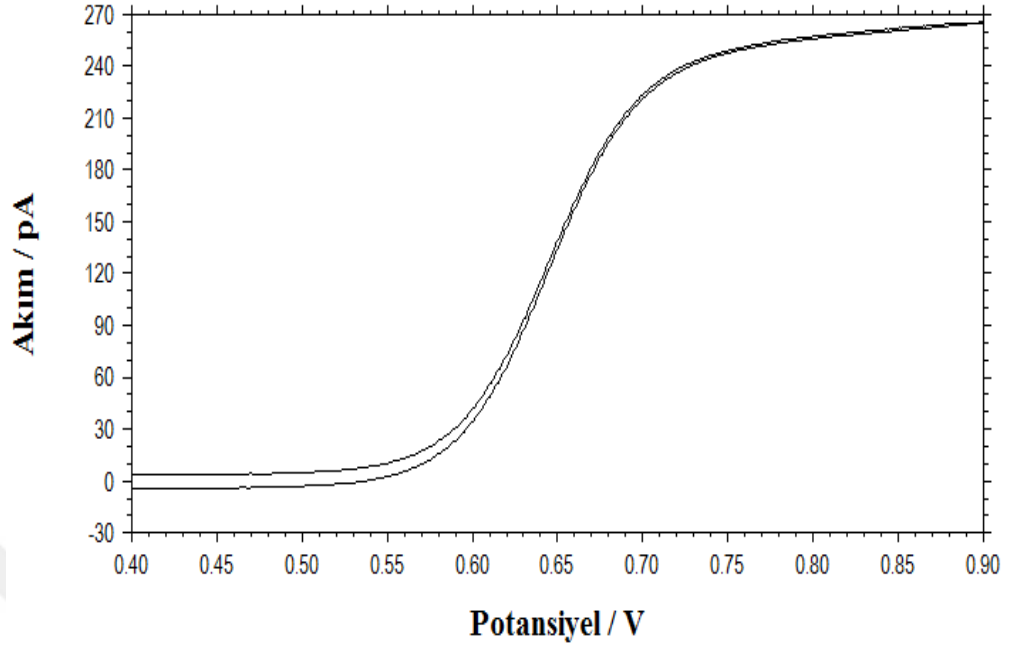
#### 4.4.3. Üçlü platin nanoelektrotlara ait dönüşümlü voltametri sonuçları

Üç adet platin mikro tel kullanılarak yapılan çalışmada etkin yarıçapları 109 nm ile 575 nm arasında değişen çok sayıda nanoelektrot üretilmiştir. Bu çalışmada kullanılan lazerle çekme yöntemi tek ve iki platin tel ile yapılan çalışmalardaki ile aynıdır. Etkin yarıçapların daha büyük çıkmış olması üçlü platin nanoelektrotların oluşumunun göstergesidir. Söz konusu bu elektrotların etkin yarıçapları hesaplanırken de Eş. 4.1'den yararlanılmıştır.

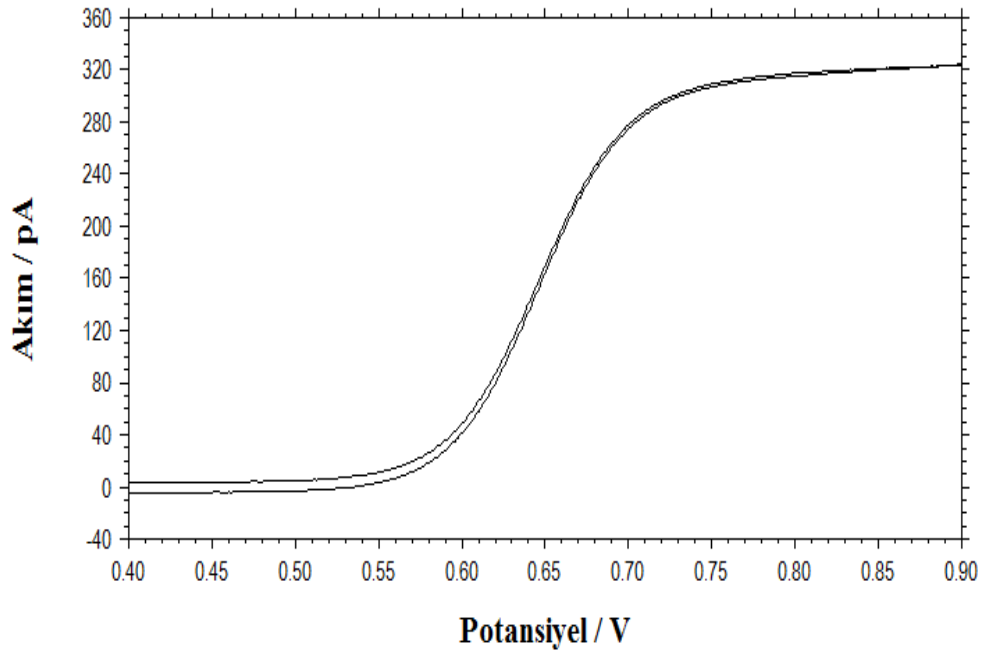
Üretilen üçlü platin nanoelektrotlar ile gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri deneylerinin sonuçları Şekil 4.11-Şekil 4.14'de görülmektedir. Üçlü platin nanoelektrotlara ait kararlı durum akımları ve ortalama yarıçap değerleri ise Çizelge 4.3'de liste halinde verilmiştir. Sonuçlar en az üç ölçümün ortalaması şeklinde olup standart sapma değerleri ile % 95 güven seviyesi için güven sınırları hesaplanmıştır.



