

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**PLATİN ELEKTROTUN P-AMİNOBENZOİK ASİT İLE MODİFİKASYONU**  
**VE KARARLILIĞININ BELİRLENMESİ**

**Mestan ANIL DEMİR**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA**  
**2008**

**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ ONAYI

Prof. Dr. Ali Osman SOLAK danışmanlığında, Mestan Anıl DEMİR tarafından hazırlanan “**Platin Elektrotun p-aminobenzoik Asit ile Modifikasyonu ve Kararlılığının Belirlenmesi**” adlı tez çalışması 28/02/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Ali Osman SOLAK  
Ankara Üniversitesi Kimya ABD

**Jüri Üyeleri** :

**Başkan** : Prof. Dr. Ali Osman SOLAK  
Ankara Üniversitesi Kimya ABD

**Üye** : Prof. Dr. Semra Gül ÖZTAŞ  
Ankara Üniversitesi Kimya ABD

**Üye** : Yard. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN  
Gazi Üniversitesi Kimya ABD

**Yukarıdaki Sonucu Onaylarım.**

**Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU**

**Enstitü Müdürü V.**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tez

### PLATİN ELEKTROTUN P-AMİNOBENZOİK ASİT İLE MODİFİKASYONU VE KARARLILIĞININ BELİRLENMESİ

Mestan Anıl DEMİR

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Prof. Dr. Ali Osman SOLAK

Bu çalışmada, platin elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak 4-aminobenzoik asitin elektrokimyasal yükseltgenme ve 4-karboksibenzendiazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilen modifiye elektrotların kararlılıkları araştırılmıştır. Modifiye elektrotların kararlılıkları, dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans (EIS) tekniği kullanılarak hava, sulu ve asetonitril ortamlarda ve elektrokimyasal potansiyellerdeki kararlılığı belirlenmiştir.

Dönüşümlü voltametri teknikleriyle filmlerin yüzey kararlılıklarını belirlemek için 0,1 M sülfürik asitte hazırlanan  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probu kullanılırken, elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle (EIS) yüzeylerin kararlılıklarını belirlemek için 0,1 M KCl'de hazırlanan  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks problemleri karışımı kullanılmıştır.

**Şubat 2008, 75 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Pt elektrot, p-aminobenzoik asit, diazonyum tuzu, elektrokimyasal impedans spektroskopisi(EIS), dönüşümlü voltametri(CV), modifiye elektrot, redoks probu

## **ABSTRACT**

Master Thesis

### **MODIFICATION OF PLATINUM ELECTRODE WITH P-AMINOBENZOIC ACID AND DETERMINATION ITS STABILITY**

Mestan Anıl DEMİR

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ali Osman SOLAK

In this study, the stability of the modified electrodes obtained via the electrochemical oxidation of 4-aminobenzoic acid and electrochemical reduction of 4-carboxybenzene diazonium salt were investigated on the platinum electrode surface using cyclic voltammetry (CV). The stability of modified electrodes was determined in atmosphere, in the media of aqueous/non-aqueous and electrochemical potentials using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical Impedance Techniques (EIS).

While  $1.10^{-3}$  M dopamine prepared in 0,1 M sulphuric acid as redox probe were used in the determination of surface stability of films via cyclic voltammetry techniques,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redox probes prepared in 0,1 M KCl were used in the determination of surface stability via electrochemical impedance spectroscopy.

**February 2008, 75 pages**

**Ky Words:** Amin oxidation, diazonium salt reduction, cyclic voltammetry (CV), modified electrode, redox probe, impedance spectroscopy (EIS).

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma konusunun seçiminde ve araştırmanın y¼r¼t¼lmesinde değerli desteğini esirgemeyen, çalışmam sırasında yakın ilgi ve ¼nerileriyle beni y¼nlendiren, bana araştırma olanağı sağlayan ve bana b¼y¼k emeği geçen saygıdeğer hocam, Ankara Üniversitesi Fen Fak¼ltesi Kimya B¼l¼m¼ Analitik Kimya Anabilim Dalı ¼đretim yesi Sayın Prof. Dr. Ali Osman SOLAK'a teőekk¼r ederim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan Arş. G¼r. Zafer ÜST¼NDAę'a teőekk¼r ederim.

Hayat denilen yolda beraber y¼r¼d¼ę¼m, en zor anlarımda yanımda olan hayatımın doğrusu eşim Zeynep DEMİR'e teőekk¼r ederim.

Bana çalışmalarım sırasında manevi destek veren ağabeyim İsmail DEMİR ve Yakup DEMİR'e teőekk¼r ederim.

Beni bug¼nlere getiren, maddi ve manevi desteğini hiç esirgemeyen, canımdan çok sevdiğim annem Keziban DEMİR ve babam Mehmet DEMİR'e teőekk¼rlerimi sunuyorum.

Mestan Anıl DEMİR

Ankara, Şubat 2008

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
1. GİRİŞ .....	1
1.1 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı .....	2
1.2 Çalışmanın Önemi .....	3
2. KURAMSAL TEMELLER .....	4
2.1 Modifikasyon .....	4
2.1.1 Modifiye elektrotlar .....	6
2.2 Elektroanalitik Teknikler ve Sınıflandırılması .....	7
2.2.1 Voltametrik metotlar .....	9
2.2.2 Dönüşümlü voltametri .....	10
2.2.3 Kronoamperometri .....	11
2.2.4 Kronokulometri .....	12
2.2.5 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi .....	14
2.3 Voltametriye Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler .....	16
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	18
4. MATERYAL VE YÖNTEM .....	22
4.1 Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler .....	23
4.2 Stok Çözeltilerin Hazırlanması .....	24
4.3 Diazonyum Tuzunun Sentezi .....	24
4.4 Platin Elektrodun Parlatılması ve Temizlenmesi .....	25
4.5 Kullanılan Cihazlar .....	26
4.5.1 Referans 300 potansiyostat/galvanostat/zra .....	26
4.6 Dönüşümlü Voltametri Deneyleri .....	27
4.6.1 p-ABA'nın diazonyum tuzunun indirgenmesi ile elde edilen yüzey .....	27
4.6.2 p-ABA'nın amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey .....	27

<b>4.7 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Deneyleri .....</b>	<b>28</b>
<b>4.7.1 Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen yüzey .....</b>	<b>28</b>
<b>4.7.2 Amin oksidasyonu ile elde edilen yüzey .....</b>	<b>28</b>
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>29</b>
<b>5.1 Pt-NHBA ve Pt-BA Yüzeylerinin Hazırlanması .....</b>	<b>30</b>
<b>5.2 Pt-NHBA Yüzeyinin Kararlılığının Belirlenmesi .....</b>	<b>32</b>
<b>5.2.1 Pt-NHBA yüzeyinin elektrokimyasal potansiyel taramalarına karşı kararlılığının belirlenmesi .....</b>	<b>33</b>
<b>5.2.2 Pt-NHBA yüzeyinin havaya karşı kararlılığının belirlenmesi .....</b>	<b>43</b>
<b>5.2.3 Pt-NHBA yüzeyinin suya karşı kararlılığının belirlenmesi .....</b>	<b>46</b>
<b>5.2.4 Pt-NHBA yüzeyinin asetonitril ortama karşı kararlılığının belirlenmesi .....</b>	<b>49</b>
<b>5.3 Pt-BA Yüzeyinin Kararlılığının Belirlenmesi .....</b>	<b>52</b>
<b>5.3.1 Pt-BA yüzeyinin elektrokimyasal potansiyel taramalarına karşı Kararlılığının Belirlenmesi .....</b>	<b>53</b>
<b>5.3.2 Pt-BA yüzeyinin havaya karşı kararlılığının belirlenmesi .....</b>	<b>61</b>
<b>5.3.3 Pt-BA yüzeyinin suya karşı kararlılığının belirlenmesi .....</b>	<b>64</b>
<b>5.3.4 Pt-BA yüzeyinin asetonitirlortama karşı kararlılığının belirlenmesi .....</b>	<b>67</b>
<b>5.4 Pt-NHBA ve Pt-BA Yüzeylerinin Kararlılıklarının Karşılaştırılması.....</b>	<b>70</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>72</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>75</b>

## SİMGELER DİZİNİ

I	Akım
Pt-BA	4-karboksifenil-platin
Pt-NH-BA	4-karboksifenilamin-platin
BA	Benzoik asit
CV	Dönüşümlü voltametri
DAS	Diazonyum tuzu
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
pH	Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
p-ABA	p-aminobenzoik asit
HBF <sub>4</sub>	Tetrafloroborik asit
TBATFB	Tetrabutylamonyumtetrafloroborat
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Film kaplanmış elektrotlarda elektroaktif türlerin olası reaksiyon mekanizmaları için şematik gösterimler.....	5
Şekil 2.2 Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.3 Potansiyostatik üç-elektrotlu doğrusal-taramalı voltametri için bir sistem.....	9
Şekil 2.4 Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan gerilim programı ve elde edilen akım-gerilim eğrisi.....	10
Şekil 2.5 Kronoamperometrik uyarı ve kronoamperometrik cevap .....	12
Şekil 2.6 Kronokulometri ile elektrot yüzeyine adsorbe olan bir maddenin konsantrasyonunun bulunması.....	14
Şekil 2.7 Randles devresinin şematik gösterimi.....	15
Şekil 4.1 p-aminobenzoik asit .....	22
Şekil 4.2 Karboksibenzendiazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile yüzey modifikasyonu.....	22
Şekil 4.3 4-aminobenzoik asitin elektrokimyasal yükseltgenme ile yüzey modifikasyonu.....	23
Şekil 4.7 Gamry Reference 300 potansiyostat/galvanostat/zra.....	26
Şekil 5.1 p-aminobenzoik asidin 0,1 M KCl ortamında Pt elektrot yüzeyindeki on döngülü yükseltgenme voltamogramı.....	30
Şekil 5.2 4-karboksilbenzendiazonyumtetrafloroboratin platin elektrot yüzeyinde on döngülü indirgenme voltamogramı .....	31
Şekil 5.3 Dopamin redoks probunun, Pt-NHBA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları.....	33
Şekil 5.4 Dopaminin, yalın Pt yüzeyindeki dört döngülü dönüşümlü voltamogramı .....	34
Şekil 5.5 Dopaminin, KCl ortamında çeşitli pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları.....	35
Şekil 5.6 Dopaminin, KCl ortamında çeşitli negatif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları .....	37
Şekil 5.7 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks probunun, çeşitli pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeyindeki Nyquist grafikleri .....	38

Şekil 5.8 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun, hava ortamına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeyindeki Nyquist grafiği, simülasyonu ve modifiye yüzey-redoks prob sisteminin eşdeğer elektriksel devre şeması.....	39
Şekil 5.9 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks prob sisteminde pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA filmlerinden elde edilen Rct değerleri.....	41
Şekil 5.10 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun, çeşitli negatif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeyindeki Nyquist grafikleri.....	41
Şekil 5.11 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks prob sisteminde negatif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA filmlerinden elde edilen Rct değerleri .....	43
Şekil 5.12 Dopamin redoks probunun, havada bekletilen Pt-NHBA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları.....	44
Şekil 5.13 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun, havada saklanan Pt-NHBA ve yalın platin yüzeylerindeki Nyquist grafikleri.....	45
Şekil 5.14 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks prob sisteminde hava ortamında saklanan Pt-NHBA filmlerinden elde edilen Rct değerleri.....	46
Şekil 5.15 Dopamin redoks probunun, suda bekletilen Pt-NHBA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları.....	47
Şekil 5.16 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun, suda saklanan Pt-NHBA yüzeyindeki Nyquist grafikleri.....	48
Şekil 5.17 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks prob sisteminde suda saklanan Pt-NHBA filmlerinden elde edilen Rct değerleri.....	49
Şekil 5.18 Dopamin redoks probunun, asetonitrilde bekletilen Pt-NHBA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları.....	50
Şekil 5.19 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun, asetonitrilde saklanan Pt-NHBA yüzeyindeki Nyquist grafikleri.....	51
Şekil 5.20 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks prob sisteminde asetonitrilde saklanan Pt-NHBA filmlerinden elde edilen Rct değerleri.....	52
Şekil 5.21 Dopamin redoks probunun, Pt-BA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları .....	53

Şekil 5.22 Dopaminin, KCl ortamında çeşitli pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları .....	54
Şekil 5.23 Dopaminin, KCl ortamında çeşitli pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları .....	55
Şekil 5.24 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun, çeşitli pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA yüzeyindeki Nyquist grafikleri .....	56
Şekil 5.25 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks prob sisteminde pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA filmlerinden elde edilen $R_{ct}$ değerleri.....	58
Şekil 5.26 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun, çeşitli pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA yüzeyindeki Nyquist grafikleri.....	59
Şekil 5.27 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks prob sisteminde negatif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA filmlerinden elde edilen $R_{ct}$ değerleri .....	60
Şekil 5.28 Dopamin redoks probunun, havada bekletilen Pt-BA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları.....	61
Şekil 5.29 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun, havada saklanan Pt-BA yüzeyindeki Nyquist grafikleri.....	62
Şekil 5.30 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks prob sisteminde hava ortamına Pt-BA filmlerinden elde edilen $R_{ct}$ değerleri.....	63
Şekil 5.31 Dopamin redoks probunun, suda bekletilen Pt-BA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları.....	65
Şekil 5.32 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun, suda saklanan Pt-BA yüzeyindeki Nyquist grafikleri.....	66
Şekil 5.33 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks prob sisteminde suda bekletilen Pt-BA filmlerinden elde edilen $R_{ct}$ değerleri.....	67
Şekil 5.34 Dopamin redoks probunun, asetonitrilde bekletilen Pt-BA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları.....	68
Şekil 5.35 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks probunun, asetonitrilde saklanan Pt-BA yüzeyindeki Nyquist grafikleri.....	69
Şekil 5.36 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks prob sisteminde asetonitrilde saklanan Pt-BA filmlerinden elde edilen $R_{ct}$ değerleri.....	70

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1 Pozitif potansiyel taramasına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeylerine ait nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları.....	40
Çizelge 5.2 Negatif potansiyel taramasına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeylerine ait nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları.....	42
Çizelge 5.3 Hava ortamında saklanan Pt-NHBA yüzeylerine ait nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları.....	45
Çizelge 5.4 Suda bekletilen Pt-NHBA yüzeylerine ait nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları.....	48
Çizelge 5.5 Asetonitrilde ortamında saklanan Pt-NHBA yüzeylerine ait nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları.....	51
Çizelge 5.6 Pozitif potansiyel taramasına maruz kalmış Pt-BA yüzeylerine ait nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları.....	57
Çizelge 5.7 Negatif potansiyel taramasına maruz kalmış Pt-BA yüzeylerine ait nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları.....	60
Çizelge 5.8 Hava ortamına maruz kalmış Pt-BA yüzeylerine ait nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları.....	63
Çizelge 5.9 Suda bekletilmiş Pt-BA yüzeylerine ait nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları .....	66
Çizelge 5.10 Asetonitrilde bekletilmiş Pt-BA yüzeylerine ait nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları.....	69
Çizelge 5.11 Pt-NHBA ve Pt-BA yüzeylerinin kararlılıklarının karşılaştırılması.....	71

## 1. GİRİŞ

XXI. yy'la birlikte malzeme bilimi ve ileri malzeme teknolojisi oldukça önemli bilim dalları haline girmiştir. Bu bilim dalları özellikle mühendislik ve temel bilimler alanında oldukça fazla ilgi görmüş ve benimsenmiştir. Yüzey kimyası ve elektrokimyada da bu kapsamda çeşitli yenilikler yapılmıştır. XX. yy sonlarına kadar mikro-analiz araştırmaları yapılırken yeni yüzyılda nanoteknoloji çalışmaları yapılmaya başlamıştır. Nanoteknolojinin gelişmesinden sonra çeşitli yeni karakterizasyon yöntemleri geliştirilmeyle cihazların duyarlılıkları artırılmış, görüntüleme özellikleri hassaslaştırılmıştır. Molekül kaplanmış yüzeylerin kalınlıkları ve moleküler görüntüleri hassas bir şekilde incelenebilir olmuştur. Yüzeyde yaklaşık 0,1 nm ve daha büyük boyutta bağlanmış moleküler tabakaların karakterizasyonlarının yanı sıra elektrot özellikleri de araştırılmaya başlanmıştır. Modifiye yüzeyler hazırlandıktan sonra çeşitli amaçlar için kullanılabilir. Yeni modifiye elektrotlarla, organik, inorganik ve biyokimsal numuneler oldukça rahat analiz edilebilir hal almıştır. Üstelik analiz alt sınırları ppb'lerle veya nano-konsantrasyonlarla ifade edilebilmektedir.

Modifiye yüzey çalışmalarının artmasıyla birlikte çeşitli modifikasyon teknikleri de geliştirilmeye başlanmıştır. Ancak birçok çalışmada modifiye yüzeylerin karakterizasyon özellikleri çalışıldığı halde bu yüzeylerin kararlılıkları araştırılmamaktadır. Yüzeye bir şekilde bağlanmış (kovalent, adsorpsiyon, kaplama vb.) filmlerin ard arda kaç defa kullanılacağı, hangi potansiyel taramalarına karşı dayanabileceği, ne kadar süre ve hangi ortamlarda saklanabileceği çok önemlidir. Bu durumun büyük eksiklik olduğundan yola çıkarak böyle bir çalışma yapılmasının uygun olacağını düşündük. Bu çalışmamızda, çeşitli araştırmalarda kullanılan ve benzoik asit türevleri olarak hazırlanan yüzeylerin kararlılık çalışmaları yapılmıştır.

## 1.1 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada, platin elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak 4-aminobenzoik asitin elektrokimyasal yükseltgenme ve 4-karboksibenzendiazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilen modifiye elektrotların kararlılıkları araştırılmıştır.

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile 4-aminobenzoik asitin elektrokimyasal yükseltgenme ile elde edilen yüzeye 4-karboksifenilamin filmi (NH-BA), 4-aminobenzoik asitin diazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilen yüzeye 4-karboksifenil filmi (BA) adı verilmiştir.

Modifiye elektrotların kararlılıkları, dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans (EIS) tekniği kullanılarak, hava, sulu ve asetonitirl ortamlarda ve elektrokimyasal potansiyellerdeki kararlılığı belirlenmeye çalışılmıştır.

Dönüşümlü voltametri teknikleriyle filmlerin yüzey kararlılıklarını belirlemek için 0,1 M sülfürik asitte hazırlanan  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probu kullanılırken, elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle (EIS) yüzeylerin kararlılıklarını belirlemek için 0,1 M KCl'de hazırlanan  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks problemleri karışımı kullanılmıştır

Elektrot olarak kullanılacak ve çeşitli elektrokimyasal potansiyel taramalarına yada hava, sulu ve asetonitirl ortamlara maruz kalacak modifiye elektrotun önceden bu durumlara karşı dayanıklılığının belirlenmesi gerekir.

## 1.2 Çalışmanın Önemi

Modifiye elektrotlarla yapılacak olan çalışmalarda kararlılığının önceden bilinmesi gerekir. Bu çalışmada elde edilen Pt-NHBA ve Pt-BA modifiye elektrotların dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile yüzey kararlılıklarını tayin etmek mümkündür.

Elektrokimyasal yöntemler organik ve anorganik bileşiklerin sentezlerinde ve bunların analizlerinde önemli uygulamalara sahiptir. Elektrot geriliminin kontrolü ile farklı serbest enerji değerine sahip elektron kaynağı elde edilebilir. Ayrıca geçen akımın integrasyonu ile elektrot-çözelti ara yüzeyini geçen elektronlar büyük bir duyarlılıkla belirlenebilir. Ancak elektrotların analiz ve sentez amacı ile kullanılabilirliğini azaltan bazı durumlarla karşılaşılabilir. Buna örnek olarak, elektrodun istenmeyen çökme ya da adsorpsiyon olayları ile kirlenmesi ve aşırı gerilim uygulamasını gerektiren düşük elektrokimyasal tepkime hızına sahip tepkimelerin varlığı gösterilebilir. Elektrot yüzeyinin kimyasal yapısının değiştirilmesi ile bu istenmeyen olaylar çoğu kez kontrol edilebilir.

Elektroanalitik kimyacılar 1970 ortalarına kadar C, Au, Hg ve Pt türü elektrotları kullanmışlardır. Ancak kimyasal reaktiflerin elektrot yüzeyine bağlanması ile elektrot yüzeyine tutturulan bu reaktiflerin kimyasal özelliklerini gösterdiği belirlendikten sonra modifiye elektrotlarla ilgili yapılan çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Uygun reaktif seçimi ile elektrokimyasal tepkime hızının kontrolü ve seçimliliği gibi istenilen özelliklerde elde edilebilmiştir ( Murray vd.1987).

Modifiye edilmiş elektrotların kararlılık durumların belirlenmesi yapılacak olan çalışmalara kaynaklık edecektir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

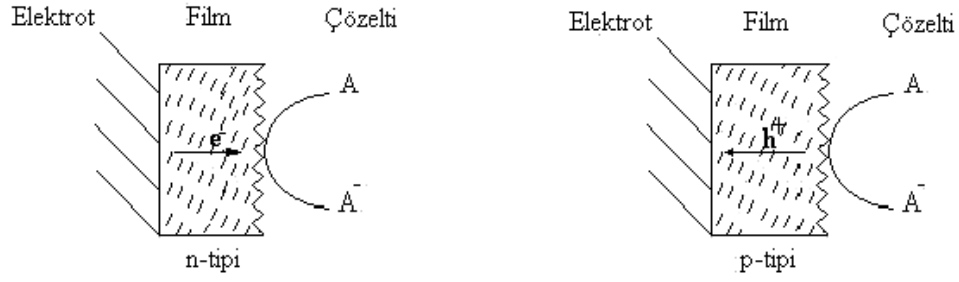
### 2.1 Modifikasyon

Modifiye elektrotlar, genellikle iletken bir substrata organik veya inorganik bileşiklerin bağlanmasıyla hazırlanır. Böylece modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan ve istenilen işlevlere uygun elektrotlar elde edilir. Substrat yüzeyleri çok farklı şekillerde modifiye edilerek hazırlanır. Elektriksel olarak iletken özelliğe sahip malzemeler, elektrokimyasal metotlarla modifiye edilebilir. Karbon, bir metal, bir yarı iletken veya bir iletken polimer, substrat malzeme olarak kullanılabilir.

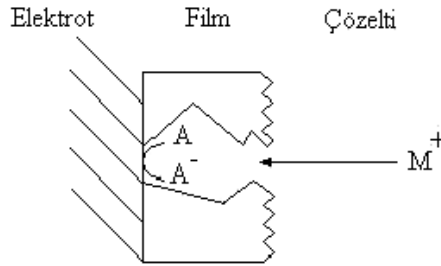
İnce polimerik filmlerle kaplanmış elektrotların hazırlanması ve bu elektrotların elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Polimerik filmin çalışılan ortamda çözünmemesi ve kararlı olması önemlidir. Çözeltideki elektroaktif maddelerin polimer kaplı elektrotlardaki elektrokimyasal davranışının incelenmesi sırasında tepkime hızının düşmesi bazı durumlarda söz konusu olabilir. Kütle aktarımı çoğunlukla polimer yapıdaki ince kanallar yoluyla gerçekleşmektedir. Elektronik yük aktarım mekanizması ise değişik şekillerde yürüyebilir (Novak *et al.* 1980).

Şekil 2.1’de elektrokimyasal tepkimelere polimer kaplamanın etkisi incelenmiş ve elektroaktif türlerin tepkimelerine ait dört farklı mekanizma önerilmiştir (Peerce and Bart 1980).

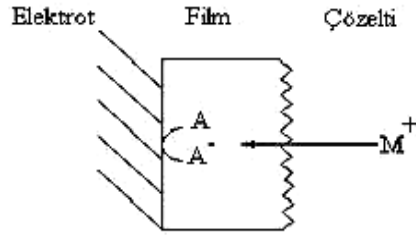
A. Yarıiletkenler



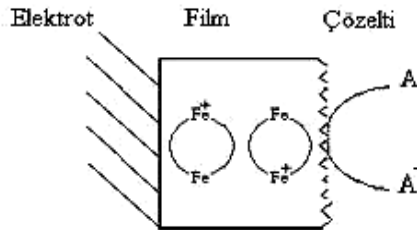
B. İnce kanallardan geçerek difüzyon



C. Film yapısından difüzyon



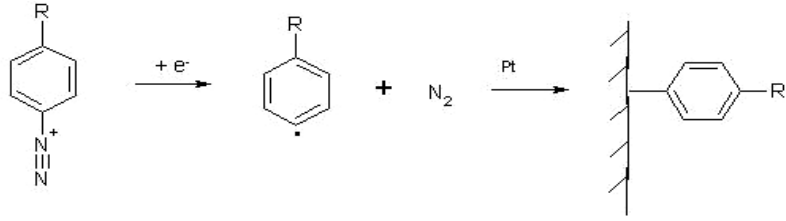
D. Aracının elektron transferi



Şekil 2.1 Film kaplanmış elektrotlarda elektroaktif türlerin olası reaksiyon mekanizmaları için şematik gösterimler (Peerce ve Bard 1980)

A, Elektro aktif türleri;  $M^+$ , karşıt iyon,  $e^-$ , elektronu;  $h^+$ , ince kanalları göstermektedir

Platin elektrotların modifikasyonlarında, bir diazonyum tuzunun indirgenmesiyle çözültide bir aril radikali oluşturulmuş ve bu radikaller platin elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu reaksiyonda diazonyum tuzu indirgendiğinde, aşağıdaki mekanizmadan görülebileceği gibi bir aril radikali ve azot molekülü meydana gelir. Oluşan bu aril radikali, platin elektrot yüzeyindeki grafitik  $\pi$  elektronları ile etkileşerek elektrot yüzeyine kovalent bağlar ile bağlanır.



Diazonyum tuzlarının indirgenmesiyle elde edilen yüzeyler dönüşümlü voltametri, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ve Raman spektroskopisi teknikleriyle karakterize edilebilir.

### 2.1.1 Modifiye elektrotlar

Herhangi bir elektrot meteryalinin istenilen en temel özelliği yükü transfer edebilme yeteneğidir veya en azından yük transferinde sınırlayıcı olmasıdır. Yük transferi çeşitli şekillerde ortaya çıkar. Örneğin metallerde yük transferi iletkenlik bandındaki elektronların taşınması ile, yarı iletkenlerde iletkenlik bandındaki elektronlar veya valens bandındaki pozitif boşlukların taşınması ile gerçekleşir.

Elektroanalitik kimyada elektrot/elektrolit ara yüzeyini geçen elektron sayısı ölçülerek pek çok analitik yöntemin geniş bir uygulanma alanına sahip olduğu bilinmektedir. Ancak elektronların elektron transfer edebilme yeteneği bazı spesifik olaylar sonunda azalmakta ve bu tür elektronların analitik uygulamaları sınırlamaktadır. Elektrokimyada modifiye elektrot yaklaşımı elektrokimyacının elektrot yüzeyini kontrol edebilme arzusundan kaynaklanmıştır. Elektrot yüzeyine bilinçli olarak bazı kimyasal ajanların tutturulması ile elektrot yüzeyinin tutturulan ajanın kimyasal özelliklerine sahip olacağı düşünülmüştür. Böylece elektrokimyasal reaksiyonların

hızlarının ve seçiciliklerinin kontrolü (elektrokataliz) sağlanmış; olumsuz adsorpsiyon engellenmiş ve kimi durumlarda istenen optik özellikler kazandırılmış olabilecektir.

Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri gibi önceden var olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunduğu gibi seçimlilik ya da katalizörlük gibi vasıflar da kazanabilir. Genellikle iletken bir substrata organik veya inorganik bileşiklerin bağlanmasıyla hazırlanır. Böylece modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan ve istenilen işlevlere uygun elektrotlar elde edilir. Substrat yüzeyleri çok farklı şekillerde modifiye edilerek hazırlanır.

Pt ve Au, inert ve kimyasal olarak kararlı oldukları için modifikasyon işlemlerinde çok kullanılırlar. Bir elektrodun mekanik ve kimyasal yönden kararlı olması, kullanım süresi boyunca elektrot yüzey özelliklerinin değişmemesini sağlar.

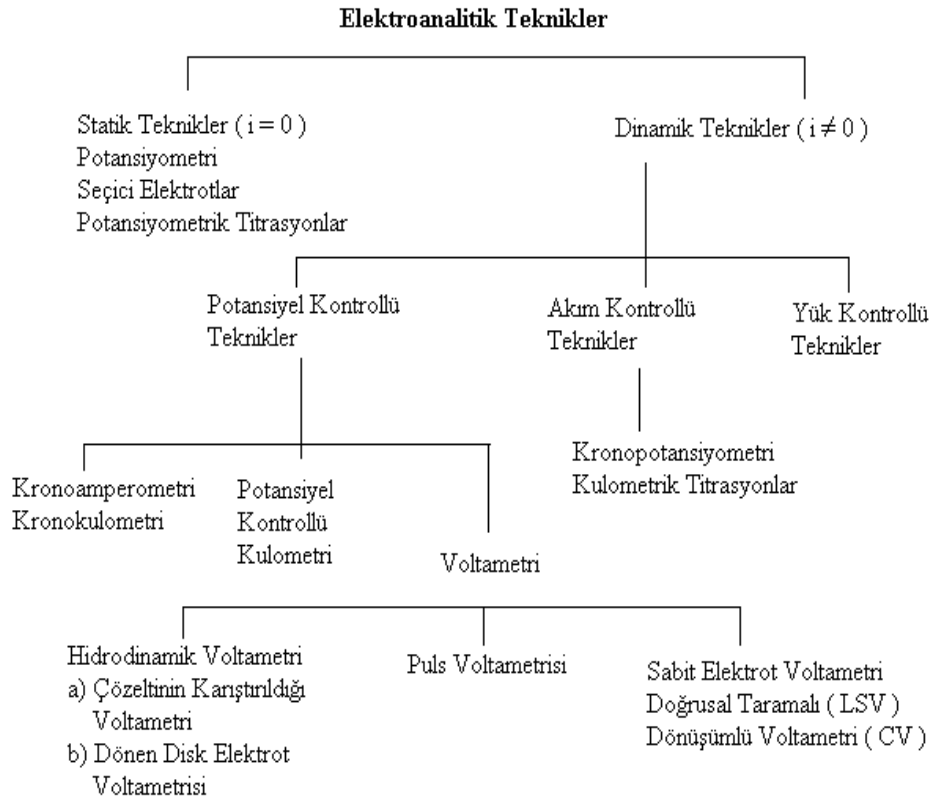
Elektrot yüzeyine modifiye edilecek madde iletken olmalıdır ya da elektrodun iletkenlik özelliklerini yitirmeyeceği derecede ve biçimde kaplanmalıdır. Modifiye edici malzemeler organik veya inorganik olabilir. Organik madde olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık inorganik madde olarak ta ligandlar, kompleksler ya da metal oksitleri kullanılır. Modifiye edici malzemeler korozyondan korunma, moleküler elektronik ve elektroanalitik kimya gibi bir çok alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

## **2.2 Elektroanalitik Teknikler ve Sınıflandırılması**

Elektrokimyasal teknikler, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevabın ölçülmesi temeline dayanır. Daha çok akım olarak ortaya çıkan bu cevap, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Bir elektrokimyasal tekniğin adına bakılarak sistemin verdiği cevabın türü ve elektriksel etki tam olarak anlaşılabilir. Genel olarak bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler de elektrokimyasal tekniğin adını

belirler. Örneğin, voltametrizde potansiyel-akım, kronoamperometrizde zaman-akım ve kronokulometrizde zaman-yük parametreleri bulunmaktadır.

Elektroanalitik metotların çok çeşitli sınıflandırma yolları vardır. En yaygın kabul görmüş olan sınıflandırma metodu Şekil 2.2’de şema halinde verilmiştir. Şemadan görüldüğü gibi elektroanalitik metotlar genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik metotlar çoğunlukla ya potansiyel kontrollü ya da akım kontrollüdür (Bard 2001, Gökmeşe 2004).

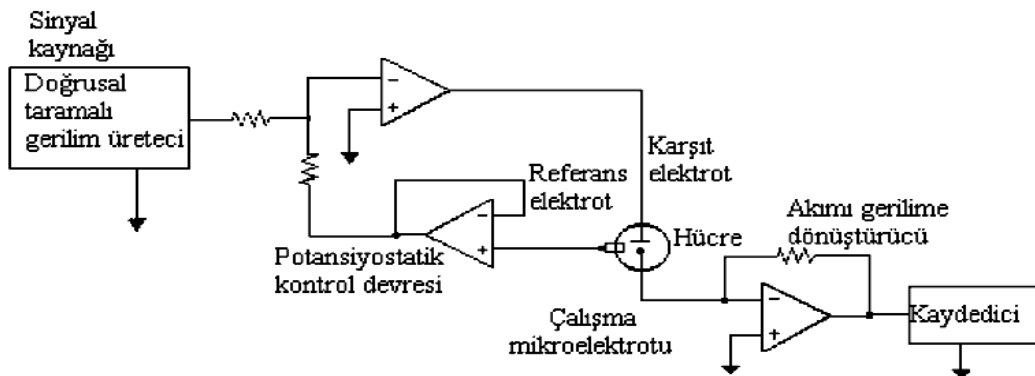


Şekil 2.2 Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması (Gökmeşe 2004)

## 2.2.1 Voltametrik Metotlar

Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır.

Voltametrde, bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı doğrusal bir taramadır. Şekil 2.3’de doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir cihazın bileşenleri şematik olarak görülmektedir (Skoog 1997). Bu hücre, analiti ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını da içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen *mikroelettrot* veya *çalışma elektrodudur*. Çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrot kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, camsı karbon vb. elektrotlardır. Genel olarak, kullanılan çalışma elektrotları polarizasyonu arttırmak için yüzey alanları küçük tutulur. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir *referans elektrottur*. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Üçüncü elektrot ise elektriğin, sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek mikroelettroda aktarılmasını sağlayan *karşıt elektrottur*. Karşıt elektrota genellikle helezon şeklinde bir platin tel veya bir civa havuzudur. Uygulanan potansiyele karşı akım grafiği *voltamogram* adını alır.

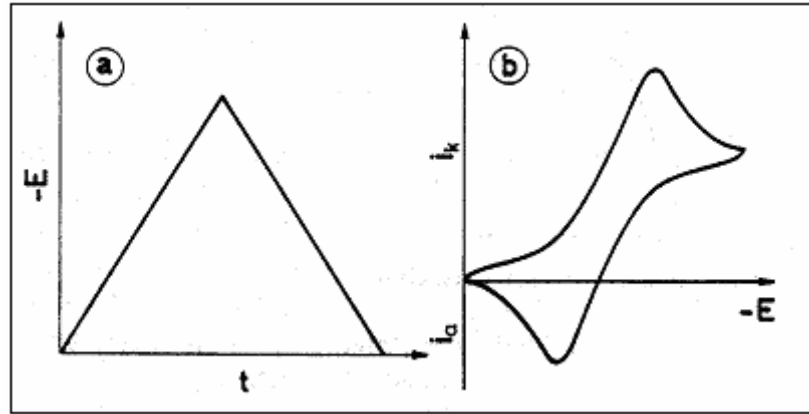


Şekil 2.3 Potansiyostatik üç-elektrotlu doğrusal-taramalı voltametri için bir sistem

Voltametrde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise *anodik akım* adı verilir. Geleneksel olarak, katodik akımlar daima pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretlerle gösterilir. Belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılır. Bu akıma *sınır akımı*,  $i_l$  adı verilir.

### 2.2.2 Dönüşümlü voltametri (CV)

Elektroaktif maddeyi içeren durgun bir çözeltide bir mikroelektroda zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim programı uygulandığında akım gerilim eğrisinin bir pik şeklinde çıktığı görülmüştür. Bu uygulamada gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters yöne çevrilir. İleri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama hızında kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapıldığı gibi (tek döngülü voltametri), birçok kez de uygulanabilir (çok döngülü voltametri). Şekil 2.4 de dönüşümlü voltametrde elektroda uygulanan gerilim programı ile elde edilen tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir.



Şekil 2.4.a. Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan gerilim programı,  
b. Elde edilen akım- gerilim eğrisi

Gerilim taraması sırasında çalışma elektrodunda gerçekleşen elektrot tepkimesinin ürünü gerilim tarama yönü ters çevrildiğinde tekrar elektrot tepkimesine girebilir. İleri yöndeki gerilim taraması sırasında oluşan elektrot tepkimesi tersinir ise, geri yöndeki gerilim taraması sırasında gözlenen pik akımı ileri yöndeki gerilim taraması sırasında gözlenen pik akımına eşit olur.

Dönüşümlü voltametri ileri yöndeki pik akımı için taramalı voltametri uygulanan tüm eşitlikler geçerlidir. Tersinir bir sistem için geri yöndeki pik gerilimi

$$E_p = E_{1/2} + 0,0285/n$$

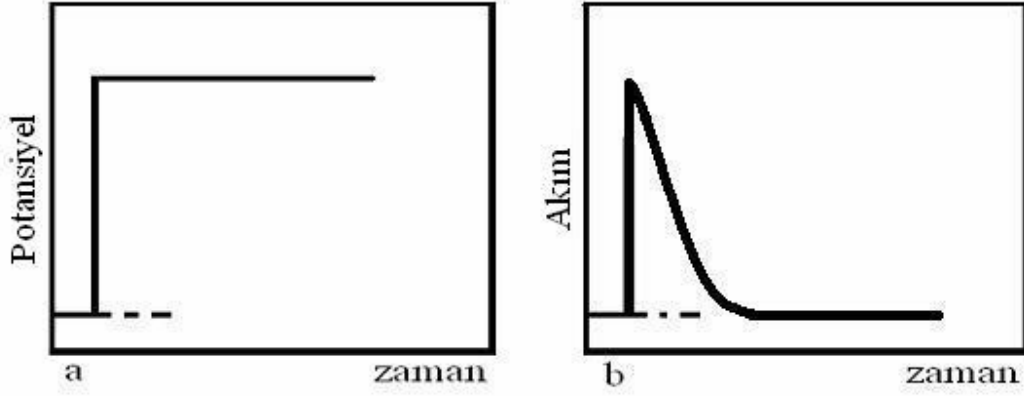
$$E_{pa} - E_{pk} = 0,059/n \text{ volt olmalıdır.}$$

Tam tersinir sistemler için pik gerilimlerinin orta noktası formal gerilim değerine ( $E_0$ ) eşittir. Dönüşümlü voltamogramın incelenmesiyle bir maddenin kaç adımda yükseltgenip indirgendiği, incelenen elektrot tepkimesinin tersinir olup olmadığı, elektrot tepkimesiyle giden yan kimyasal reaksiyon olup olmadığı, elektrot yüzeyine tutunma olup olmadığı anlaşılabilir.

### **2.2.3 Kronoamperometri (CA)**

Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücreden ibarettir. Elektroda sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak elektrodun daldırıldığı çözültide bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Amperometrinin esası oluşan bu akımın ölçülmesine dayanır. Durgun çözültide çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit gerilim değeri uygulanırsa basit elektrot tepkimesi için zamanın karekökü ile azalan bir akım oluşur. Uygulanan sabit bir gerilimde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü bu yöntem kronoamperometri adını alır. Kronoamperometri deneylerinde çalışma elektroduna uygulanan etki, sabit bir gerilim basamağı uyarmasıdır (Şekil 2.5.a). Başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitifdir,  $t=0$  anında çalışma elektrodunun gerilimi elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sıfıra götürecektir.