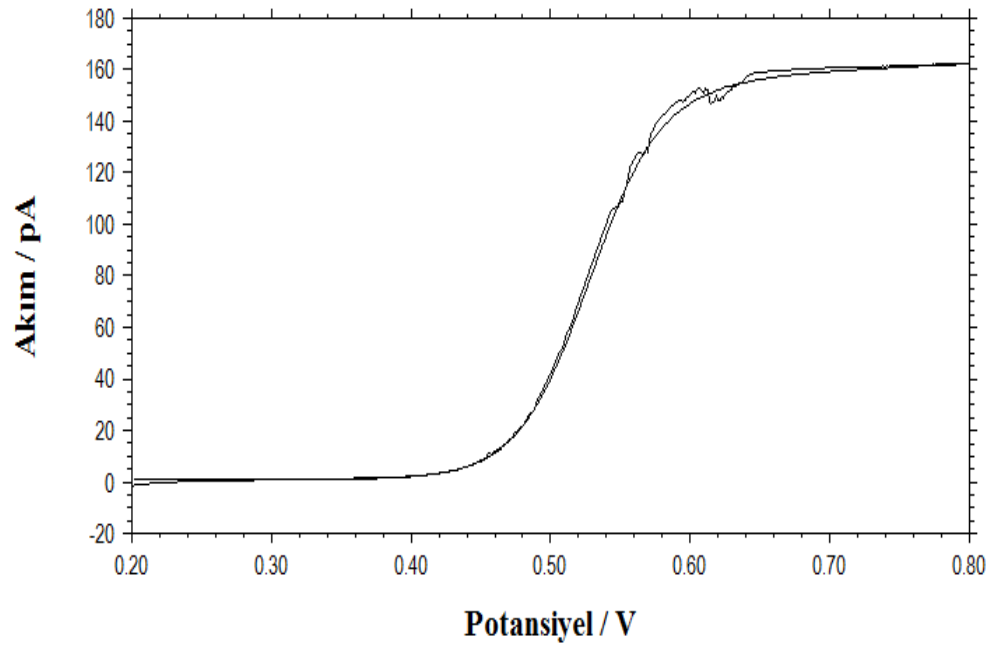
**Şekil 4.11.** Yarıçapı 207 nm olan üçlü Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ :0,01 V/s)



**Şekil 4.12.** Yarıçapı 242 nm olan üçlü Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ : 0,01 V/s)



**Şekil 4.13.** Yarıçapı 302 nm olan üçlü Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ : 0,01 V/s)



**Şekil 4.14.** Yarıçapı 151 nm olan üçlü Pt nanodisk elektrotta  $10^{-3}$  M ferrosenin asetonitrildeki yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramı (0,05 M TBATFB;  $v$ : 0,01 V/s)

**Çizelge 4.3.** Üretilen üçlü platin nanoelektrotlara ait ortalama yarıçap ve ortalama akımı göstermektedir

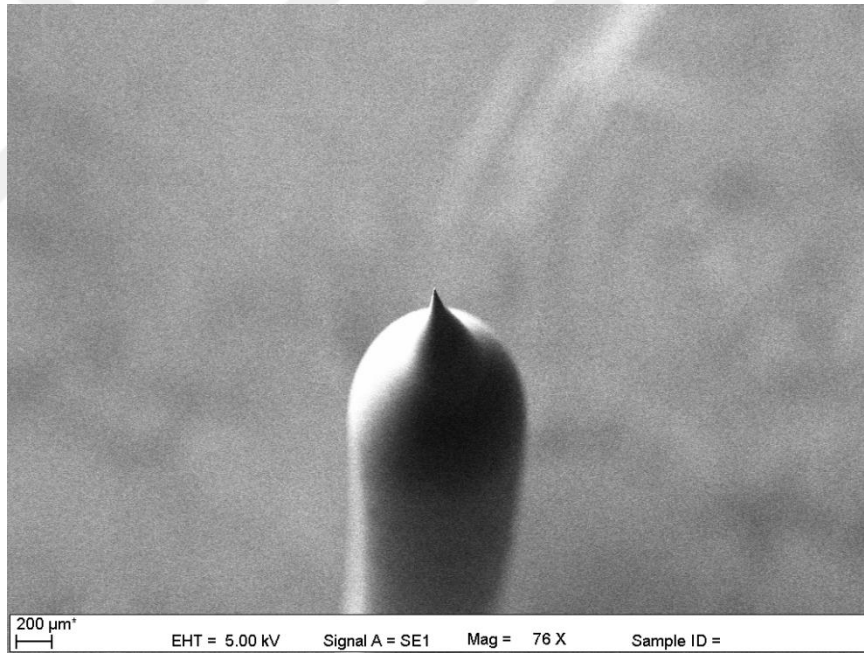
Elektrot No	Ortalama Akım / pA	Ortalama Yarıçap <sup>1</sup> / nm
1	207,3	203,45
2	111,52	109,46
3	163,87	160,84
4	586,42	575,54
<b>Toplam</b>	1069,11	1049,29
<b>Ortalama<sup>2</sup></b>	267,28	262,32
<b>Standart Sapma</b>	216,3351918	212,3180125
<b>Güven Aralığı</b>	267,28±212	262,32±208,07

<sup>1</sup> Tek bir elektrot için en az üç ölçümün ortalaması

<sup>2</sup> Bütün üçlü elektrotların ortalama yarıçaplarının ortalaması

#### 4.5. Üçlü Platin Nanoelektrotlar İçin SEM Sonuçları

Dönüşümlü voltametri tekniğiyle çoklu nanodisk platin elektrotların kullanımıyla elde edilen voltamogramlardan ve akım değerlerinden elektrot yarıçapı ve elektrot yüzeyi hakkında teorik olarak ilk bilgiler elde edilmiştir. Yapılan yarıçap hesaplarına göre ikili ve üçlü nanodisk platin elektrotların yarıçapının tekli platin nanoelektrotların yarıçapının yaklaşık iki ve üç katı olduğu teorik olarak hesaplanmıştır. İkili ve üçlü nanoelektrotların her birinin tekli bir platin nanoelektrot gibi davrandığı gözlemlenmiştir. Üretilen çoklu nanodisk elektrotların taramalı elektron mikroskopu (SEM) yardımıyla görüntüsü alınarak kesin yarıçap ölçüleri belirlenmiş ve yüzey karakterizasyonu yapılmıştır.