ölçüde negatif olan bir  $E_{son}$  değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Şekil 2.5.b).



Şekil 2.5.a. Kronoamperometrik uyarı, b. Kronoamperometrik cevap

#### 2.2.4 Kronokulometri (CC)

Kronokulometri de kronoamperometri gibi bir potansiyel basamak tekniğidir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel-zaman grafiği kronoamperometride olduğu gibidir. Deney süresince oluşan akımın zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle ve bu grafiğin elektronik olarak integralinin alınmasıyla toplam yük bulunur. Toplam yük zamana karşı grafiğe geçirilir.

Eğer akım difüzyon kontrollü ise, Cottrell eşitliği ile ifade edilen akım-zaman ilişkisinin integrali alınırsa toplam yük ile zaman arasındaki ilişki için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$|Q| = \frac{2nFD_0^{1/2}C_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$

$Q - t^{1/2}$  grafiğinin eğiminden elektrot reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanabilir.

Akım, difüzyon ve kinetik akımlarının karışımı halinde ise katodik hız sabitinin büyük olduğu durumlarda, yani  $k_f \gg k_b$  olması halinde  $Q-t^{1/2}$  grafiği yüksek  $t$  değerlerinde doğrusal olur.

$$|Q| = \frac{4nFk_f}{\pi} C_0 (t_L^{1/2} t^{1/2} - t_L)$$

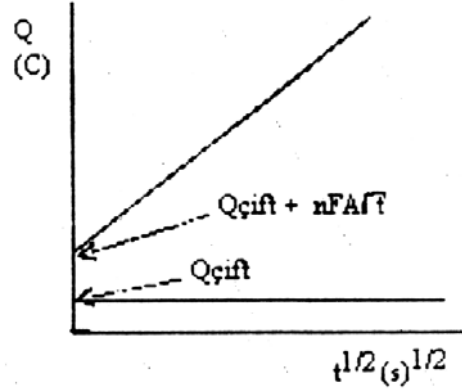
eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten görüleceği gibi  $Q-t^{1/2}$  grafiği doğrusaldır ve doğrunun  $t^{1/2}$  eksenini kestiği nokta  $t_L^{1/2}$  ye eşittir. Buradan elde edilen  $t_L$  değeri doğrunun eğiminde yerine konularak  $k_f$  hesaplanabilir.

$$\text{Eğim} = \frac{4nAFk_f}{\pi} C_0 t_L^{1/2} \text{ dir.}$$

Eğer elektrot yüzeyine elektroaktif madde adsorplanmış ise bu durumda toplam yük eşitliği aşağıdaki şekilde olur.

$$|Q| = \frac{2nFD^{1/2}C_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{\text{çift}} + nFA\Gamma f$$

Bu eşitlikte  $Q_{\text{çift}}$  çift tabakada biriken yük miktarı,  $\Gamma$  ise elektrot yüzeyine adsorbe olmuş maddenin  $\text{mol/cm}^2$  olarak konsantrasyonudur. Bu durum önce ortamda elektroaktif madde yok iken yalnız elektrolitin kronokulometrik  $Q - t^{1/2}$  eğrisi çizilerek çift tabakanın yük miktarı bulunur. Daha sonra elektroaktif maddenin  $Q - t^{1/2}$  eğrisi çizilir. İki eğrinin  $Q$  eksenini  $t = 0$  anında kestiği noktadaki farkından elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine adsorbe olan konsantrasyonu hesaplanır. Bu hesaplama metodu Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Kronokulometri ile elektrot yüzeyine adsorbe olan bir maddenin konsantrasyonunun bulunması

### 2.2.5 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

İmpedans spektroskopisi, elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için etkili bir tekniktir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak, hem hacim araştırmalarında hem de dakikalardan mikrosaniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı ara yüzey işlemlerinde kullanılabilir. Ayrıca impedans metodu denge veya sabit halde küçük boyutta bir dalga sinyali ölçülen elektrokimyasal hücrenin pertürbasyonuna dayanmaktadır. Pertürbasyon uygulanan potansiyel, uygulanan akım veya hidrodinamik elektrotlarda konveksiyon hızı gibi parametrelerin geniş bir aralığı olabilir. Bu tekniğin temel avantajı pertürbasyonlar yeterince küçük olduğu sürece cevabın yaklaşık olarak lineer olmasıdır (Bard and Faulkner 2001).

İmpedans temelde yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır.

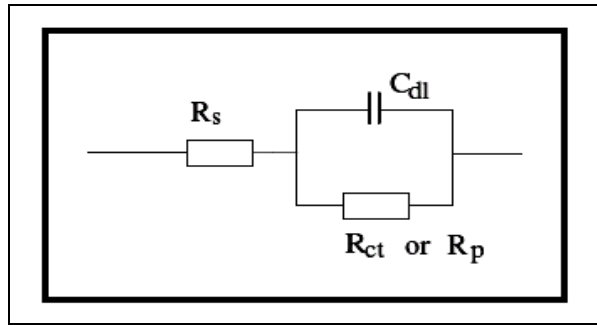
Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. İmpedans ile direnç arasındaki benzerlik; impedans da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değerdir. Dirençten farkı ise; ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlanmamasıdır.

Biyosensörlerde, metal kaplama çalışmalarında,  $pK_a$  tayininde biyolojik sistemlerde, iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde, ince organik film özelliklerinin tespitinde, korozyon çalışmalarında, bataryalarda, yarı iletken elektrotlarda ve yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılmaktadır.

EIS verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği düşünülen bir elektriksel devre ile özdeşleştirilmek suretiyle kontrol edilir. Model devrelerde yaygın olarak bulunan başlıca devre elemanları:

1. Dirençler (Örneğin; hücredeki çözelti direnci)
2. Kapasitörler
3. İndüktörlerdir.

EIS'nin en basit devresi, Randles devresidir (Şekil 2.7). Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü ve bir yük transfer veya polarizasyon kapasitörüne sahiptir.



Şekil 2.7 Randles devresinin şematik gösterimi

Araştırma yaparken, çoğu zaman, yapılan çalışmadaki mekanizmanın nasıl yürüdüğü kesin olarak bilinemez. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, deney verileri, eşdeğer devre modeline uyuyorsa, mekanizmayı ve yüzey özelliklerini bulmamızda çok yararlı olan bir yöntemdir.

EIS, katılarda olduğu gibi çözelti içindeki fiziksel ve kimyasal birçok işlemde de oldukça güçlü bir tekniktir. Elektrokimyasal ölçümlerde, birçok karmaşık işlem

dizisinde bile (elektron transferi, kütle transferi, kimyasal reaksiyon mekanizması gibi) olumlu sonuçlar verir.

EIS, modifiye elektrotların yüzey özellikleri için dönüşümlü voltametri tekniğine göre daha etkili bir yöntemdir. Çünkü bu yöntem, film yoğunluğunu ve elektron transfer kinetiğini dönüşümlü voltametriye göre daha iyi değerlendirir.

Kompleks impedans, bir hücrenin direncinden ve kapasitansından kaynaklanan  $Z_{re}$  ve  $Z_{im}$  bileşenlerini içerir. Modifiye edilmiş yüzeye tampon çözeltilerin pH değerinin etkisi ve daha fazla kinetik bilgi için impedans çalışması oldukça önemlidir.

### **2.3 Voltametriye Kullanılan Çözücüler ve Destek Elektrolitler**

Elektrokimyasal deneylerde deneye başlamadan önce çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesi gerekmektedir. Seçilecek olan çözücünün elektrokimyasal inertlik, elektriksel iletkenlik, çözme gücü, kimyasal inertlik, viskozite, dielektrik sabiti, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu ve kolay saflaştırılabilir olması, özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Elektrokimyasal çalışmalarda en çok kullanılan organik çözücüler dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve asetonitrildir.

DMSO piyasada çok saf bulunan ve herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duymadan kullanılan bir çözücüdür. DMF'nin toksik olma ve istenmeyen reaksiyonlara girme gibi dezavantajları vardır. DMSO ve asetonitril, DMF'den daha uygun çözücülerdir. Asetonitril, çoğu polar organik bileşikleri ve bazı inorganik tuzları çözebilen, 200–2000 nm bölgesinde geçirgen çok güçlü bir çözücüdür. Asetonitrilin dielektrik sabiti, 37,5'dur ve yüksek iletkenliğe izin verir. Asetonitril, DMSO ve DMF gibi alkali metal tuzlarını güçlü bir şekilde çözemez. Ancak, Ag(I) ve Cu(I) iyonları ile kararlı kompleksler oluşturur. İnorganik maddeler için ise su ve alkoller daha uygundur.

Organik çözücüler kullanıldığı zaman destek elektrolit olarak tetrabutylamonyumtetrafloroborat (TBATFB) ve tetrabutylamonyumtetrafloroperklorat (TBATFP) kullanılmaktadır. Elektroaktif maddenin elektroda taşınması difüzyonun yanında iyonik göç ile de sağlanır. Voltametrde iyonik göç istenmeyen bir olaydır ve en aza indirilmesi sağlanır. Elektroaktif maddenin iyonik göçünü engellemek için analiz ortamına eklenen çözeltilere destek elektrolit denir.

### 3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Laforgue ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, polikristalin altın elektrot üzerine 4-X-fenil gruplarının tutturulması ( $X=NO_2$ ,  $COOH$ ,  $N-(C_2H_5)_2$ ) asetonitril ortamında 4-sübstitüe fenil diazonyum tetrafloroborat tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile hazırlanmıştır (Laforgue *et. al.* 2005). Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals ölçümleri, iki basamaklı birikim işlemi sonucunda elde edilmiştir; ilk aşamada, tek tabakaya yakın bir birikim gözlemlenmiştir, ikinci aşamada ise, daha yavaş oluşan çoklu tabakalar oluşmuştur. İkinci aşamadaki birikimin verimi, ilk aşamadakine göre daha düşüktür. Modifiye edilmiş altın elektrodun elektrokimyasal davranışları, elektroaktif redoks probu varlığında araştırılmış, bu sonuçlar elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals verileri ile eşleştirilmiş ve diazonyum tuzlarının reaktiflikleri ve birikim verimleri arasında önemli farklar olduğu gösterilmiştir. Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve X ışınları fotoelektron spektroskopisi yöntemleri ile modifiye edilmiş elektrotlar incelenmesi, çoklu tabakaların oluşumunun mümkün olduğunu göstermiştir. X ışınları fotoelektron spektroskopisi verileri, Au-C ve Au-N=N-C (C, fenil grubunun karbonunu göstermektedir) bağları oluşumunun kesin olmadığını göstermektedir. Bununla beraber, diazonyum tuzlarının elektrokimyasal olarak indirgenmesi ile oluşan aril gruplarının birikimi ile altın yüzeyine iyi tutunan organik bir film oluşmaktadır ve oluşan bu yüzey, asidik ortamda altın oksitlerin oluşumunu engellemektedir. Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals (EQCM) ölçümlerinden önce, altın kaplı kuartz kristalin yüzey alanı, altın oksidin dönüşümlü voltametri ile elde edilen indirgenme pikinin integrasyonu ile hesaplanmıştır. Dönüşümlü voltametri, 10 mV/s tarama hızında, 0,1 M  $H_2SO_4$  ortamında Ag/AgCl referans elektroda karşı 1.35 V ile 1.65 V potansiyel aralığında yapılmıştır. Daha sonra, EQCM deneylerinden kütle değişimi hesaplanmıştır. Faradaik verim ise, EQCM verilerinden, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri deneylerinden elde edilmiştir. Kütle yük grafikleri, kronoamperometri yönteminden ve kütle zaman grafiğinden hesaplanmıştır. Bu eğimler, birim yük başına biriken kütle hesaplanmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada, 3 farklı diazonyum katyonu kullanılmıştır. Bunlar; NPDS (4-nitrofenil diazonyum tuzu), DEADAT (4-dietilanilin diazonyum tuzu)ve CPDS (4-karboksifenil diazonyum tuzu) dir. Dönüşümlü voltametri voltamogramında, ilk döngüde diazonyum tuzunun karakterisitik indirgenme piki gözlenmiştir. İkinci ve üçüncü döngülerde, katodik pikin keskinliğinde belirgin bir düşüş olmuştur. Bu da göstermektedir ki, ilk taramada elektrot yüzeyi diazonyum tuzu ile kapanarak bloke olmuştur.

CPDS maddesi ile yapılan dönüşümlü voltametri deneyinde, diazonyum tuzunun elektroda kaplandığı pik potansiyelinde, EQCM verileri de elektrodun kaplanma miktarını vermektedir. İlk döngüde kütle artışı hızlı olurken, tek tabaka oluştuktan sonra kütle artışı görülmemektedir.

İndirgenme potansiyelleri, süstitüentlerin Hammett sabitleri ile kesin bir korelasyon göstermiştir.

Diazonyum katyonlarının süstitüe gruplarına göre gösterdikleri davranışları farklıdır. NPDS katyonunda, ilk döngüden sonra devam eden bir kütle artışı gözlemlenmiş, bunun yanında DEADAT ve CPDS katyonlarında ise, kütle artışı ilk döngüden sonra NPDS'ye göre oldukça azdır.

Kronoamperometri ve EQCM ölçümlerine göre, CPDS için elde edilen akım zaman ve kütle zaman grafikleri, -0,7 V potansiyelde ölçülmüştür.

Altın elektrodun kaplanmadan önceki, kaplandıktan sonraki, saf su içerisinde 5, 15, 30 ve 60 dakika bekletildikten sonraki dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi grafikleri verilmiştir.

Dönüşümlü voltametri deneylerinde, 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks probu kullanılarak, çıplak altın elektrodun voltamogramında oldukça tersinir ve belirgin pikler görülmüştür. Ancak, elektrodun diazonyum tuzu ile kaplandıktan sonra alınan voltamogramda, hem anodik, hem de katodik pik akımının oldukça düştüğü fark edilmiştir. Bunun sebebi; diazonyum tuzu katyonunun elektrot yüzeyini kapatması ve

elektron transferini tam olarak engellemese bile oldukça azaltmasıdır. Kaplanan elektrodun su içerisinde 5 dakika bekletilmesinden sonra alınan voltamogramda, pik akımının biraz arttığı ancak yine de çıplak altın elektrottaki pik akımına ulaşamadığı bulunmuştur. Bu şekilde, 5, 15, 30 ve 60 dakika su içerisinde bekletilen modifiye elektrodun pik akımında git gide bir artış gözlenmiş ve bunun sebebi, hem tarama yapıldıkça elektrot yüzeyindeki molekülün sıyrılması, hem de suda molekülün ayrışması olarak yorumlanmıştır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisindeki Nyquist eğrisinde, çıplak altın elektrodun düz bir impedans gösterdiği ve altın elektrodun NPDS maddesiyle kaplandıktan sonra oldukça büyük bir yük transfer direncinin olduğu ve zamanla saf su içerisinde bekleyen modifiye elektrodun yük transfer direncinin azaldığı simülasyon işlemi de yapılarak gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, iç impedans grafiklerinden çözelti direncinin 205 Hz olduğu görülmüştür.

Yang ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada, camsı karbon elektrot yüzeyine amin oksidasyonu yöntemi ile kovalent olarak 4-aminobenzoik asit tutturulmuştur (Yang *et al.* 2005).

0,1 M KCl sulu ortamında elektrokimyasal olarak yükseltgenme işlemi sırasında amin katyon radikali tarafından camsı karbon elektroda kovalent olarak tutturulan 4-aminobenzoik asidin oluşturduğu yüzey, X ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

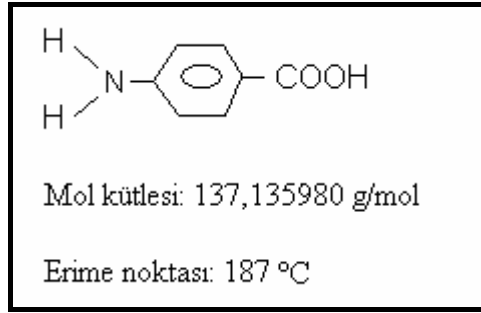
Liu ve arkadaşları (2000), camsı karbon elektrot yüzeyine kovalent modifikasyon ile 4-aminobenzoik asit (4-ABA) kaplamışlardır. Tek tabaka ve çoklu tabaka şeklinde amin oksidasyonu yöntemi kullanılarak 10 mV/s tarama hızında 0 V ilâ 1,2 V potansiyel aralığında camsı karbon elektroda 4 döngü ile kaplanan yüzey, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile incelenmiştir. Modifiye elektrot yüzeyinde değişik elektroaktif redoks problemleri kullanılarak, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri ile farklı pH değerlerinde yüzeyin elektron transferi

araştırılmıştır. 4-ABA ile modifiye edilmiş camı karbon elektrodun kararlı olduğu ve yüksek pH değerlerine sahip çözeltilerde, karboksilik asit grubunun iyonlaşarak yüzeyin negatif yüklendiği ve çoklu tabakaların düzenli ve kararlı bir şekilde oluştuğunu bulmuşlardır (Liu *et al.* 2000).

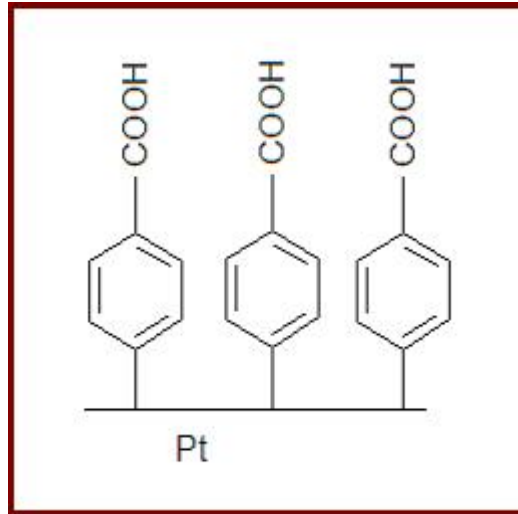
Saby ve çalışma arkadaşları (1997), camı karbon elektrot yüzeyi üzerinde 4-nitrofenil ve 4-karboksifenil gruplarının diazonyum tuzlarını kullanarak elektrokimyasal modifikasyon yapmışlardır. Camı karbon elektrot yüzeyinde 4-karboksifenil veya 4-nitrofenil ince tabakalarının bloklama etkisi değişik elektroaktif problemler varlığında araştırılmıştır. Tabakanın bloklama özelliği öncelikle elektrostatik ve elektrolit/çözücü oranına bağlıdır. 4-karboksifenil tabakanın seçiciliği karboksil grubunun ayrışması kontrol edilerek bulunabilmektedir. Sübstitüe fenil tabakası asetonitril ortamda daha az çözüldüğü için sulu ortama göre daha düzenli ve daha az geçirgendir. Elektrokimyasal impedans ölçümleri camı karbon elektrodun modifikasyon süresi arttığı zaman elektron transferinin azaldığını göstermektedir. Dönüşümlü voltametri ve x-ışınları fotoelektron spektroskopisi ölçümleri 4-nitrofenil veya 4-karboksifenil ile modifiye edilmiş camı karbon elektrodun tamamen kaplandığını göstermiştir (Saby *et al.* 1997).

#### 4. MATERYAL VE YÖNTEM

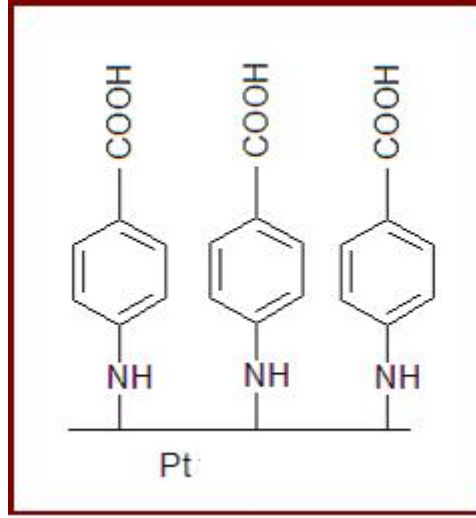
Diazonyum tuzu sentezi ile p-aminobenzoik asidin (Şekil 4.1) tetrafloroborat diazonyum tuzu elde edilmiş ve polikristal Pt elektrot yüzeyine, diazonyum tuzu modifikasyonu (Şekil 4.2) ile elektrokimyasal olarak kovalent bağlı olacak şekilde tek tabaka halinde tutturulmuştur. Elektrokimyasal yükseltgenme (Şekil 4.3) yöntemi ile de p-aminobenzoik asit, platin elektroda tek tabaka halinde tutturulmuştur.



Şekil 4.1 p-Aminobenzoik asit



Şekil 4.2 Karboksibenzendiazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile yüzey modifikasyonu



Şekil 4.3 4-aminobenzoik asitin elektrokimyasal yükseltgenme ile yüzey modifikasyonu

#### 4.1 Kullanılan Kimyasal Madde ve Malzemeler

Deneylerde, p-aminobenzoik asit (Sigma, min. %99), tetrafloroborik asit (Aldrich, %48), sodyum nitrit (Sigma-Aldrich,  $\geq$  %99,0), dietil eter (Fluka,  $\geq$  %99,0), asetonitril (Sigma-Aldrich, %99,9), potasyum klorür (Riedel, %99,9), sodyum hidroksit (Riedel,  $\geq$  %99), asetik asit (Riedel,  $\geq$  %96), tetrabütülamonyumtetrafloroborat (Aldrich, puriss) gibi kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Kullanılan zımpara kağıtları Buehler P2400 ve P4000'dir. Alümina tozu olarak 1,0  $\mu\text{m}$ , 0,3  $\mu\text{m}$  ve 0,05  $\mu\text{m}$  tanecik boyutuna sahip Baikowski marka süspansiyonlar kullanılmıştır. Deneylerde, adsorpsiyonu engellemek ve inert bir ortamda çalışmak için çözelti içerisinde, deney esnasında da çözeltiye oksijen girmesini engellemek ve inert ortamı korumak için çözelti üzerinden % 99,99 saflıkta Ar gazı geçirilmiştir.

## 4.2 Stok Çözeltilerin Hazırlanması

Bu çalışmada, 4-aminobenzoik asitin elektrokimyasal yükseltgenme ve 4-karboksibenzendiazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi yöntemleri ile Pt-NHBA ve Pt-BA modifiye elektrotları için iki farklı stok çözelti hazırlanmıştır.

Diazonyum tuzu modifikasyonu için hazırlanan stok çözelti,  $1 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzunun, 0,1 M TBATFB içeren asetonitrilde çözülmesiyle hazırlanmıştır.

Amin oksidasyonu için hazırlanan stok çözelti ise aynı ortamda  $5 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde p-aminobenzoik asit ile hazırlanmıştır. Bu çözeltinin hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır. Bu su, HUMAN POWER I+ cihazıyla elde edilmiştir. Cihazdan elde edilen suyun direnci 18,3 M $\Omega$ .cm'dir. Bundan sonraki su ifadesiyle bu özellikteki su kastedilmiştir.

## 4.3 Diazonyum Tuzunun Sentezi

Diazonyum tuzu modifikasyonu için önce p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzu sentezlenmiştir. Bu tuzun sentezi aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

1 g p-aminobenzoik asit tartılarak küçük bir (100–150 mL) üç boyunlu balona konur. İçerisine çözeltiyi karıştırmak amacıyla bir magnetik balık atılır. Üzerine 6–15 mL floroborik asit ilave edilir ve magnetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılır. Deney, N<sub>2</sub> ve NO<sub>2</sub> gazı çıkışı sebebiyle çeker ocakta yapılır.

Yükseltgeyici olarak 2,5 g NaNO<sub>2</sub> (1:4) tartılır ve 5–10 mL'lik bir mezüre konur. Sodyum nitriti çözecek kadar (1–2 mL) damıtık su ilave edilir. Mezür soğutulmak üzere bir kovada bulunan buz içerisine daldırılır.

Üç boyunlu balon bir buz banyosuna iyice gömülür. Buzun içerisine sıcaklığın mümkün olduğunca düşük tutulması amacıyla bol miktarda tuz katılır. Sıcaklığın düşük tutulmaya

çalışılmasının sebebi, ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşmesi ve diazonyum tuzunun kararsız yapıda olmasıdır. Üç boyundan birisine sıcaklık kontrolü amacı ile bir termometre yerleştirilerek balon içeriği 0°C'ye kadar soğutulur. Diğer uçlardan biri tıpa ile kapatılmış ve diğer uçtan da soğutulmuş sodyum nitrit çözeltisi bir damlalıkla, damla damla balona ilave edilir. Reaksiyon ekzotermik olduğu için ısınma meydana gelir. Bunun için sodyum nitrit ilavesi yavaş yapılır. Sıcaklık sürekli kontrol edilir ve balon içeriğinin 0°C'yi geçmemesi sağlanır. Sodyum nitritin tamamı yarım saat içerisinde ilave edildikten sonra balon içeriği sürekli karıştırılarak reaksiyonun tamamlanması için 1 saat kadar bekletilir.

Reaksiyonun tamamlanmasından sonra elde edilen ürün, su trompuna bağlanmış bir süzme erleni üzerindeki Buhner hunisine aktarılır. Buhner hunisi içerisine bir süzgeç kâğıdı konur. Su trompu açılarak katı ürünün süzülmesi sağlanır. Süzülen ürün temiz bir behere bir spatula yardımıyla aktarılır ve üzerine katı ürünü çözecek kadar soğuk asetonitril ilave edilir. Fazlasından kaçınılır. Sonra bunun üzerine yavaş yavaş soğuk eter ilave edilerek katı ürünün tekrar çökmesi sağlanır. Ürün temiz bir Buhner hunisi yardımıyla tekrar su trompuna bağlı bir erlene süzülür. 10 dakika kadar süzme işlemine devam edilerek ürün iyice kurutulur. Diazonyum ürünü temiz bir şişeye konarak derin dondurucuda sıfır derecenin altında desikatörde saklanır.

#### **4.4 Platin Elektrodun Parlatılması ve Temizlenmesi**

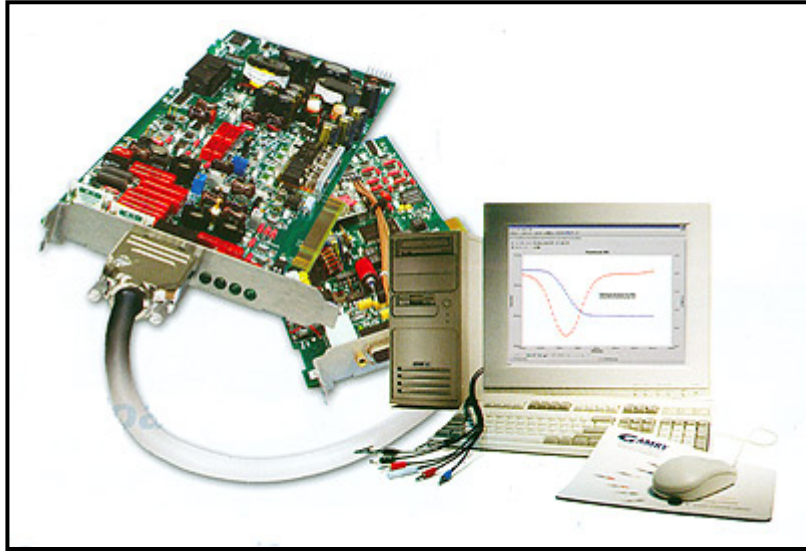
Modifikasyon işlemine başlamadan önce çalışma elektrodunun temizlenmesi ve elektrot yüzeyinin parlatılıp, düzgünleştirilmesi gerekir. Bunun için platin elektrot önce zımpara kâğıtları ile temizlenir. Zımpara kâğıdı olarak önce 2400, sonra 4000'lik Buehler zımpara kâğıtları kullanılır. Sonra elektrot saf su ile yıkanır ve alümina tozları ile işleme tâbi tutulur. Deneylerde 3 farklı boyutta alümina tozu kullanılmıştır. Bunlar, sırasıyla 1,0 µm, 0,3 µm ve 0,05 µm tanecik boyutlarına sahiptir. Her alümina tozu ile temizleme ve parlatma işleminden sonra farklı boyuttaki toz tanecikleri birbirine karışmasın diye elektrot yüzeyi saf su ile yıkanır. En son 0,05 µm tanecik boyutuna sahip alümina tozu kullanıldıktan sonra elektrot önce saf suda 10 dakika sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Daha sonra da asetonitril ve izopropil alkolün 1:1 oranındaki karışımında tekrar sonikasyon işlemine tâbi tutulur. Bu parlatma ve temizleme

işlemleri ile daha önce modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki moleküller yüzeyden uzaklaştırılmış olur. Ayrıca yüzeye adsorbe olmuş organik ve inorganik kirlilikler giderilerek modifikasyon için temiz ve parlak yüzeyler elde edilir. Bunun yanı sıra tek tabaka oluşumuna uygun düzgün yüzeyler elde edilmiş olur.

## 4.5 Kullanılan Cihazlar

### 4.5.1 Referans 300 potantiyostat/galvanostat/ZRA

Kararlılık çalışmaları için kullanılan dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemlerinin tüm deneyleri, Gamry Referans 300 potantiyostat/galvanostat/ZRA (Şekil 4.7) cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.7 Gamry Reference 300 potantiyostat/galvanostat/ZRA

Gamry Referans 300 potantiyostat/galvanostat/ZRA cihazı ile 600 mA'lık akımlar okunabilmektedir. İmpedans ölçümlerinde uygulanan frekans, 1 MHz'e kadar çıkarılabilmektedir. Bu cihazda Gamry Framework, Echem Analyst, PHE200 Physical Electrochemistry System ve EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System gibi yazılımlar kullanılmıştır.

## 4.6 Dönüşümlü Voltametri Deneyleri

### 4.6.1 p-ABA'nın diazonyum tuzunun indirgenmesi ile elde edilen yüzey

p-aminobenzoik asidin tetrafloroborat diazonyum tuzundan 25 mL  $1 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde 0,037 g alınır, 0,1 M TBATFB içeren asetonitril ile 25 mL'ye tamamlanır. Pt elektrot, 200 mV/s tarama hızında 400/-800 mV potansiyel aralığında p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzu ile elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 10 döngü ile kaplanmıştır. Modifikasyon işlemlerinde, referans elektrot olarak  $Ag/Ag^+$  ve yardımcı elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır.

### 4.6.2 p-ABA'nın amin oksidasyonu yöntemi ile elde edilen yüzey

Amin oksidasyonu ile modifikasyon yapılırken, diazonyum tuzu indirgenmesinde olduğu gibi p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzu değil, p-aminobenzoik asidin kendi çözeltisi kullanılır. p-aminobenzoik asitten  $5 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde 100 mL için 0,0686 g alınır, 100 mL'lik bir balon jöje içerisine konur. İyonik şiddetin sabit tutulması için 0,1 M olacak şekilde aynı balon jöjenin içerisine 0,7455 g KCl eklenir ve 100 mL'ye ultra saf su ile tamamlanır. Katı maddeler tamamen çözününceye kadar çözelti bir magnet yardımıyla iyice karıştırılır. Modifikasyon işlemi, hazırlanan bu çözelti ile gerçekleştirilir.

Temizlenen ve modifikasyona hazır hale getirilen platin elektrot, çalışma elektrodu olarak; Pt tel yardımcı elektrot ve  $Ag/AgCl$  elektrot da referans elektrot olmak üzere üçlü elektrot sistemi ile çalışılır. Amin oksidasyonu ile modifikasyon, sulu ortamda 500/1400 mV potansiyel aralığında, diğer modifikasyon işlemlerinde olduğu gibi 200 mV/s tarama hızında ve 10 döngülü dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir.

## 4.7 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Deneyleri

### 4.7.1 Diazonyum tuzunun indirgenmesi ile elde edilen yüzey

P-aminobenzoik asidin tetrafloroborat diazonyum tuzundan 25 mL  $1 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde 0,037 g alınır. 25 mL'ye tetrabütülamonyumtetrafloroborat (TBATFB) ile tamamlanır. Pt elektrot, Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrot eşliğinde, Pt tel yardımcı elektrodu kullanılarak 200 mV/s tarama hızında +500/-800 mV potansiyel aralığında 10 döngü ile p-aminobenzoik asidin diazonyum tuzu ile elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak Gamry 300 cihazında kaplanmıştır.

İmpedans deneylerinde redoks probu olarak 2 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> / K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.3H<sub>2</sub>O kullanılmıştır. DC potansiyelinin 0 mV olduğu ve frekans aralığının 0,2 Hz – 100 kHz olduğu durumlar için elde edilmiştir

### 4.7.2 Amin oksidasyonu ile elde edilen yüzey

p-aminobenzoik asitten  $5 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde 100 mL için 0,0686 g alınır, 100 mL'lik bir balon joje içerisine konur. Ortam 0,1 M KCl sulu ortamı olacağı için 0,7455 g KCl eklenir ve 100 mL'ye ultra saf su ile tamamlanır. Katı maddeler tamamen çözününceye kadar çözelti bir magnet yardımıyla iyice karıştırılır. Modifikasyon işlemi, hazırlanan bu çözelti ile gerçekleştirilir.

Çalışma elektrodu olarak, Pt tel yardımcı elektrot ve Ag/AgCl elektrot da referans elektrot olmak üzere üçlü elektrot sistemi ile çalışılır. Amin oksidasyonu ile modifikasyon, sulu ortamda 500/1400 mV potansiyel aralığında, diğer modifikasyon işlemlerinde olduğu gibi 200 mV/s tarama hızında ve 10 döngülü dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir.

İmpedans deneylerinde redoks probu olarak 2 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> / K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.3H<sub>2</sub>O kullanılmıştır.

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, iki farklı modifikasyon yöntemi kullanılarak, platin elektrot yüzeyinde 4-karboksifenil filmi oluşturulmuştur. Yüzey hazırlama yöntemleri aşağıda verilmiştir.

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak 4-aminobenzoik asitin elektrokimyasal yükseltgenme ile 4-karboksifenilamin-platin yüzeyi Pt-NHBA olarak gösterilmiştir.

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak 4-aminobenzoik asitin diazonyum tuzunun (4-karboksibenzendiazyumtetrafloroborat) elektrokimyasal indirgenmesi ile 4-karboksifenil-platin yüzeyi Pt-BA olarak gösterilmiştir.

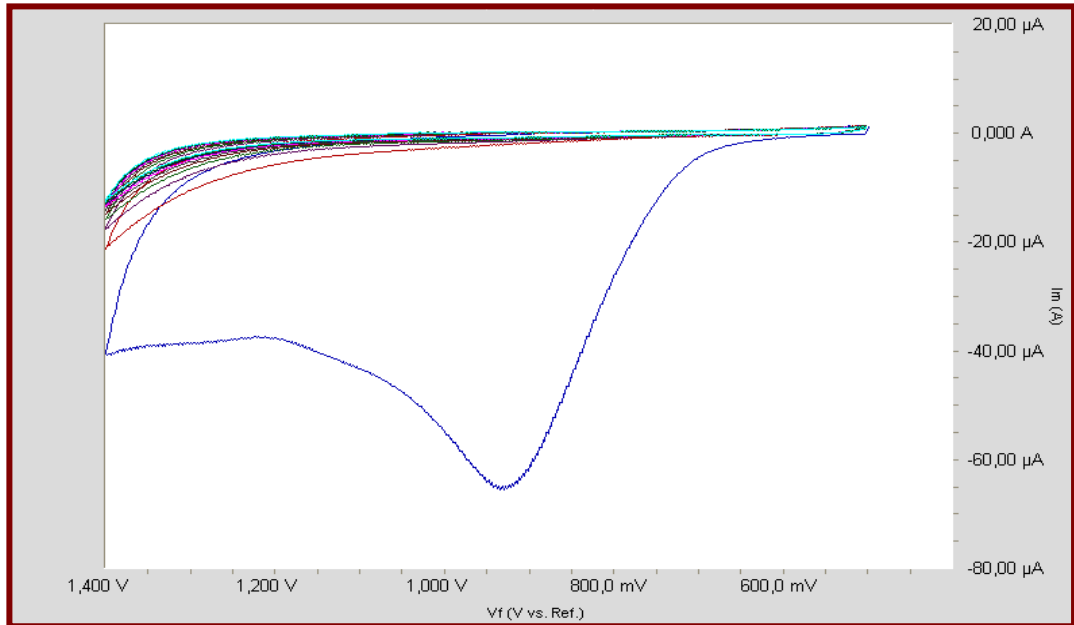
Hazırlanan bu filmlerin çeşitli ortamlardaki ve elektrokimyasal potansiyellerdeki kararlılığı, dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleriyle incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri teknikleriyle filmlerin yüzey kararlılıklarını belirlemek için 0,1 M sülfirik asitte hazırlanan  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probu kullanılırken, elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle (EIS) yüzeylerin kararlılıklarını belirlemek için 0,1 M KCl'de hazırlanan  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probları karışımı kullanılmıştır. EIS tekniği ile prob ortamında elektrik devre modellemesi yapılmak suretiyle çözelti direnci, probun yüzeydeki yük aktarım direnci gibi özellikleri hesaplanmıştır. Bu amaçla önce yalın bir platin yüzeyinde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob karışımının dönüşümlü voltamogramı alınmış ve prob sisteminin denge potansiyeli 0 V olarak bulunmuştur. İmpedans ölçümleri 100000 Hz ile 0,2 Hz frekans aralığında yapılmıştır.

Bu bölümde, sırasıyla;

- Pt-NHBA ve Pt-BA yüzeylerinin hazırlanması,
- Pt-NHBA yüzeyinin kararlılığının çeşitli ortam ve şartlarda dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle (EIS) belirlenmesi
- Pt-BA yüzeyinin kararlılığının çeşitli ortam ve şartlarda dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle (EIS) belirlenmesi çalışmaları ve sonuçları ayrıntılı olarak verilmiştir.

### 5.1 Pt-NHBA ve Pt-BA Yüzeylerinin Hazırlanması

Pt-NHBA filmi, platin elektrot yüzeyinde, 4-aminobenzoik asidin dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elektrokimyasal yükseltgenmesi sağlanarak hazırlanmıştır. Titizlikle temizlenip parlatılan platin elektrot, modifikasyon için hazırlanan  $5 \times 10^{-3}$  M'lık p-aminobenzoik asidin 0,1 M KCl çözeltisinde 500/1400 mV potansiyel aralığında, 200 mV/s tarama hızında ve 10 döngüde dönüşümlü voltametri tekniği ile modifiye edilmiştir. Modifikasyona ait voltamogram Şekil 5.1'de görülmektedir.