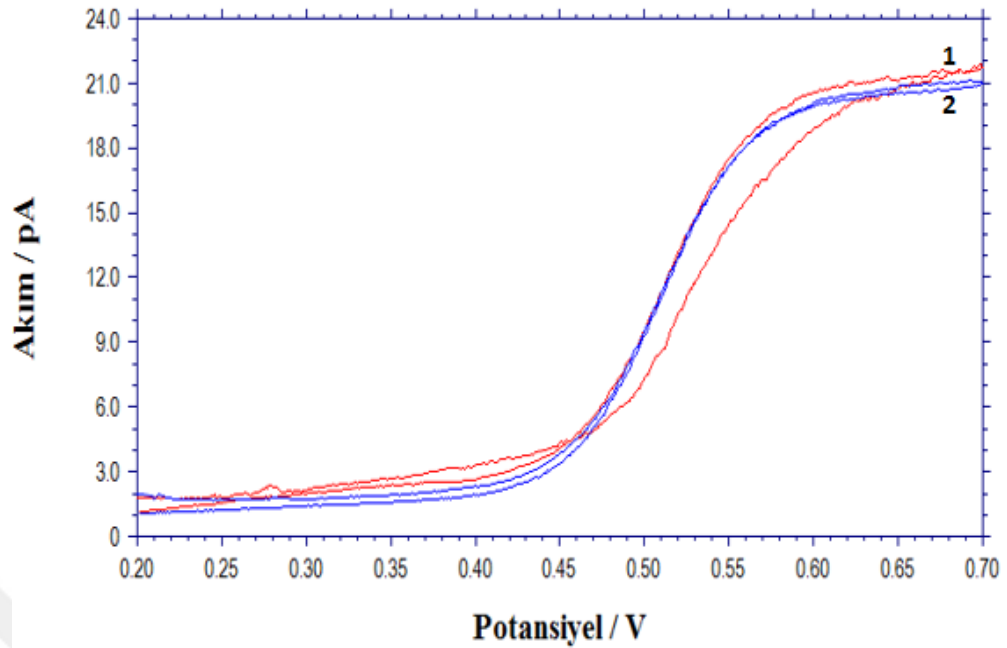
**Resim 4.10.** Üçlü platin nanoelektrota ait SEM görüntüsü

## 5. TARTIŞMA

Bu çalışmada lazerle çekme yöntemi ile tekli, ikili ve üçlü platin disk şeklinde nanoelektrotlar başarılı bir şekilde üretilmiştir. Ancak üretim sırasında elektrotların kalitesini ve boyutunu etkileyen bazı değişkenler sebebiyle çeşitli boyut ve kalitede elektrotlar elde edilebilmektedir. Bununla birlikte geliştirilen yöntem ile kişisel hatalar dışında çok büyük oranda 100 nm'nin altında yarıçapa sahip disk şeklinde tekli platin nanoelektrotlar üretilmektedir. Ayrıca ikili ve üçlü nanoelektrotlarda da elektrot başına yarıçap boyutu yine 100 nm'nin altında ya da buna çok yakın bir değerde üretilmektedir.

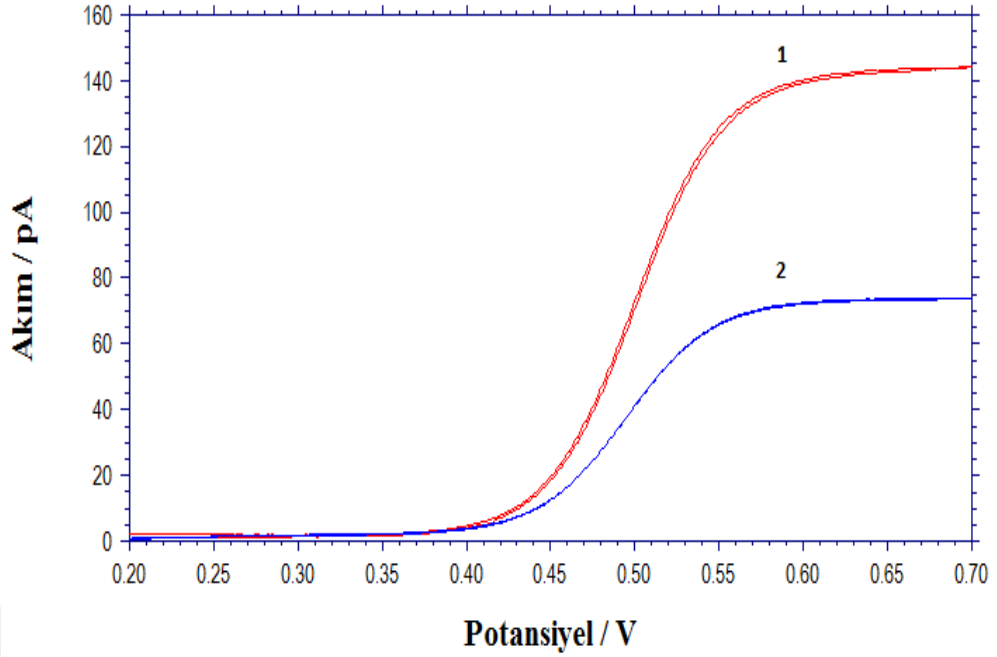
### 5.1. Parlatmanın Elektrot Boyutuna Etkisi

Nanoelektrot üretiminin en önemli aşamalarından biri olan parlatma işleminin elektrot boyutuna etkisi oldukça büyüktür. Şekil 5.1'de tekli bir platin nanoelektrodun parlatma ve ultrasonik banyo ile temizleme işlemleri sonucunda elektrodun kararlı durum davranışını değişimi görülmektedir. Düzgün bir parlatma gerçekleştirilemediğinde yüzeyin düzensiz olması veya çeşitli safsızlıklar ile kirlenmesi sonucunda direncinin arttığı tespit edilmiştir. Aynı elektrot dikkatli bir şekilde parlatılıp ultrasonik banyoda temizlendikten sonra düzgün bir kararlı durum akımına ve sifıra çok yakın bir yüzey direncine sahip olmaktadır.