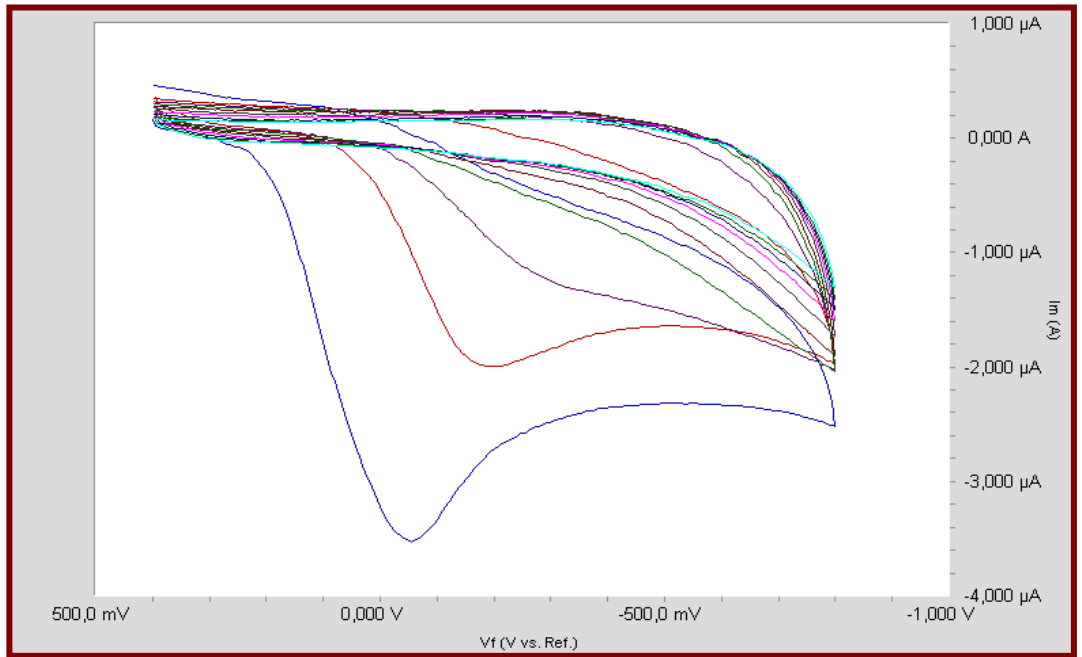


Şekil 5.1  $1 \times 10^{-3}$  M p-aminobenzoik asidin 0,1 M KCl ortamında Pt elektrot yüzeyindeki on döngülü yükseltgenme voltamogramı (TH: 200 mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

Amin oksidasyonu yapılan modifikasyon deneyinde Şekil 5.1’de platin elektrotun ilk döngüde tamamen kaplandığı görülmüştür. Çalışmalara standart getirmek amacıyla ve modifiye yüzeyin düzenli bir yapıya ulaşması için her defasında on döngüde modifikasyon yapılmıştır.

Amin oksidasyonu ile elde ettiğimiz ve yüzeyinde p-aminobenzoik asit moleküllerinin bulunduğu modifiye platin elektrotun (Pt-NHBA) yapısı Şekil 4.3’de görülmektedir. Elektrokimyasal yükseltgenme ile (amin oksidasyonu) p-aminobenzoik asit molekülleri yükseltgenerek para pozisyonundan platin yüzeyine bağlanmıştır.

Pt-BA filmi ise, Pt yüzeyinde benzoik asidin tetrafloroborat diazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile hazırlanmıştır. Şekil 5.2’te  $1 \times 10^{-3}$  M’lık 4-karboksibenzendiazyumtetrafloroboratın platin elektrot yüzeyine 400/-800 mV potansiyel aralığında, 200 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri tekniği ile modifikasyon voltamogramı gösterilmiştir.



Şekil 5.2  $1 \times 10^{-3}$  M’lık 4-karboksibenzendiazyumtetrafloroboratın platin elektrot yüzeyinde on döngülü indirgenme voltamogramı, (TH: 200 mV/s, Ag/Ag<sup>+</sup> elektroda karşı)

Yukarıdaki CV voltamogramında görüldüğü gibi, platin elektrot yüzeyinin büyük bir kısmı ilk döngüde kaplanmış, ikinci ve üçüncü döngülerde yüzeyde bulunan boşlukların da kaplandığı görülmüştür. Modifikasyonun on döngülü olmasının sebebi ise dördüncü döngüden itibaren kaplanmış yüzeyin düzenli bir hal alması ve deneylere standart getirmek içindir.

Diazonyum tuzu indirgenmesi ile elde edilen ve yüzeyinde benzoik asit moleküllerinin bulunduğu modifiye platin elektrot (Pt-BA) aşağıda görülmektedir Şekil 4.2’de görüldüğü gibi diazonyum tuzunun indirgenmesi ile oluşan fenil radikalleri para pozisyonundan platin yüzeyine bağlanmış ve muhtemelen tek tabakalı bir organik yüzey oluşmuştur. Bu tür yüzeylerin tek tabaka yanında çoklu tabakalardan oluştuğu konusunda literatürde araştırmalara rastlanmıştır (Kariuki *et al.* 1999).

## **5.2 Pt-NHBA Yüzeyinin Kararlılığının Belirlenmesi**

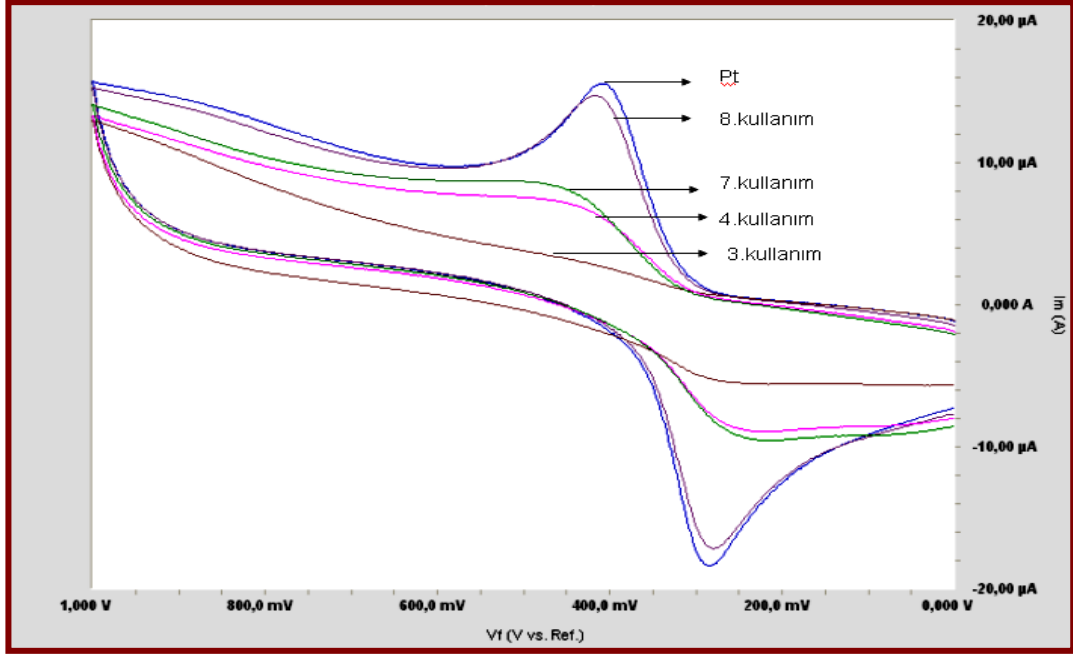
Herhangi bir amaçla hazırlanan ve elektrot olarak kullanılacak yüzeylerin, yüzey kararlılığının tespit edilmesi önemlidir. Çünkü hazırlanan yüzeylerin, kullanım amacına göre ne kadar süre ile kullanılacağı ve nasıl muhafaza edileceğinin bilinmesi gerekir.

$1 \times 10^{-3}$  M p-aminobenzoik asidin 0,1 M KCl ortamında Pt elektrot yüzeyindeki on döngülü yükseltgenme voltamogramı alınarak elde edilen 4-karboksifenilamin-platin (Pt-NHBA) yüzeyinin kararlılık çalışmaları yapılmıştır.

Bu yüzeyin kararlılığı iki şekilde incelenmiştir. Birincisinde yüzeye uygulanan pozitif ve negatif potansiyelin etkisi araştırılmış, ikincisinde ise modifiye yüzeye su, asetonitril ortamın ve havanın etkisi incelenmiştir. Yüzeyin kararlılığı, dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleriyle belirlenmiştir.

Modifiye yüzeyin potansiyel taramalarına ve çeşitli çözeltiler ve hava ortamına karşı kararlılığını belirlemeden önce modifiye yüzeyin bir çalışma esnasında kaç defa kullanılabileceğinin tespit edilmesi gerekir. Modifiye edilen bir yüzeyin kaç kez

kullanılabileceği dopamin redoks prob kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 5.3'deki dopaminin modifiye yüzeydeki ard arda alınmış voltamogramları görülmektedir.



Şekil 5.3  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probunun (0,1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde) Pt-NHBA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları (TH: 200 mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

Şekil 5.3'de aynı modifiye elektrotun üçüncü kullanımdan itibaren platin yüzeyinden sıyrıldığı anlaşılmıştır. Bu modifiye elektrot ile yapılacak çalışmalarda üç defadan daha fazla kullanımının sakıncalı olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak çalışmaların güvenilirliği bakımından her yeni modifiye yüzeyle birer defalık çalışma yapılması daha doğru olacaktır. Bu amaçla bütün kararlılık çalışmaları her defasında yeni hazırlanmış modifiye yüzeylerle yapılmıştır.

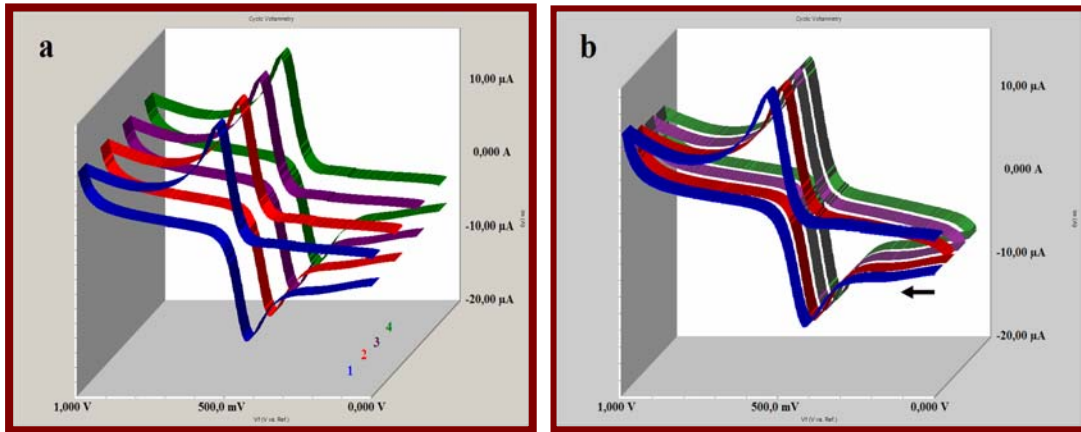
### 5.2.1 Pt-NHBA yüzeyinin elektrokimyasal potansiyel taramalarına karşı kararlılığının belirlenmesi

Elektrot olarak kullanılacak ve dolayısıyla çeşitli elektrokimyasal potansiyel taramalarına maruz kalacak modifiye yüzeylerin önceden, bu potansiyellere karşı dayanıklılığının belirlenmesi gerekir. Negatif ve pozitif yönlü elektrokimyasal

potansiyel taramalarına maruz kalan yüzeyin kararlılığı CV ve EIS teknikleriyle incelenmiştir.

### 5.2.1.1 Pt-NHBA yüzeyinin dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle kullanılarak elektrokimyasal potansiyel taramalarına karşı kararlılığının belirlenmesi

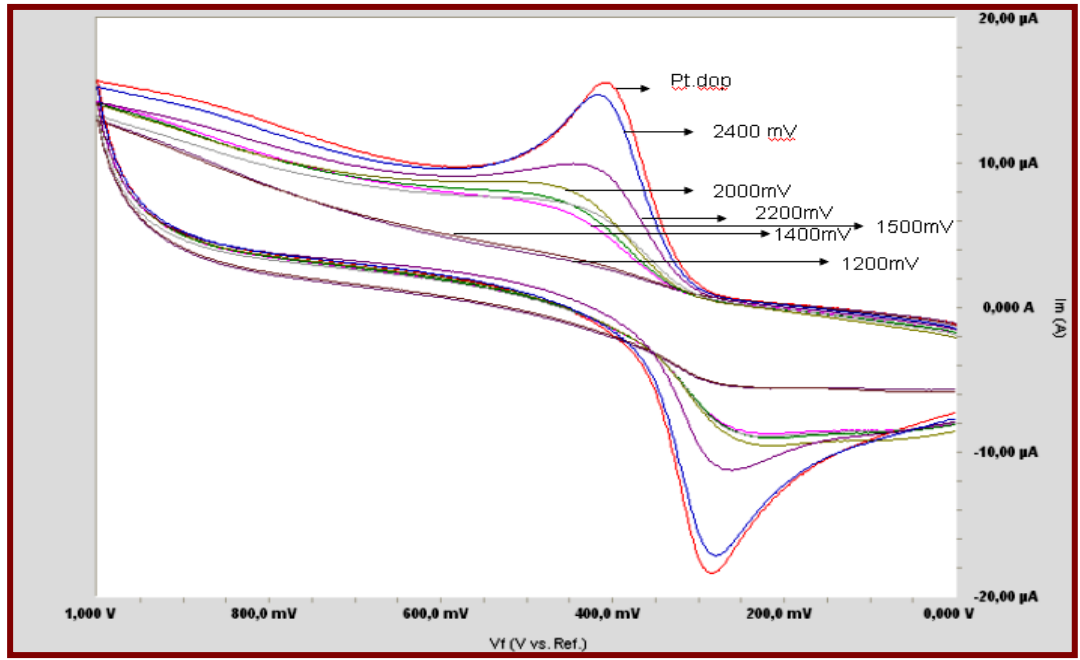
Pt-NHBA yüzeyinin, elektrokimyasal potansiyellere maruz bırakılması suretiyle kararlılığı tespit edilmiştir. Bu amaçla,  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probununun 0,1 M  $H_2SO_4$ 'teki çözeltisinin yalın Pt yüzeyindeki ve Pt-NHBA modifiye yüzeyindeki çalışma aralığı ve adsorpsiyon özelliği incelenmiştir. Dopaminin yalın Pt yüzeyindeki ard arda alınmış voltamogramları Şekil 5.4-a'da ve dört döngülü dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.4-b'de görülmektedir. Dopaminin yalın Pt yüzeyine adsorplanmadığı, ard arda alınmış voltamogramlarda ve çoklu voltamogramlarda ikinci ve sonraki döngülerde pik akımının sabit kalmasından anlaşılmıştır. Ayrıca dopaminin dört döngülü çoklu CV'sinden sonra tekrar CV'si alınarak pik akımında ve potansiyel aralığında bir değişiklik olmadığı görülmüştür.



Şekil 5.4  $1 \times 10^{-3}$  M dopaminin (0,1 M  $H_2SO_4$ 'de) yalın Pt yüzeyindeki (a) ard arda alınmış dönüşümlü voltamogramı , (b) 4 döngülü çoklu voltamogramı (TH: 200 mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

### Dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle Pt-NHBA yüzeyine pozitif taramanın etkisi:

Pt-NHBA modifiye yüzeyi her çalışma için ayrı ayrı hazırlandıktan sonra, modifiye yüzeyler, 0,1 M KCl çözeltisine daldırılmış ve 1000 mV'dan 2400 mV'a kadar pozitif potansiyel taramalarına maruz bırakılmıştır. Şekil 5.5'de bu potansiyel taramalarından sonra dopaminin elektrokimyasal davranışları görülmektedir.



Şekil 5.5  $1 \times 10^{-3}$  M dopaminin (0,1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde) 0,1 M KCl ortamında çeşitli pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları (TH: 200 mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

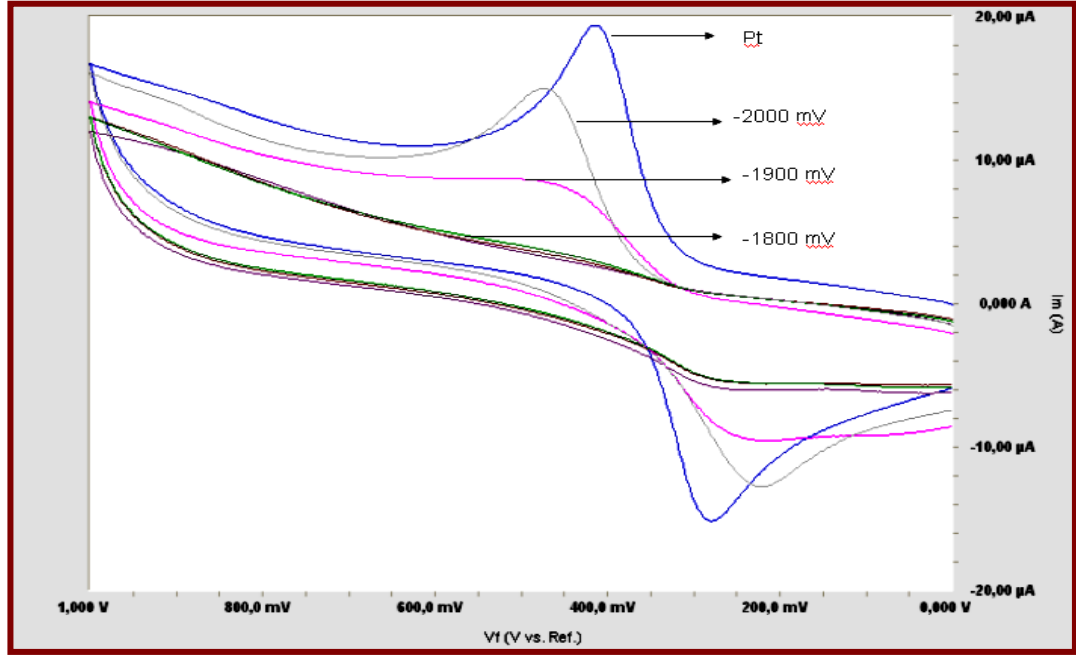
Şekil 5.5'den anlaşıldığına göre, Pt-NHBA yüzeyindeki filmin 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde çeşitli pozitif taramalar sonucu 1400 mV'da kararlıyken daha yüksek potansiyelde yüzeyden sıyrılmaya başladığı anlaşılmıştır. Çünkü yüzeyde varlığını koruyan film tabakası, bu potansiyel taramasına kadar dopaminin elektron aktarımını engellemektedir. Ancak daha yüksek potansiyelerde, dopaminin elektron aktarım hızı artmaya başlamıştır. 2200 mV'luk taramaya kadar, yüzeyde kısmen de olsa dopaminin elektron aktarımında bir engelleme söz konusudur. 2400 mV'luk taramaya maruz kalan yüzeyin ise, dopaminin elektron aktarımını neredeyse yalın Pt yüzeyindeki kadar hızlandırdığı görülmüştür.

Eğer yüzey boşlukları en az seviyede olan bir yüzeyle çalışılmak istenirse, pozitif yönde uygun potansiyel aralığı 1400 mV ile sınırlandırılmalıdır. Ancak daha yüksek potansiyelerde (2200 mV'a kadar) çeşitli yüzey boşlukları oluşmuş yüzeylerle de farklı çalışmalar yapmak mümkündür. Örneğin, bir kısmı Pt-NHBA olan yüzeyde, pozitif taramalarla yalın Pt boşluklar oluşturulduktan sonra bu kısımlarda yeni ve farklı modifikasyonlar yapmak mümkündür.

**Dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle Pt-NHBA yüzeyine negatif taramanın etkisi:**

Pt-NHBA yüzeyinin negatif potansiyel taramalarına karşılık dayanıklılığı, pozitif potansiyel taramasında olduğu gibi, dopamin redoks probu ile kontrol edilmiştir. Her potansiyel çalışması için ayrı ayrı hazırlanan Pt-NHBA modifiye yüzeylere, 0,1 M KCl ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile çeşitli negatif potansiyeller uygulanmış ve bu yüzeylerin kararlılığı dopamin redoks probu ile Şekil 5.6'de karşılaştırılmıştır. Uygulanan potansiyeller 0 ile -2000 mV arasındadır.

Şekil 5.8'den görüldüğü üzere, -1800 mV'luk taramaya maruz kalan yüzeyde her hangi bir bozulma olmadığı, dopaminin elektron aktarımının engellenmesi ile anlaşılmıştır. Ancak -1800 mV'dan daha negatif potansiyeldeki taramalara maruz kalmış yüzeylerde bir bozulma olduğu açıkça görülmektedir



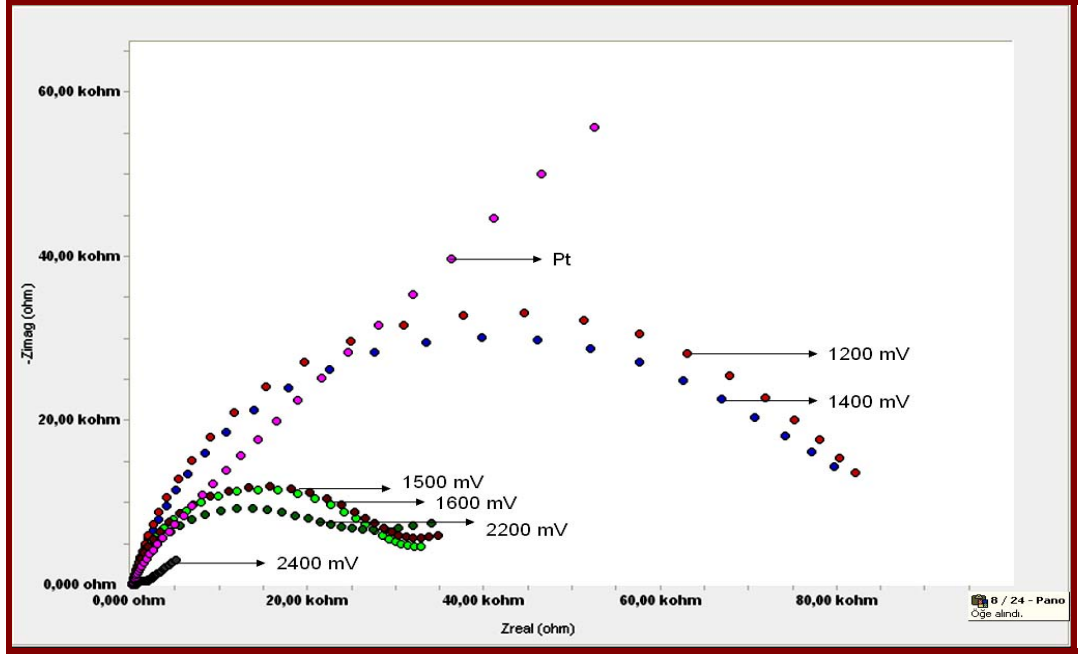
Şekil 5.6  $1 \times 10^{-3}$  M dopaminin (0,1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde) 0,1 M KCl ortamında çeşitli negatif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları (TH: 200 mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

### 5.2.1.2 Pt-NHBA yüzeyinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği kullanılarak elektrokimyasal potansiyel taramalarına karşı kararlılığının belirlenmesi

Pt-NHBA yüzeyi dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak çeşitli pozitif ve negatif potansiyel taramalarına maruz bırakılmış ve yüzeyde bir hasarın oluşup oluşmadığı, CV'den daha hassas bir teknik olan elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle (EIS) de incelenmiştir. EIS tekniğini seçmemizdeki diğer bir amaç ise, düşük genlikli potansiyelle dayanan bu tekniğin uygulanması esnasında yüzeye zarar vermemesidir. Ancak uygulanan teknik, yüzeye hasar vermese de çözücünün yüzeye hasar verme olasılığı unutulmamalıdır. Bu amaçla, yüzeyin çözücülere karşı davranışı aşağıda ayrıca incelenmiştir.

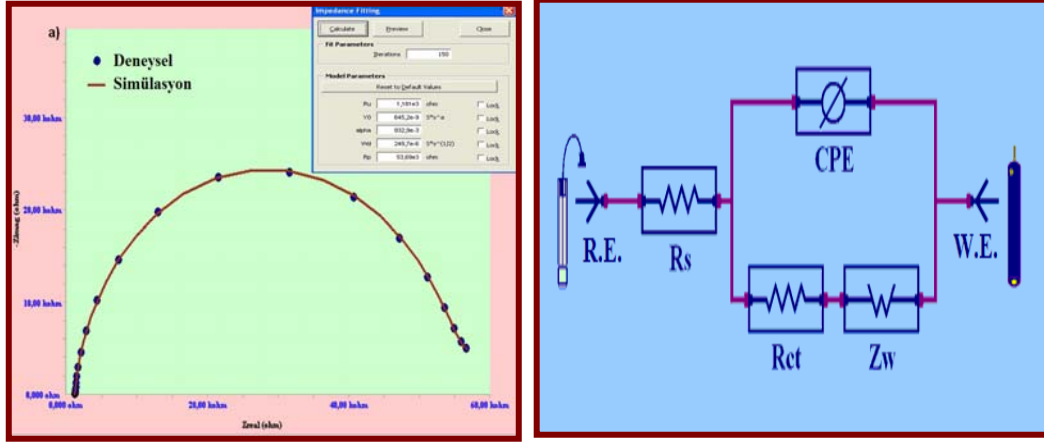
Her tarama için ayrı ayrı hazırlanmış Pt-NHBA yüzeylerine CV tekniğiyle 2400 mV'luk potansiyele kadar pozitif potansiyeller uygulanmış ve bu yüzeylerin kararlılığı  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  probu eşliğinde EIS tekniğiyle incelenmiştir. Her uygulanan potansiyeldeki modifiye yüzeylerin ve yalın Pt yüzeyinin EIS tekniğiyle elde edilen

Nyquist eğrileri Şekil 5.7’de gösterilmiştir. Nyquist eğrileri, deneyden hemen önce  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  probu için CV deneyi ile elde edilen DC potansiyelinin 0 mV olduğu ve frekans aralığının 0,2 Hz – 100 kHz olduğu durumlar için elde edilmiştir.



Şekil 5.7  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probunun, çeşitli pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeyindeki Nyquist grafikleri (0,2 Hz – 100 kHz frekans aralığı, 0 V DC potansiyeli, Ag/AgCl elektroda karşı)

Gamry Echem Analyst ver. 5.10 grafik programı ile Şekil 5.7’de görülen Nyquist eğrileri simüle edilmiş ve her yüzey ve redoks prob sistemi için eşdeğer elektriksel devre elemanları belirlenmiş ve bu devre elemanlarının fiziksel değerleri hesaplanmıştır. Aşağıda Şekil 5.8’de hava ortamına maruz bırakılmış modifiye yüzeyin Nyquist eğrisi, simülasyonu ve eşdeğer elektriksel devre şeması örnek olarak verilmiştir.



Şekil 5.8.a.  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probunun, hava ortamına taramasına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeyindeki Nyquist grafiği ve simülasyonu (0,2 Hz – 100 kHz frekans aralığı, 0 V DC potansiyeli, Ag/AgCl elektroda karşı), b. Modiye yüzey-redoks prob sisteminin eşdeğer elektriksel devre şeması

Şekil 5.8'deki simülasyon sonucu elde edilen eşdeğer elektriksel devrede  $R_s$  ile gösterilen dirence, çözelti direnci;  $R_{ct}$  ile gösterilen dirence, yük aktarım direnci; CPE ile gösterilen kapasitöre sabit faz elemanı ve  $Z_w$  ile gösterilen impedansa ise Warburg impedansı adı verilir.

Şekil 5.7'deki Nyquist eğrisinden anlaşıldığı gibi, eğrinin ideal Randles devresinin vermiş olduğu simetrik ve yarım daire şeklindeki Nyquist eğrisinden biraz farklı olduğu görülmektedir. Bu yarım dairenin elde edilememesinin iki sebebi vardır. Birinci sebep, sabit faz elemanı olarak da adlandırılan ve yüzey özelliğine bağlı çift tabaka kapasitörünün ideal olmadığı CPE devresinden kaynaklanır. İkinci sebep ise bu CPE devresine, düşük frekans bölgesinde bir Warburg impedansının etkisinden kaynaklanır. Kısaca bu eşdeğer elektriksel devre sistemine Warburg etkili CPE devresi adı verilir.

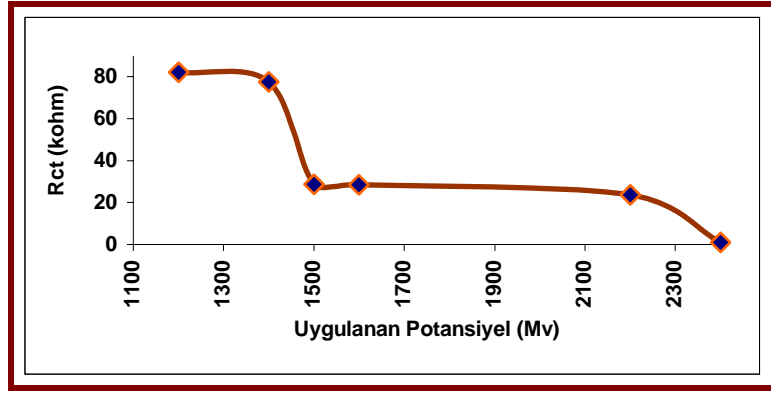
Çizelge 5.1'de çeşitli pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeylerinin EIS tekniği ile elde edilen eşdeğer elektriksel devre elemanlarının fiziksel büyüklükleri verilmiştir.

Çizelge 5.1 Pozitif potansiyel taramasına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeylerinde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probuna ait Nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları

Taranan potansiyel Sınırı (mV)	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (kohm)	$W$ ( $S.s^{1/2}$ )	$Y_0$ ( $S.s^a$ )
1200	226,2	82,2	$444,0 \times 10^{-6}$	$1,499 \times 10^{-6}$
1400	226,2	77,6	$328,1 \times 10^{-6}$	$1,751 \times 10^{-6}$
1500	233,7	28,6	$123,9 \times 10^{-6}$	$1,190 \times 10^{-6}$
1600	228,8	28,4	$174,0 \times 10^{-6}$	$1,385 \times 10^{-6}$
2200	231,9	23,7	$90,78 \times 10^{-6}$	$1,782 \times 10^{-6}$
2400	576,4	2,1	$201,4 \times 10^{-6}$	$3,343 \times 10^{-6}$

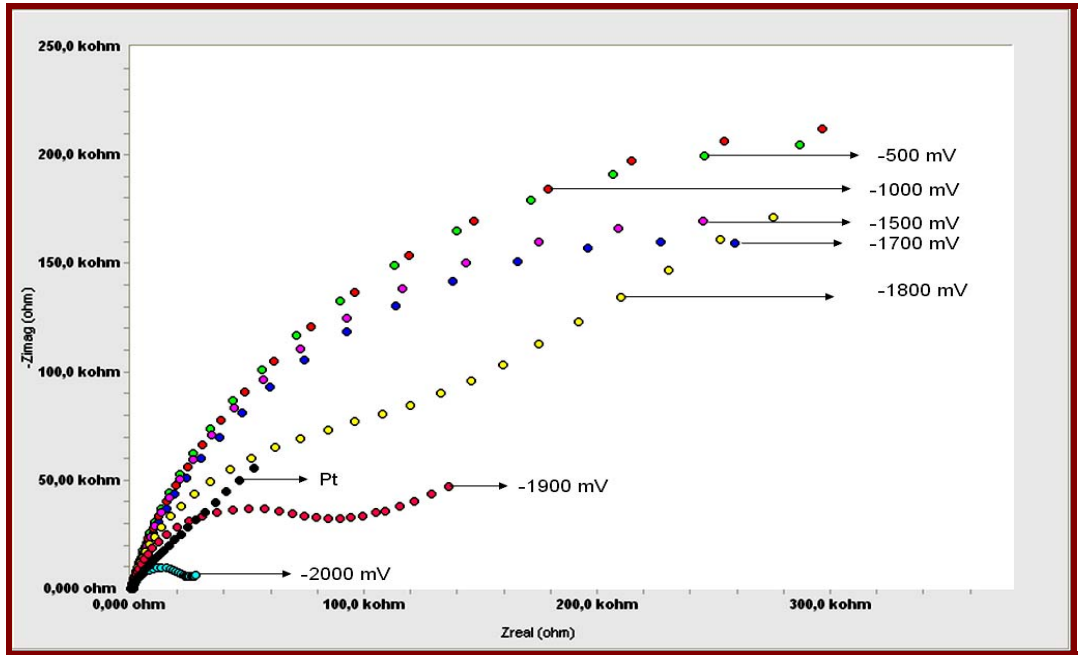
Çizelge 5.1’de görüldüğü gibi, 1400 mV’a kadar pozitif taramaya maruz kalan yüzeylerde redoks prob için yük aktarım direnci ( $R_{ct}$ ) birbirine yakın iken, 1500 mV ve sonrasındaki potansiyellerdeki taramalarda yük aktarım dirençlerinin azaldığı görülmektedir. Bu azalma Şekil 5.9’dan da görülmektedir. Bu durum, 1500 mV ve daha yüksek potansiyel taramalarında filmin bir kısmının, Pt yüzeyinden sıyrıldığına işarettir.

Çeşitli pozitif taramalara maruz kalan Pt-NHBA yüzeylerinde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminin yük aktarım dirençlerinin karşılaştırılması Şekil 5.9’da verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi, 1500 mV ve daha yüksek pozitif potansiyel taramalarına maruz kalan yüzeylerdeki yük aktarım dirençlerinin oldukça azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar, dopamin redoks probu ortamındaki CV deneyleri ile örtüşmektedir.



Şekil 5.9  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminde pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA filmlerinden elde edilen Rct değerleri

Her defasında yeniden hazırlanmış Pt-NHBA yüzeylerine negatif yönde potansiyeller uygulanmış ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminin Nyquist grafikleri Şekil 5.10'de gösterilmiştir.



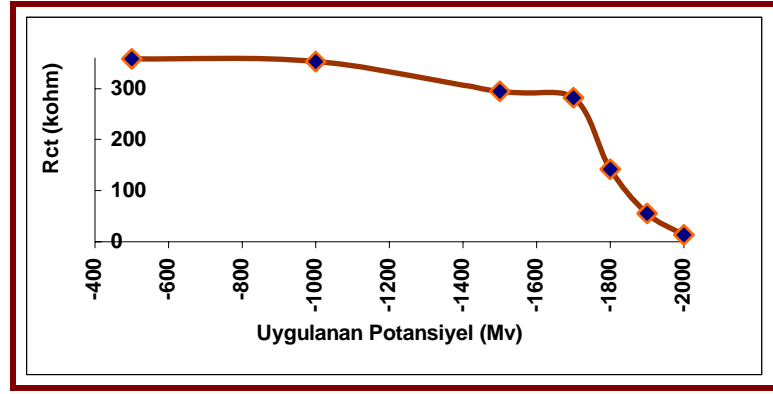
Şekil 5.10  $1 \times 10^{-3} \text{ M } \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probunun, çeşitli negatif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeyindeki Nyquist grafikleri (0,2 Hz – 100 kHz frekans aralığı, 0 V DC potansiyeli, Ag/AgCl elektroda karşı)

Çizelge 5.2’de çeşitli negatif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeylerinin EIS tekniği ile elde edilen eşdeğer elektriksel devre elemanlarının fiziksel büyüklükleri verilmiştir.

Çizelge 5.2 Negatif potansiyel taramasına maruz kalmış Pt-NHBA yüzeylerinde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probuna ait Nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları

Taranan potansiyel Sınırı (mV)	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (kohm)	$W$ ( $S.s^{1/2}$ )	$Y_o$ ( $S.s^a$ )
-500	674,9	358,4	$6,1 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-6}$
-1000	658,8	352,4	$6,021 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$
-1500	521,8	294,0	$4,1 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-6}$
-1700	511,3	281,4	$8,2 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-6}$
-1800	211,3	141,4	$4,3 \times 10^{-6}$	$0,1 \times 10^{-6}$
-1900	643,0	55,8	$129,0 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$
-2000	258,5	13,1	$21,8 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$

Çizelge 5.2’den görüldüğü gibi, -1700 mV’a kadar negatif taramaya maruz kalan yüzeylerde redoks probun yük aktarım direnci ( $R_{ct}$ ) oldukça fazla ve birbirine yakın iken, -1800 mV’a kadar negatif potansiyelde taranan Pt-NHBA yüzeyinde yük aktarım direncinin yarı yarıya azaldığı görülmüştür. Oysa aynı potansiyelde taranmış yüzeyin dopamin redoks probunda CV tekniği ile karakterizasyonunda dopaminin elektron aktarımının yasaklandığı görülmüştür. CV tekniğinde sıyrılmanın -1900 mV’da olduğu gözlenmiştir. Buradan, EIS tekniğinin daha hassas bir teknik olduğu anlaşılmaktadır. EIS tekniğinde -1900 mV’luk taramaya maruz kalan yüzeyde, redoks prob sisteminin elektron aktarım direncinin çok düşmesi, filmin büyük kısmının Pt yüzeyinden sıyrıldığını göstermektedir.



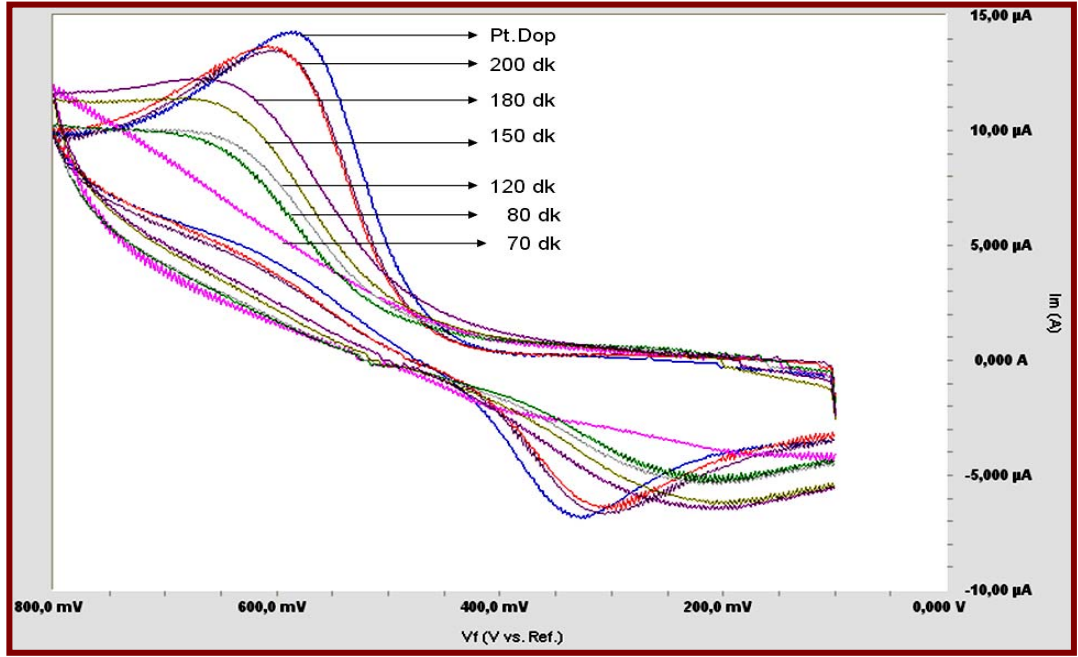
Şekil 5.11  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminde negatif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-NHBA filmlerinden elde edilen  $R_{ct}$  değerleri

## 5.2.2 Pt-NHBA yüzeyinin havaya karşı kararlılığının belirlenmesi

Elektrot olarak kullanılacak bir yüzeyin kullanılabilirlik özelliklerinin (kaç defa kullanılabileceği veya hangi şartlarda muhafaza edilebileceği) belirlenmesi önemlidir. Bu kısımda, platin yüzeyindeki NHBA filminin hava , saf su ve asetonitril ortam koşullarına ne kadar süre dayanabileceği araştırılmıştır.