**Şekil 5.1.** Yarıçapı 118 nm (eğri 1) ve 17 nm (eğri 2) olan tekli Pt nanodisk elektroda ait voltamogramlar

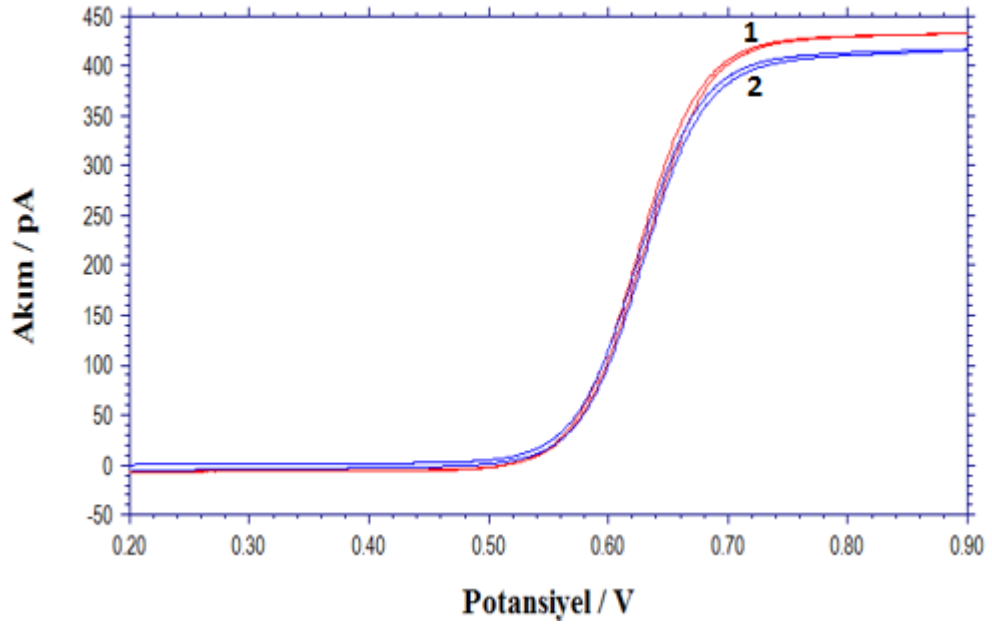
Bununla birlikte parlatma işlemini uygulanma süresi elektrot yarıçapının büyüklüğünü etkilemektedir. Üretilen nanoelektrotlar uzun süreli parlatma işlemine tabi tutulduğunda elektrot yarıçaplarının büyüdüğü anlaşılmaktadır. Ancak parlatma süresi yetersiz olduğunda ya da elektrot yüzeyinde direnç gözlemlendiğinde parlatma işleminin tekrarlanması gerekir. Parlatma işleminin ikinci bir defa tekrarlanması gerektiği durumlarda sürenin mümkün olduğunca kısa tutulması gerekir. Aksi takdirde üretilen elektrotlar nano mertebesinden mikro mertebesine kadar büyüebilmektedir. Şekil 5.2’de aynı işlemle ve aynı anda üretilmiş iki tane tekli nanoelektrodun boyutları arasındaki farkı gösteren kararlı durum voltamogramları görülmektedir.



**Şekil 5.2.** Yarıçapı 136 nm (eğri 1) ve 68 nm (eğri 2) olan tekli Pt nanoelektrotlara ait voltamogramlar

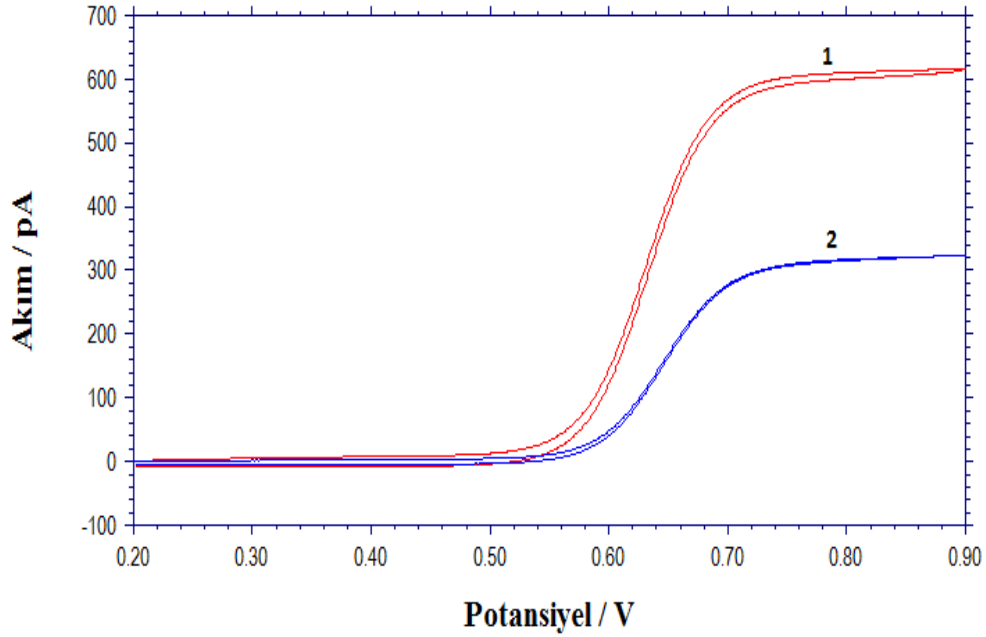
Şekilden görüldüğü gibi borosilikat kılcal boru içine yerleştirilen platin mikro telin lazerle kaynaştırılıp çekilmesi sonucunda aynı anda elde edilen iki adet tekli platin nanoelektrodun ayrı ayrı parlatılması sonucunda yarıçapları birbirinden oldukça farklı elektrot haline gelmişlerdir. Video mikroskopik parlatma düzeneğinde elektrodun parlatma yüzeyine yerleştirilmesindeki farklılık (mikro altı boyutta daha sert temas) ve farklı parlatma süreleri elektrodun boyutunda değişikliğe neden olmaktadır. Birbirinin eşi olan iki elektrottan bir tanesinin yarıçapı 68 nm iken (Şekil 5.2 eğri 2) diğ erinin yarıçapı 136 nm (ş ekil 5.2 eğri 1) olarak hesaplanmıştır. Parlatma işleminden kaynaklanan bu tür farklılıklar oldukça hassas ve dikkatli bir çalışma disiplini ve deneyim ile en aza indirilebilmektedir. Ş ekil 5.3’de aynı borosilikat kapiler içerisine iki adet platin mikro tel yerleştirilerek üretilmiş ve parlatılmış birbirinin eşi olan iki adet ikili platin nanoelektrotta elde edilen kararlı durum voltamogramları görülmektedir. Aktif yarıçapları birbirine çok yakın olan bu elektrotların parlatma iş lemlerinin de neredeyse aynı olduğu anlaşılmaktadır. Benzer bir karşılaştırma çalışmasının sonucu üçlü platin nanoelektrotlar için Ş ekil 5.4’de verilmektedir. Aynı anda üretilen üçlü platin elektrotların yarıçapları arasındaki fark tekli platin elektrotlardakine göre nispeten daha küçük orandadır (385 nm ve 421

nm). Elektrot yarıçaplarının parlatma işlemi ile değişim oranları şu şekildedir; tekli platin elektrotlar için 2, ikili platin elektrotlar için 1,09 ve üçlü platin elektrotlar için ise 1,57 olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.2-Şekil 5.4). Sonuçlardan görüldüğü gibi tekli elektrotlar daha küçük elektrot yarıçapına ve daha küçük toplam yarıçapa (platin disk ve cam yalıtkan ile birlikte) sahip olduğundan parlatma işleminin yarıçap üzerine etkisi daha fazladır.