### 5.2.2.1 Pt-NHBA yüzeyinin dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle kullanılarak havaya karşı kararlılığının belirlenmesi

Her çalışmamızda yeniden elektrokimyasal yükseltgenme tekniği ile elde ettiğimiz Pt-NHBA modifiye yüzeyi, belirli zaman aralıklarında açık havada bırakılmıştır. Her modifiye elektrot, belirli saklanma süresinden sonra dopamin redoks prob ile test edilmiştir. Dopaminin, belirli süre muhafaza edilen modifiye yüzeylerdeki ve yalın platin yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları Şekil 5.12’de gösterilmiştir.

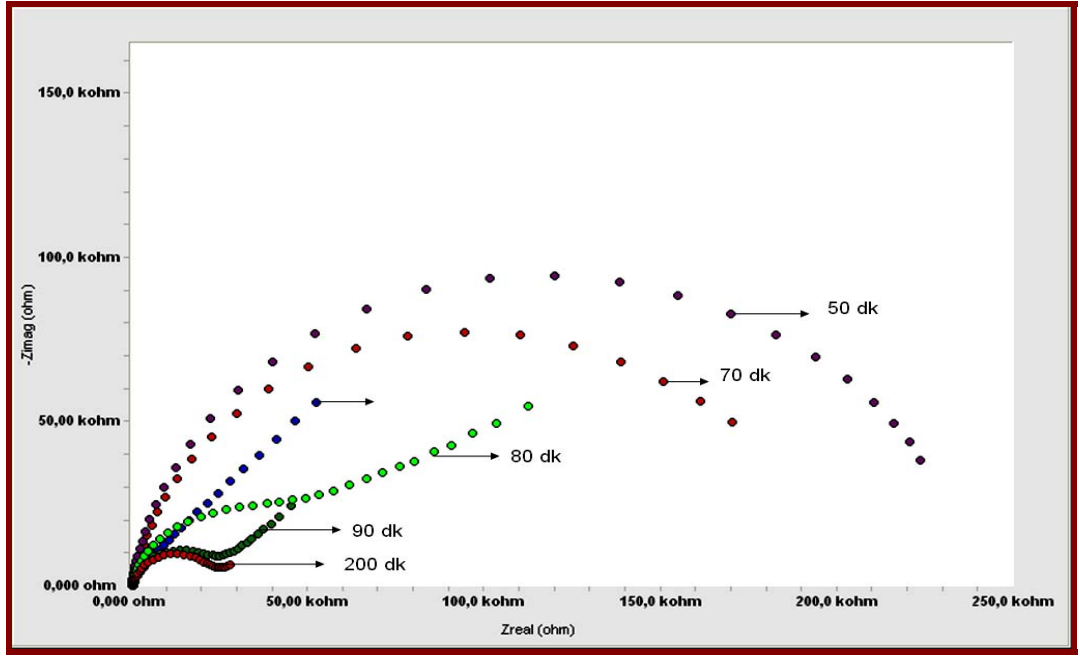


Şekil 5.12  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probunun ( $0,1$  M  $H_2SO_4$  çözeltisinde) havada bekletilen Pt-NHBA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları (TH:  $200$  mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

Şekil 5.12'den anlaşıldığına göre, Platin yüzeyindeki NHBA filminin, hava ortamında  $70$  dakikaya kadar saklandığı şartlarda kararlı olduğu, daha uzun süreli saklanması durumunda yüzeyden sıyrılmaya başladığı anlaşılmıştır. Çünkü  $70$  dk'lık bir saklama koşulunda varlığını koruyan film tabakası, daha uzun süreli saklamalarda dopaminin elektron aktarımını hızlandırmıştır.  $200$  dk'lık saklama sonrası yüzeyde kısmen de olsa dopaminin elektron aktarımında bir engelleme söz konusu olmasına rağmen, elektron aktarım hızının neredeyse Pt yüzeyindeki elektron aktarım hızına yaklaştığı görülmüştür.

### 5.2.2.2 Pt-NHBA yüzeyinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği kullanılarak havaya karşı kararlılığının belirlenmesi

Her defasında yeniden hazırlanan Pt-NHBA yüzeyi, belirli zaman aralıklarıyla hava ortamında saklandıktan sonra elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile incelenmiştir.  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  redoks prob sisteminde, çeşitli sürelerle havada bekletilen modifiye yüzeylerin ve yalın platin yüzeyinin Nyquist grafikleri Şekil 5.13'de gösterilmiştir.



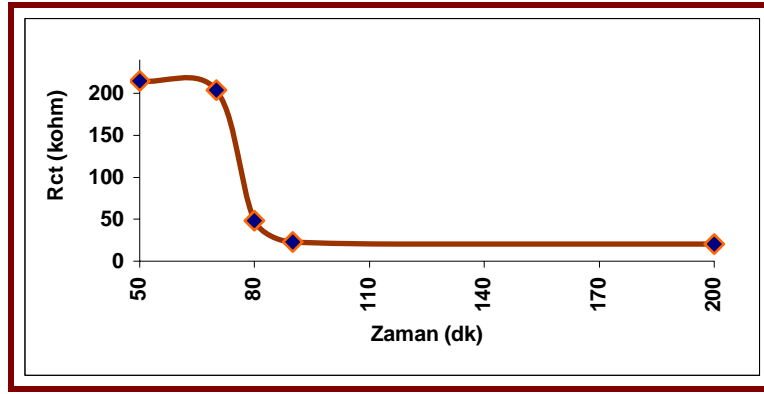
Şekil 5.13  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probunun, havada saklanan Pt-NHBA ve yalın platin yüzeylerindeki Nyquist grafikleri (0,2 Hz – 100 kHz frekans aralığı, 0 V DC potansiyeli, Ag/AgCl elektroda karşı)

Çizelge 5.3’de hava ortamında saklanan Pt-NHBA yüzeylerinin EIS tekniği ile elde edilen eşdeğer elektriksel devre elemanlarının fiziksel büyüklükleri verilmiştir.

Çizelge 5.3 Hava ortamında saklanan Pt-NHBA yüzeylerinde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probuna ait Nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları

Süre (Dakika)	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (kohm)	$W$ ( $S.s^{1/2}$ )	$Y_o$ ( $S.s^a$ )
50	240,3	214,5	$69,4 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-6}$
70	618,6	194,0	$169,3 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$
80	214,7	48,1	$22,6 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-6}$
90	238,5	23,1	$61,8 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$
200	252,5	20,4	$48,8 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-6}$

Çizelge 5.3'den görüldüğü gibi, 70 dk'ya kadar havada saklanan yüzeylerin redoks prob yük aktarım dirençleri (Rct) bir birlerine yakın iken, daha uzun süre havada saklanan Pt-NHBA yüzeylerinde yük aktarım dirençlerinin daha çok azaldığı görülmüştür. Bu durum, Pt yüzeyinden filmin sıyrılmaya başladığının işaretidir. Şekil 5.14'de grafikte,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminin, çeşitli zaman aralıklarında havada bekletilmiş modifiye yüzeylerdeki yük aktarım dirençleri gösterilmiştir.



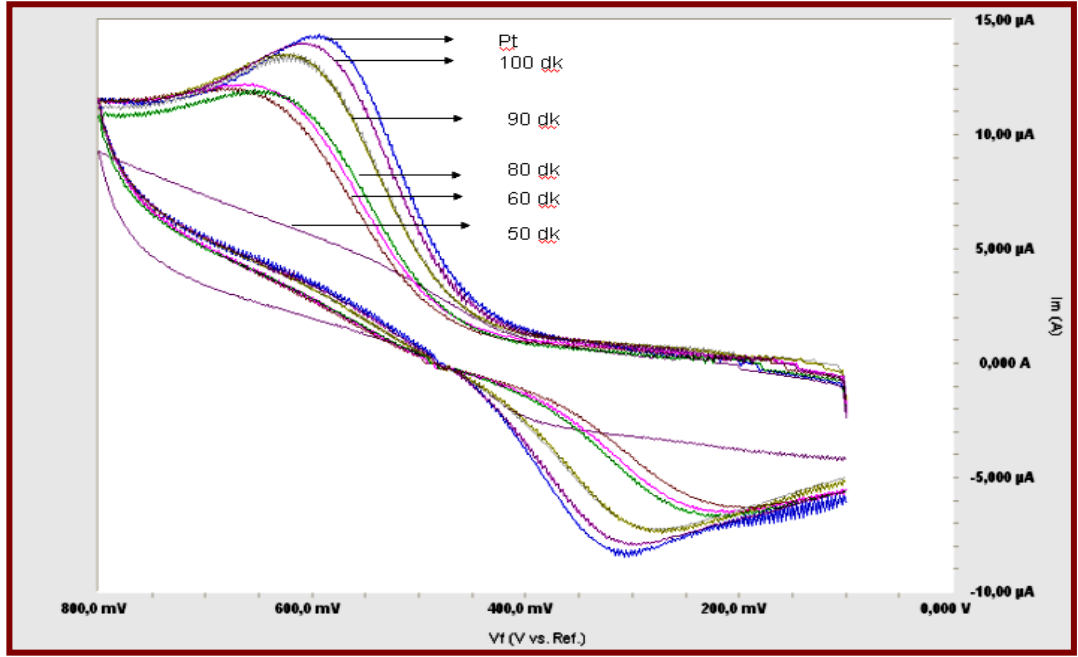
Şekil 5.14  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminde hava ortamında saklanan Pt-NHBA filmlerinden elde edilen Rct değerleri

### 5.2.3 Pt-NHBA yüzeyinin suya karşı kararlılığının belirlenmesi

Hava ortamında saklanan yüzeylerin, aynı şartlarda sulu ortamda saklanmasının bir avantajının olup olmadığını anlamak için böyle bir çalışma yapılmıştır. Sulu ortamda bekletmenin önemli sebeplerinden biri de, bütün bu tez çalışmasında kullanılan redoks problemlerinin sulu ortamda hazırlanmasından ve dolayısıyla da modifiye yüzeylerin sulu ortamla teması esnasında nasıl bir etkileşime gireceğini belirlemektir.

#### 5.2.3.1 Pt-NHBA yüzeyinin dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak suya karşı kararlılığının belirlenmesi

Her defasında yeniden hazırlanan ve belirli zaman aralıklarında suda bekletilen Pt-NHBA modifiye elektrotlar, dopamin redoks prob ile kontrol edilmiş ve Şekil 5.15'de voltamogramlar verilmiştir.

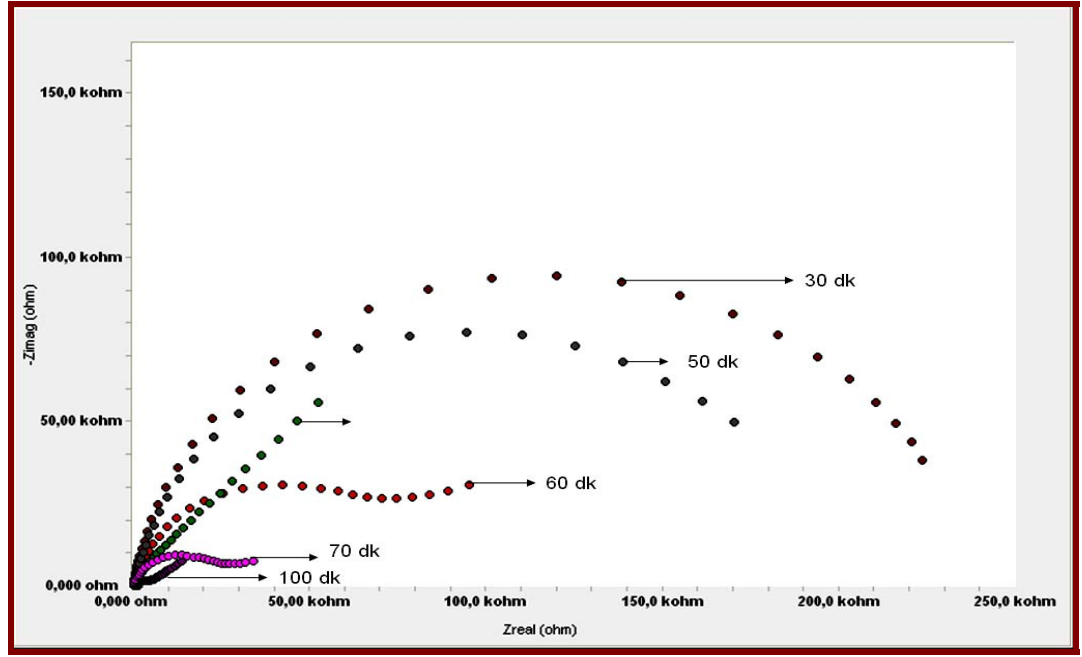


Şekil 5.15  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probunun (0,1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde) suda bekletilen Pt-NHBA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları (TH: 200 mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

Şekil 5.15’de Pt yüzeyindeki filmin, suda 50 dk bekletilmesi sonucu kararlılığını korurken, daha uzun süreli saklamalarda yüzeyden sıyrılmaya başladığı ve dopaminin elektron aktarım hızının arttığı görülmüştür.

### 5.2.3.2 Pt-NHBA yüzeyinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği kullanılarak suya karşı kararlılığının belirlenmesi

Her defasında yeniden hazırlanan ve suda saklanan filmlerin elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  redoks prob sistemindeki Nyquist grafikleri elde edilmiş ve Şekil 5.16’da gösterilmiştir.



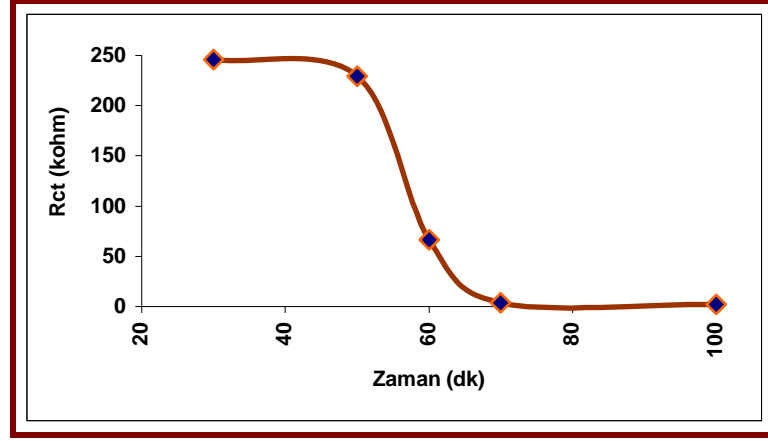
Şekil 5.16  $1 \times 10^{-3} \text{ M Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  redoks probunun, suda saklanan Pt-NHBA yüzeyindeki Nyquist grafikleri (0,2 Hz – 100 kHz frekans aralığı, 0 V DC potansiyeli, Ag/AgCl elektroda karşı)

Çizelge 5.4'te, suda bekletilmiş Pt-NHBA yüzeylerinin  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  redoks prob sistemindeki EIS davranışları sonucu elde edilen eşdeğer elektriksel devre elemanlarının fiziksel büyüklükleri verilmiştir.

Çizelge 5.4 Suda bekletilen Pt-NHBA yüzeylerinde  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  redoks probuna ait Nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları

Süre (Dakika)	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (kohm)	$W$ ( $S.s^{1/2}$ )	$Y_o$ ( $S.s^a$ )
30	1,5	246,0	$37,1 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$
50	1,5	229,2	$36,2 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$
60	1,4	66,3	$25,9 \times 10^{-6}$	$865,0 \times 10^{-9}$
70	1,2	3,8	$79,3 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$
100	1,0	2,3	$74,1 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-6}$

Çizelge 5.4'te, 50. dakikaya kadar suda saklanan yüzeylerde redoks probun yük aktarım direnci ( $R_{ct}$ ) birbirine yakın olduğu ancak 60. dakikadan itibaren yük aktarım dirençlerinin azaldığı görülmüştür (Şekil 5.19). Pt yüzeyinden filmin sıyrılmaya başladığı anlaşılmıştır.



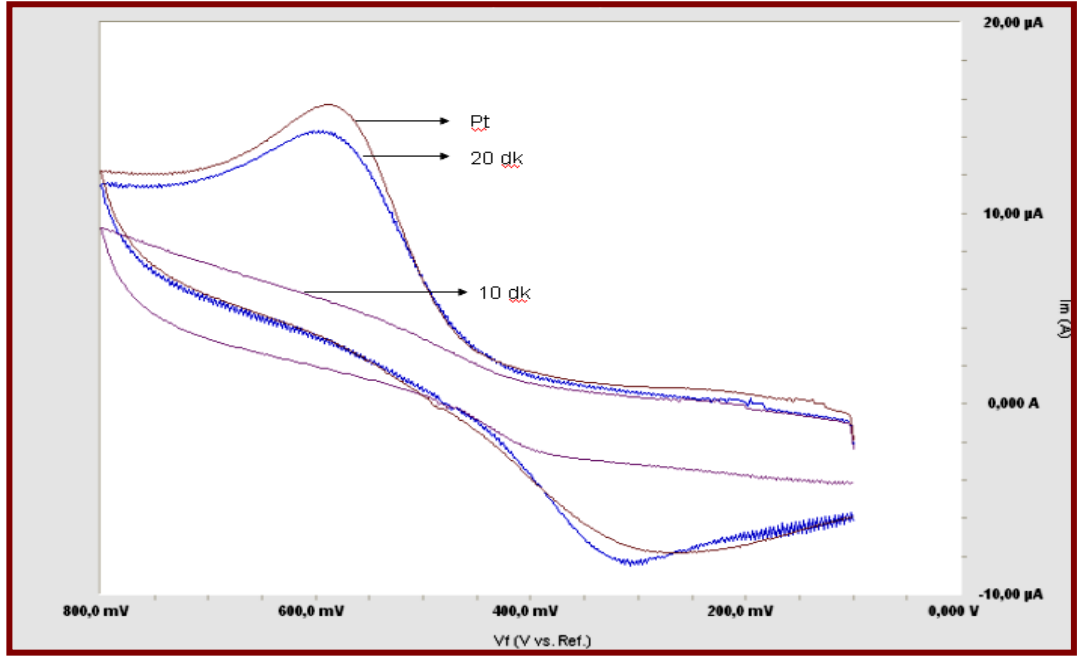
Şekil 5.17  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  redoks prob sisteminde suda saklanan Pt-NHBA filmlerinden elde edilen  $R_{ct}$  değerleri

#### 5.2.4 Pt-NHBA yüzeyinin asetonitril ortamda kararlılığının belirlenmesi

Havada ve sulu ortamda bekletilerek kararlılık özellikleri incelenen Pt-NHBA yüzeylerinin asetonitril ortam dayanıklılık özellikleri asetonitril ortamında bekletilmek suretiyle çalışılmıştır. Yüzey kararlılığının belirlenmesinde, önceki çalışmalarda olduğu gibi CV tekniğiyle kararlılık çalışmalarında dopamin redoks probu ile ve EIS tekniğiyle kararlılık çalışmalarında ise  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  redoks prob sistemi ile çalışılmıştır.

##### 5.2.4.1 Pt-NHBA yüzeyinin dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak susuz ortama karşı kararlılığının belirlenmesi

Her defasında yeniden hazırlanmış Pt-NHBA modifiye elektrotlar, asetonitril çözeltisinde saklanmış ve dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile dopaminin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir (Şekil 5.18).