**Şekil 5.3.** Yarıçapı 421 nm (eğri 1) ve 385 nm (eğri 2) olan ikili Pt nanoelektrotlara ait voltamogramlar



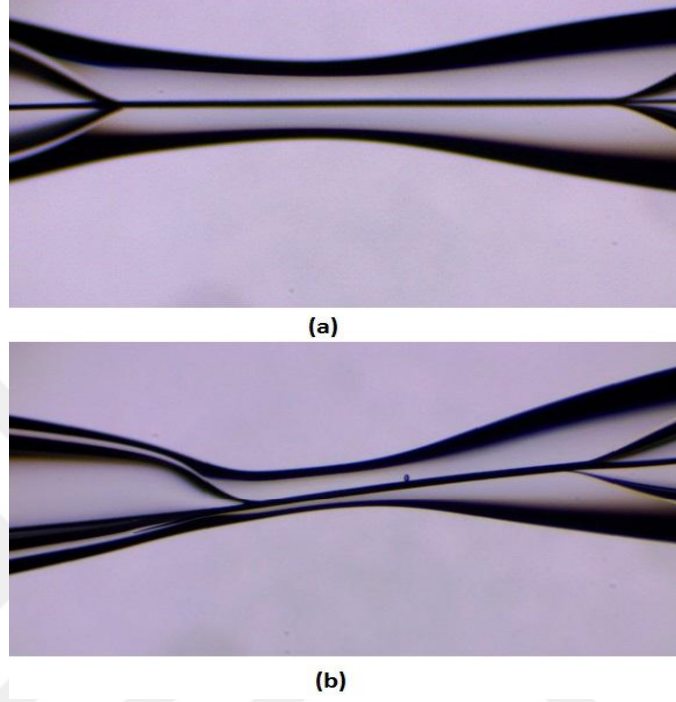


**Şekil 5.4.** Yarıçapı 576 nm (eğri 1) ve 302 nm (eğri 2) olan üçlü Pt nanoelektrotlara ait voltamogramlar

## 5.2. Lazer Uygulamasının Elektrot Boyutuna Etkisi

Nanoelektrot üretiminde önemli faktörlerden ikisi inceltme ve kaynaştırma işleminde kullanılan lazer uygulamasının sayısı ve süresidir. Nanoelektrot üretiminin ilk aşaması olan inceltme işlemi sırasında lazer uygulama sayısına göre borosilikat cam borudaki inceltme farklılık göstermektedir. Seçilen lazer uygulama sayısı kaynaştırma aşaması için gereken incelikte ancak bu aşamada kopmayı engelleyecek şekilde belirlenmelidir. Tekli, ikili ve üçlü platin nanoelektrotlar için genellikle 3 tur lazer uygulaması gerçekleştirilerek inceltme işlemi tamamlanmıştır. Kaynaştırma işlemi sırasında lazer uygulama süresi oldukça önemlidir. Lazer uygulama süresi kaynaştırma işleminin düzgün bir şekilde gerçekleşmesini sağlayacak şekilde ayarlanmalıdır. Kaynaştırma işlemi sırasında farklı lazer uygulama süreleri denenmiştir. Tekli, ikili ve üçlü platin nanoelektrotların kaynaştırma işlemi için 4 saniye süre ile lazer uygulanıp örneğin 1 dakika soğuması beklenmiş ve tekrar 10 saniye lazer uygulaması gerçekleştirilmiştir. Kaynaştırma işlemi düzgün bir şekilde gerçekleştiğinde borosilikat cam boru ile platin tel birbiriyle tam olarak kaynaşır ve çekme basamağında daha verimli nanoelektrot üretimi yapılabilir. Kaynaşmanın düzgün bir şekilde gerçekleşmediği durumda ise platin tel ile cam arasındaki olası

çatlak ve boşluklardan kaynaklanan direnç kararlı durum voltamogramlarında etkisini göstermektedir. Bu durumda hem istenen kararlı durum akımı elde edilemez hem de voltamogramın geri dönüşünde gecikme (histerez) ortaya çıkar.



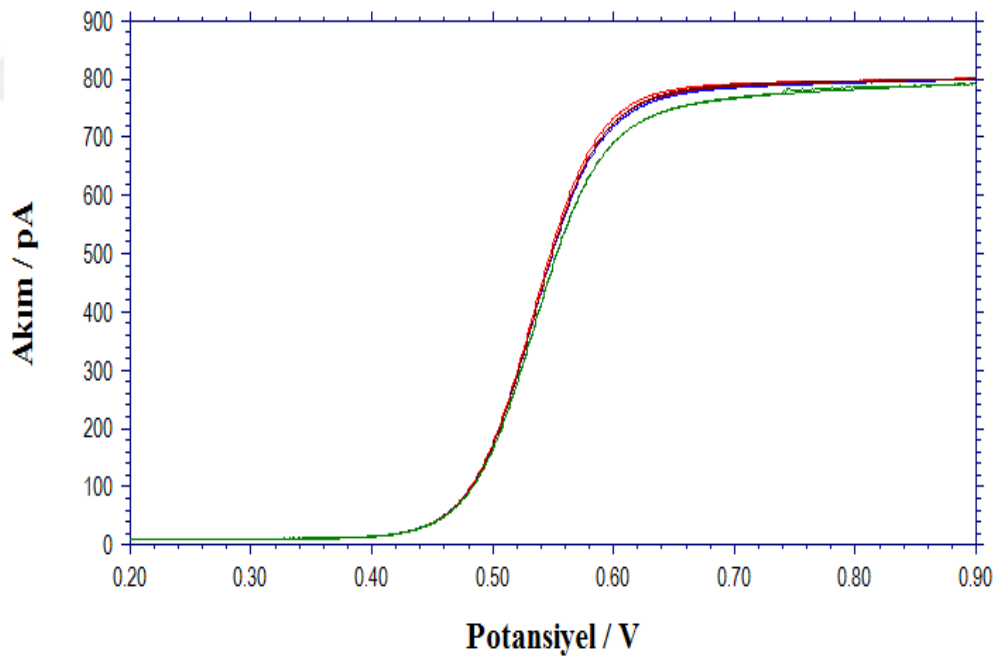
**Resim 5.1.** Farklı lazer uygulama süresine tabi tutularak gerçekleştirilmiş kaynaştırma işlemi

Resim 5.1a ve Resim 5.1b’de kaynaştırma işlemine lazer uygulama sürelerinin etkileri görülmektedir. Resim 5.1a’da görülen örneğin kaynaştırma işlemi basamakları; 4 saniye lazer uygulaması, 1 dakika soğutma ve en son 10 saniye tekrar lazer uygulaması şeklindedir. Resimden görüldüğü gibi seçilen kaynaştırma yöntemi ile ideal bir kaynaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Resim 5.1b’de görülen örnek farklı sürelerde lazere tabi tutulmuş ve sonuçta istenmeyen ve bir sonraki aşamada yani lazerle çekme aşamasında kullanılamayacak durumda olan bir sonuç elde edilmiştir.

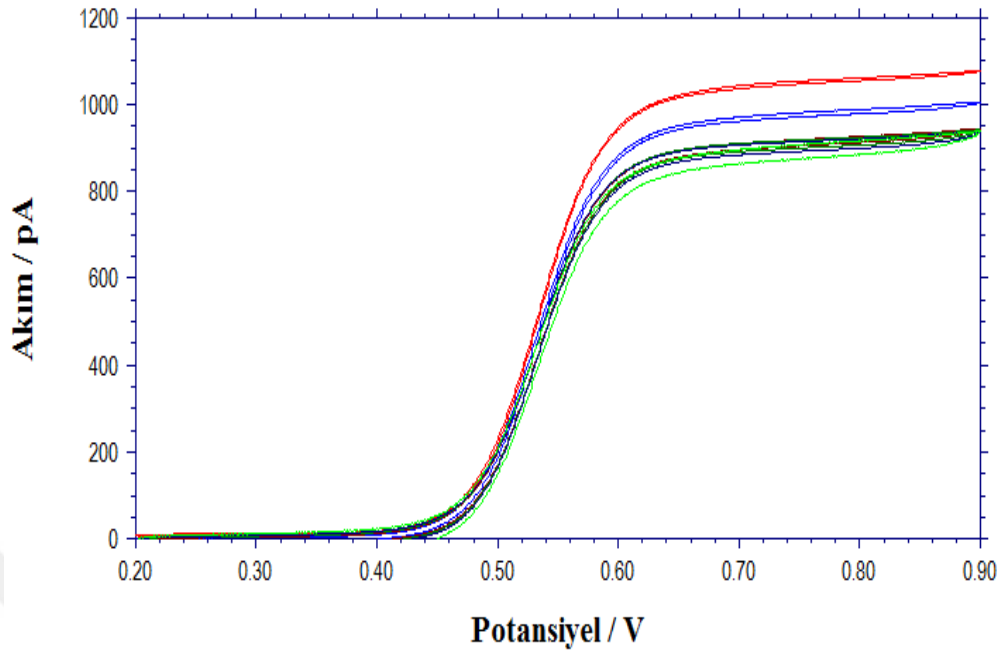
### 5.3. Tekli, İkili ve Üçlü Platin Naoelektrotların Karşılaştırılması

Geliştirilen lazerle çekme yöntemi ile üretilen tekli, ikili ve üçlü platin naoelektrotların kararlı durum voltamogramları birbirleriyle aynı şekilde ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte ölçülen kararlı durum akımları ve Eş. 4.1 kullanılarak

hesaplanan yarıçaplar değişmektedir. Öncelikle ikili ve üçlü platin nanoelektrotların yarıçaplarını hesaplamada Eş. 4.1'in geçerli olduğunu doğrulamak amacıyla dönüşümlü voltametri deneylerinde farklı tarama hızlarında ölçümler alınmıştır. Mikro ve nanoelektrot dizilerinin yüzeylerinde meydana gelen difüzyon koşulları bu çalışmada üretilen ikili ve üçlü nanoelektrotlar ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5.1'de 751 nm'lik etkin yarıçapa sahip ikili bir nanoelektrotda farklı tarama hızları kullanılarak elde edilen kararlı durum voltamogramları birlikte verilmiştir. Görüldüğü gibi tarama hızı voltamogramın şeklinde ve kararlı durum akımını büyüklüğünde herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. Bu sonuç yüzeyde oluşan iki farklı platin nanodiskinin bağımsız birer nanoelektrot olarak davrandığını ve üç boyutlu difüzyon koşullarının geçerli olduğunu göstermiştir. Aynı çalışma etkin yarıçapı 858 nm olan üçlü platin nanoelektrotla tekrarlandığında benzer sonuç elde edilmiştir (Şekil 5.2). Şekilden görüldüğü gibi üçlü nanoelektrotlarda da tarama hızının artması kararlı durum voltamogramında önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır.



**Şekil 5.5.** İkili Pt nanoelektrotlar için 0,01 V/s, 0,02 V/s, 0,03 V/s, 0,04 V/s tarama hızlarında alınan voltamogramlar



**Şekil 5.6.** Üçlü platin nanoelektrotların 0,01 V/s, 0,02 V/s, 0,03 V/s, 0,04 V/s, 0,05 V/s, 0,08 V/s tarama hızlarında alınan voltamogramlar

Sonuç olarak gerek ikili gerek üçlü nanoelektrotların etkin yarıçaplarının hesaplanmasında tekli elektrotlarda olduğu gibi Eş. 4.1'in kullanılabileceğine karar verilmiştir. Çizelge 5.1'de tekli, ikili ve üçlü platin nanoelektrotların her biri için en az üç ölçüm sonucu kullanılarak hesaplanan ortalama yarıçapları ve geliştirilen yöntemle her bir elektrot türü için genel bir ortalama yarıçap değeri verilmektedir.

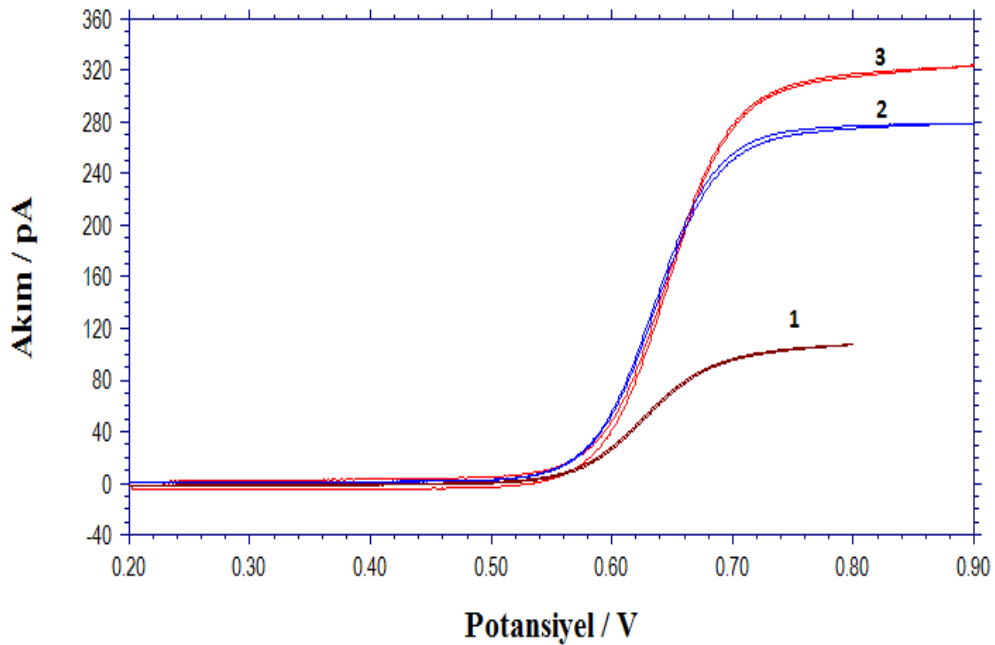
**Çizelge 5.1.** Tekli, ikili ve üçlü platin nanoelektrotların % 95 güven aralığında hesaplanan ortalama yarıçapları

Elektrot No	Tekli Pt Nanoelektrotların Ortalama Yarıçapları / nm	İkili Pt Nanoelektrotların Ortalama Yarıçapları / nm	Üçlü Pt Nanoelektrotların Ortalama Yarıçapları / nm
1	99,61	153,53	203,45
2	96,74	206,49	109,46
3	36,38	70,88	160,84
4	44,73	101,83	575,54
5	108,84	264,88	
6	131,29	109,41	

**Çizelge 5.1.** (Devam)Tekli, ikili ve üçlü platin nanoelektrotların % 95 güven aralığında hesaplanan ortalama yarıçapları

7	15,15	375,63	
8	98,25	417,36	
9	172	388,52	
10	117,83		
<b>Ortalama</b>	$92,08 \pm 29,39$	$232,06 \pm 88,049$	$262,32 \pm 208,07$

Çizelge 5.1'den görüldüğü gibi % 95 güven aralığında hesaplanan genel ortalama yarıçap değerleri tekli, ikili ve üçlü platin nanoelektrotlar için sırasıyla  $92,08 \pm 29,39$  nm,  $232,06 \pm 88,049$  nm ve  $262,32 \pm 208,07$  nm büyüklüğündedir. Bu genel ortalama değerler oranlandığında ikili bir nanoelektrodun etkin yarıçap değerinin tekli elektrodun yaklaşık 2,5 katı üçlü bir nanoelektrodun ise yaklaşık 3 katı olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan geliştirilen yöntemin çoklu nanoelektrotların büyük bir oranda ve başarılı bir şekilde üretiminde kullanılabileceği anlaşılmaktadır.



**Şekil 5.7.** Yarıçapı sırasıyla 302 nm (eğri 3), 263 nm (eğri 2), 92 nm (eğri 1) olan üçlü, ikili ve tekli platin nanoelektrotlara ait voltamogramlar

Şekil 5.7’de ortalama yarıçaplı veya ortalama etkin yarıçaplı tekli, ikili ve üçlü platin nanoelektrotlara ait kararlı durum voltamogramları bir arada verilmiştir. Şekil 5.7’den de görüldüğü gibi ikili ve üçlü platin nanoelektrotların kararlı durum akımlarının tekli platin nanoelektrodun kararlı durum akımının sırasıyla yaklaşık iki ve üç katı olduğu görülmektedir.



## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda tekli, ikili ve üçlü platin nanoelektrotlar başarılı bir şekilde üretilmiştir. Tek bir platin nanodisk elektrot üretimi için geliştirilen yöntemin ikili ve üçlü platin nanoelektrot üretimi için de kullanılabilceği anlaşılmıştır. Tekli platin nanoelektrot üretimi bir tane platin mikro tel borosilikat cam borunun içine yerleştirilip söz konusu üretim yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. İkili ve üçlü platin nanoelektrot üretimi ise sırasıyla iki tane ve üç tane platin mikro tel sarmal şeklinde sarılmış halde borosilikat cam borunun içine yerleştirilip aynı üretim aşamalarından geçirilerek tamamlanmıştır. İkili ve üçlü platin nanoelektrotların üretim aşamasında platin mikro telleri sarmal haline getirirken eritilen camın tellerin arasına nüfuz etmesine imkân tanıyacak boşluğun bırakılması gerekir. Nanoelektrotların üretim aşamalarında inceltme, kaynaştırma çekme işlemi sırasında verimli sonuçlar elde etmek için örnek cihaza yerleştirilirken konumunun her zaman aynı kalmasına dikkat edilmelidir. Özellikle inceltme ve kaynaştırma işlemi sırasında gerçekleştirilen lazer uygulama sayısı ve süresi üretimin en önemli aşamalarıdır. Parlatma işlemi sırasında ise gerekli olan en kısa sürede nanoelektrotlar parlatılmalıdır. Böylece istenen boyutlarda yani 100 nm'nin altında tekli, 200 nm civarında ikili ve yaklaşık 300 nm çapında üçlü elektrotlar elde edilebilir. Ayrıca parlatma işleminde sürenin yanında nanoelektrodun video mikroskopik parlatma düzeneğine yerleştirilmesi de oldukça önemlidir.

Sonuç olarak dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları, geliştirilen yöntemin dikkatli bir şekilde uygulanmasıyla kararlı ve kullanışlı çoklu nanoelektrotların başarılı bir şekilde üretilebileceğini göstermiştir.

## KAYNAKLAR

- Anonim, 2012a. P-2000 Laser-Based Micropipette Puller. <http://www.sutter.com/MICROPIPETTE/p-2000.html> (05.11.2015).
- Anonim, 2012b. BV-10 Microelectrode Beveler. <http://www.sutter.com/MICROPIPETTE/bv-10.html> (05.11.2015).
- Anonim, 2012c. Mikroskoplar. <http://ieee.bilkent.edu.tr/teknoloji101/?p=1086> (05.11.2015).
- Arrigan, W.M., 2004. Nanoelectrodes, nanoelectrode arrays and their applications. *Analyst*, 129, 1157-1165.
- Bard, A.J., 2001. Diffusion-Controlled Currents at Ultramicroelectrodes. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons. Inc., New York, 168-176.
- Bard, A.J., 2001. Scanning Electrochemical Microscopy, Ed: Bard A.J, Mirkin, M.V., Marcel Dekker, New York, 639 p.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons. Inc., New York, 833 p.
- Carminati, M., Ferrari, G., Bianchi, D., Sampietro, M., 2013. Femtoampere integrated current preamplifier for low noise and wide bandwidth electrochemistry with nanoelectrodes. *Electrochimica Acta*, 112, 950-956.
- Compton, G.R., Rogers, I.E., Wang, Y., 2010. The measurement of the diffusion coefficients of ferrocene and ferrocenium and their temperature dependence in acetonitrile using double potential step microdisk electrode chronoamperometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 648, 15-19.
- Dickinson., E.J.F., Compton, R.G., 2011. How well does simple RC circuit analysis describe diffuse double layer capacitance at smooth micro-and nanoelectrodes? *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655, 23-21.
- Guo, J., Ho, C-N., Sun, P., 2011. Electrochemical studies of chemically modified nanometer-sized electrodes. *Electroanalysis*, 23, 481-486.
- Gündüz, T., 2007. *Elektroanalitik Kimya. İnrümental Analiz*. Gazi Kitabevi, Ankara, 849-897.
- Hu, Y., Gao, Y., Wang, Y., Yu, Y., Zhao, X., Rotenberg, S.A., Gökmeşe, E., Mirkin, M.V., 2013. Platinized carbon nanoelectrodes as potentiometric and amperometric SECM probes. *Journal of Solid State Electrochem* 17, 2971-2977.



- Lazenby, R.A., McKelvey, K., Peruffo, M., Baghdadi, M., Unwin, P.R., 2013. Nanoscale intermittent contact-scanning electrochemical microscopy. *Journal of Solid State Electrochemical* 17, 2979-2987.
- Li, F., Hunt, B., Sun, P., 2013. Voltammetric response on a puller made nanometer-sized electrode. *Electroanalysis*, 25, 787-792.
- Li, Y., Bergmann, D., Zhang, B., 2009. Preparation and electrochemical response of 1-3 nm Pt disk electrodes. *Analytical Chemistry*, 81, 13.
- Li, Y., Wu, Q., Jiao, S., Xu, C., Wang, L., 2013. Single Pt nanowire electrode: preparation, electrochemistry and electroanalysis. *Analytical Chemistry*, 85, 4135-4140.
- 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.
- Mercan, H., 2010. Triazin Grubu Pestisitlerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Tayinleri. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Mezour, M.A., Morin, M., Mauzeroll, J., 2011. Fabrication and characterization of laser pulled platinum microelectrodes with controlled geometry. *Analytical Chemistry*, 83, 2378-2382.
- Murray, R.W., 2008. Nanoelectrochemistry; metal nanoparticles, nanoelectrodes and nanopores. *Chemical Reviews*, 108, 2688-2720.
- Nagamine, K., Takahashi, Y., Ino, K., Shiku, H., Matsue, T., 2011. Influence of tip size on single yeast cell imaging using scanning electrochemical microscopy. *Electroanalysis*, 23, 1168-1174.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998. Spektroskopi ve Mikroskopi ile Yüzey Karakterizasyonu. *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Editörler: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim Yayınları, Ankara, 549-553.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2004. Voltametri. *Analitik Kimya Temel İlkeleri*, Editörler: Kılıç, E., Yılmaz, H., Bilim Yayınları, Ankara, 655-703.
- Sun, P., Mirkin, M.V., 2006. Kinetics of electron-transfer reactions at nanoelectrodes. *Analytical Chemistry*, 78, 6526-6534.
- Wang, J., 2000. *Analytical Electrochemistry*, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, 203 p.
- Wang, J., 2000. Microelectrodes. *Analytical Electrochemistry*, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, 128-134.

Zoski, C.G., 2007. Handbook of Electrochemistry. New Mexico State University  
Department of Chemistry and Biochemistry Las Cruces, New Mexico, USA,  
879 p.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı.....: YILDIZ, Hülya

Uyruğu.....: T.C.

Doğum Tarihi ve Yeri.....: 04.06.1988 – İskenderun

Medeni Hali.....: Bekar

Telefon.....: 0507 005 10 40

e-mail.....: [hulya\\_yildiz\\_13@hotmail.com](mailto:hulya_yildiz_13@hotmail.com)

### Eğitim

**Derece.....Eğitim Birimi.....Mezuniyet Tarihi**

Lisans Hitit Üniversitesi/ Kimya Bölümü 2012

Lise Denizciler Lisesi 2005

### Yabancı Dil

İngilizce