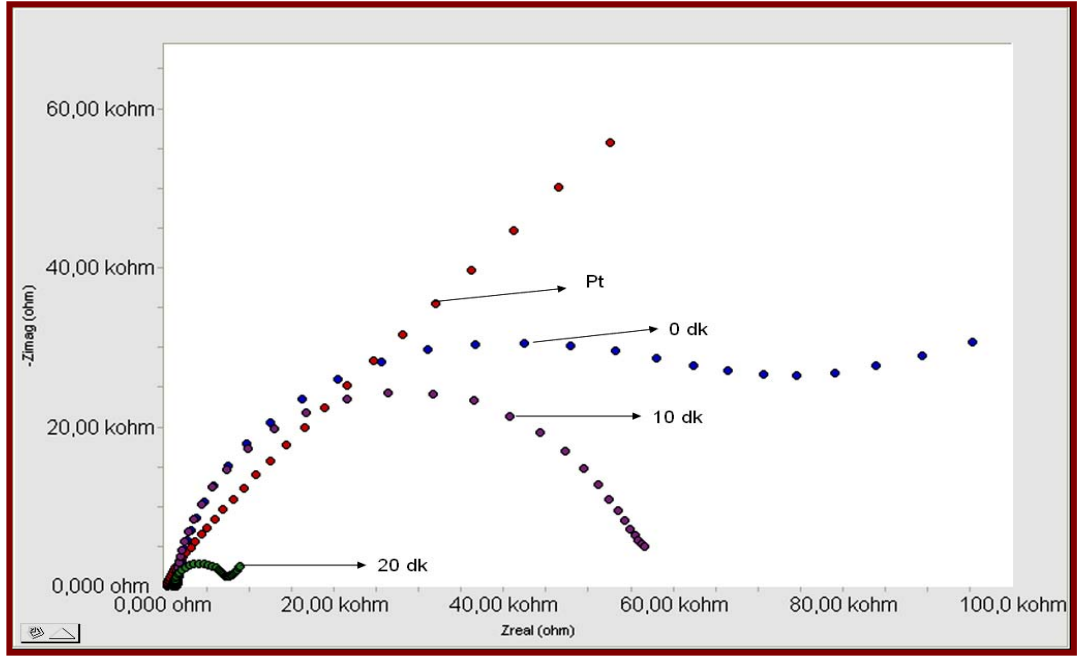


Şekil 5.18  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probunun (0,1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde) asetonitrilde bekletilen Pt-NHBA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları (TH: 200 mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

Şekil 5.18'den görüldüğü gibi 10 dakikaya kadar asetonitril çözeltisinde bekletilen Pt-NHBA yüzeylerinin dopamin redoks probun elektron aktarımını engellediği görülmektedir. Ancak daha uzun süre asetonitrilde bekletilen yüzeylerin, dopaminin elektron aktarımını hızlandırdığı görülmüştür.

#### 5.2.4.2 Pt-NHBA yüzeyinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği kullanılarak asetonitril ortama karşı kararlılığının belirlenmesi

$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  redoks prob sisteminin, her defasında yeniden hazırlanarak belirli zaman aralıklarında asetonitrilde bekletilmiş Pt-NHBA modifiye yüzeylerindeki EIS özellikleri incelenmiştir. Nyquist grafikleri Şekil 5.19'da gösterilmiştir.

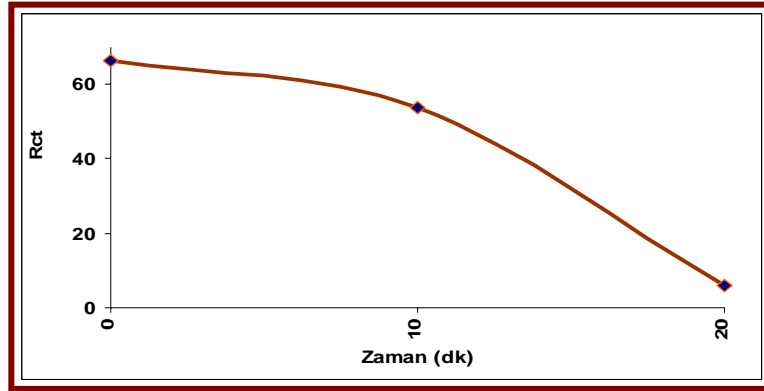


Şekil 5.19  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probunun, asetonitrilde saklanan Pt-NHBA yüzeyindeki Nyquist grafikleri (0,2 Hz – 100 kHz frekans aralığı, 0 V DC potansiyeli, Ag/AgCl elektroda karşı)

Çizelge 5.5'te asetonitril ortamında saklanan Pt-NHBA yüzeylerinin EIS tekniği ile elde edilen eşdeğer elektriksel devre elemanlarının fiziksel büyüklükleri verilmiştir.

Çizelge 5.5 Asetonitrilde ortamında saklanan Pt-NHBA yüzeylerinde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probuna ait Nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları

Süre (Dakika)	$R_s$ (kohm)	$R_{ct}$ (kohm)	$W$ ( $S \cdot s^{1/2}$ )	$Y_o$ ( $S \cdot s^a$ )
0	1,4	66,3	$255,8 \times 10^{-6}$	$865,2 \times 10^{-9}$
10	1,2	53,7	$249,7 \times 10^{-6}$	$645,2 \times 10^{-9}$
20	1,0	5,9	$271,5 \times 10^{-6}$	$940,2 \times 10^{-9}$



Şekil 5.20  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminde asetonitrilde saklanan Pt-NHBA filmlerinden elde edilen  $R_{ct}$  değerleri

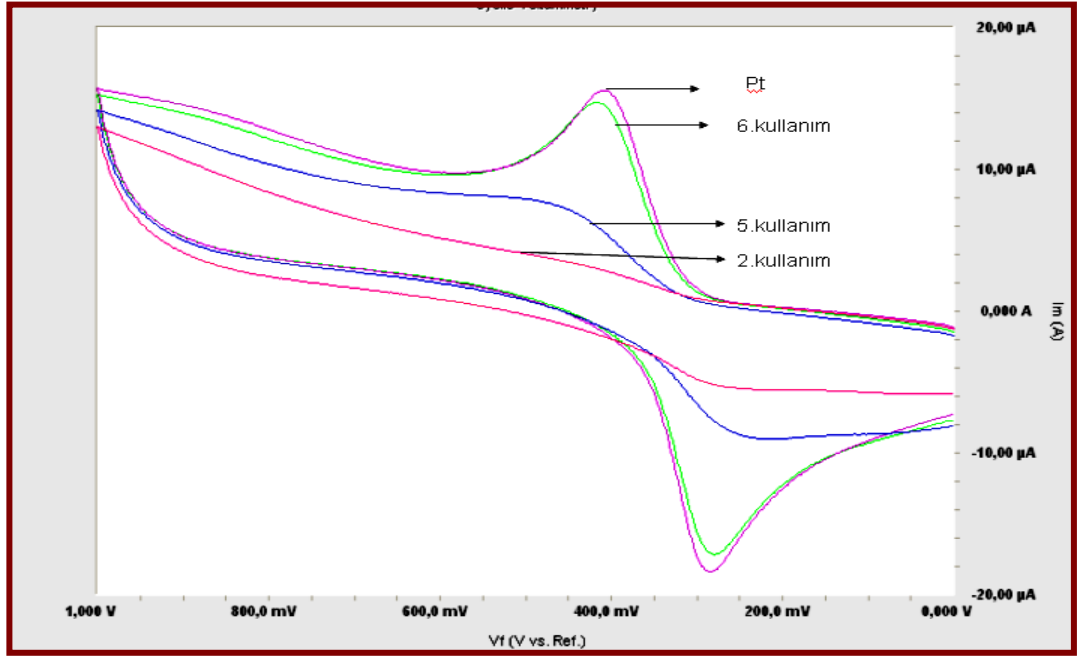
Çizelge 5.5'ten ve Şekil 5.20'den görüldüğü gibi,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminin, 10 dakikaya kadar asetonitrilde bekletilen Pt-NHBA yüzeylerindeki yük aktarım direnci oldukça fazla iken daha uzun süre asetonitrilde saklanan modifiye yüzeylerdeki yük aktarım direncinin oldukça düştüğü görülmüştür.

Sonuç olarak, Pt-NHBA yüzeylerinin pozitif ve negatif potansiyel çalışma aralıkları belirlenmiştir ve bu aralık yaklaşık 1400/-1700 mV civarında bulunmuştur. Bu modifiye yüzeylerin, havada ve sulu ortamlardaki saklama süreleri birbirine yakın ve yaklaşık olarak hava için 70 dakika ve su için 50 dakikadır. Ancak asetonitril ortamın çok iyi bir saklama ortamı olduğu söylenemez. Bu yüzeylerin asetonitril ortamlardaki kararlılığı ancak 10. dakikaya kadar devam etmektedir.

### 5.3 Pt-BA Yüzeyinin Kararlılığının Belirlenmesi

$1 \times 10^{-3}$  M'lık benzoik asidin tetrafloroborat diazonyum tuzunun platin elektrot yüzeyinde on döngülü indirgenme voltamogramı alınarak (Şekil 5.21) hazırlanan Pt-BA yüzeyinin kararlılık çalışmaları aşağıda verilmiştir.

Pt-BA modifiye yüzeyinde de kaç defa kullanılabileceği tespit edilmiş ve Şekil 5.21'deki dopamin voltamogramı ile gösterilmiştir.



Şekil 5.21  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probunun ( $0,1$  M  $H_2SO_4$  çözeltisinde) Pt-BA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları (TH:  $200$  mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

Şekil 5.21’de aynı modifiye filmin ikinci kullanımdan itibaren platin yüzeyinden sıyrıldığı anlaşılmıştır. Bu modifiye elektrot ile yapılacak çalışmalarda iki defadan daha fazla kullanımının sakıncalı olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak çalışmaların güvenilirliği bakımından Pt-NHBA yüzeyindeki gibi, her yeni modifiye yüzeyle birer defalık çalışma yapılması daha doğru olacaktır. Bu amaçla bütün kararlılık çalışmaları her defasında yeni hazırlanmış modifiye yüzeylerle yapılmıştır

### 5.3.1 Pt-BA yüzeyinin elektrokimyasal potansiyel taramalarına karşı kararlılığının belirlenmesi

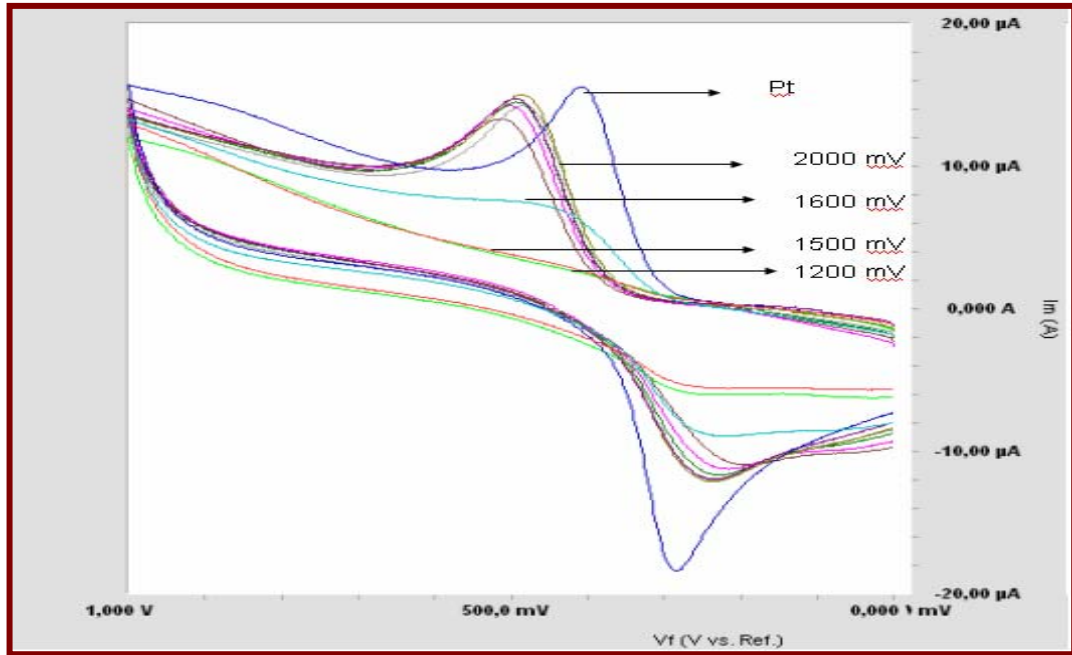
Pt-BA modifiye yüzeyinin negatif ve pozitif yönlü elektrokimyasal potansiyel taramalara karşı kararlılığı CV ve EIS teknikleri kullanılarak aşağıda detaylı olarak çalışılmıştır.

### 5.3.1.1 Pt-BA yüzeyinin dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak elektrokimyasal potansiyel taramalarına karşı kararlılığının belirlenmesi

Pt-BA yüzeyinin, elektroanalitik kimyasal çalışmalarda kullanılabilmesi için, hangi potansiyel aralığında kararlı olacağını bilmek gerekir. Önce,  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probununun 0,1 M  $H_2SO_4$ 'teki çözeltisinin Pt-BA modifiye yüzeyindeki çalışma aralığı belirlenmiştir. Sonra çeşitli pozitif ve negatif taramalara maruz bırakılan yüzeyler, dopamin redoks probu ile kontrol edilmiştir.

#### Pt-BA yüzeyine pozitif taramanın etkisi:

Pt-BA modifiye yüzeyi her pozitif tarama için ayrı ayrı hazırlandıktan sonra, modifiye yüzeyler, 0,1 M KCl çözeltisine daldırılmış ve 1000 mV'dan 2000 mV'a kadar pozitif potansiyel taramalarına maruz bırakılmıştır. Şekil 5.22'de bu potansiyel taramalarından sonra modifiye yüzeylerde dopaminin elektrokimyasal davranışları görülmektedir.

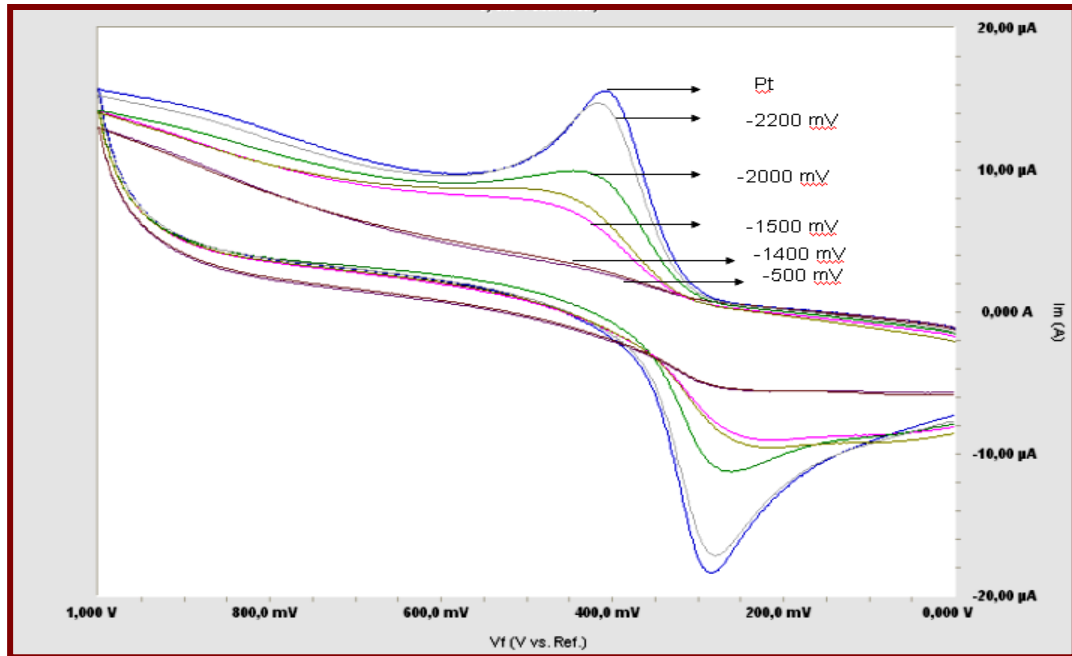


Şekil 5.22  $1 \times 10^{-3}$  M dopaminin (0,1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde) 0,1 M KCl ortamında çeşitli pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları (TH: 200 mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

Şekil 5.22'den görüldüğüne göre, Pt yüzeyindeki filmin 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde 1500 mV'a kadar maruz kaldığı pozitif taramalara karşı kararlıyken daha yüksek potansiyelerde platin yüzeyinden sıyrılmaya başladığı anlaşılmıştır. Yüzeyde varlığını koruyan film tabakası, 1500 mV'a kadarki pozitif taramalarda dopaminin elektron aktarımını engellemektedir. Ancak daha yüksek potansiyelerde, dopaminin elektron aktarım hızı artmaya başlamıştır. 1600 mV'luk taramada, yüzeyde kısmen de olsa dopaminin elektron aktarımında bir engelleme söz konusudur. 1600 mV'luk taramadan daha büyük potansiyelerde yüzeyin, dopaminin elektron aktarımını yalnız Pt yüzeyindeki kadar hızlandırdığı görülmüştür.

### Pt-BA yüzeyine negatif taramanın etkisi:

Her negatif tarama için yeniden hazırlanan Pt-BA modifiye yüzeyleri 0,1 M KCl çözeltisine daldırılmış ve 0 mV'tan -2200 mV'a kadar potansiyel taramalarına maruz bırakılmıştır. Şekil 5.23'te bu potansiyel taramalarından sonra dopaminin kendi potansiyel bölgesindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.



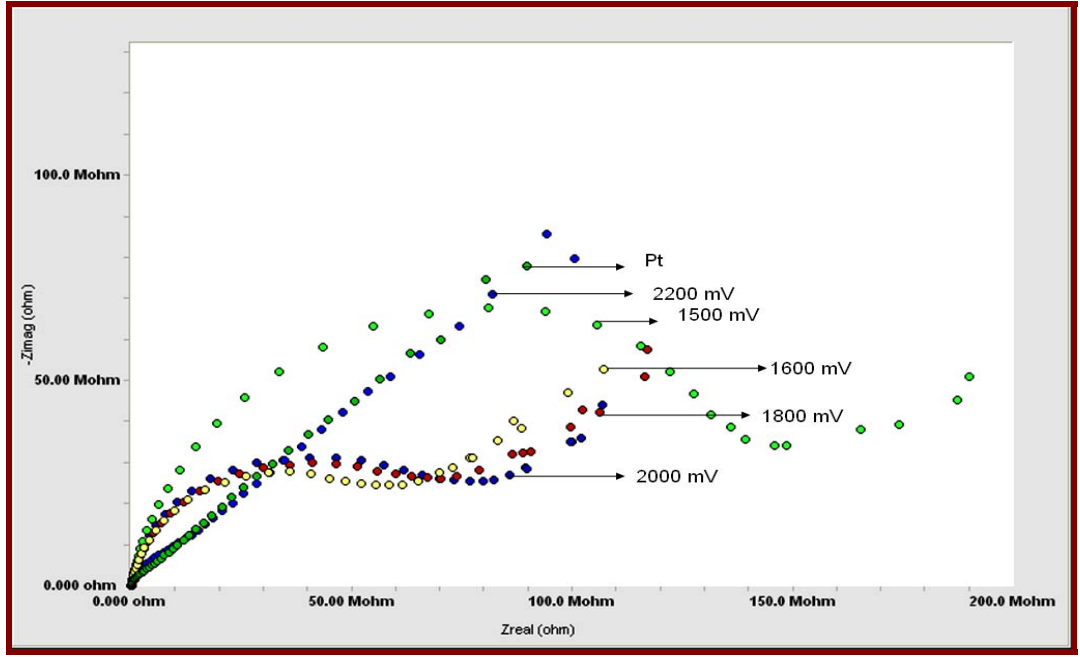
Şekil 5.23  $1 \times 10^{-3}$  M dopaminin (0,1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde) 0,1 M KCl ortamında çeşitli pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları (TH: 200 mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

Şekil 5.23'e göre, Pt yüzeyindeki filmin 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde çeşitli negatif taramalar sonucunda -1400 mV'da kararlıyken daha negatif potansiyelerde yüzeyden sıyrılmaya başladığı anlaşılmıştır. Daha negatif potansiyellere maruz kalan yüzeylerde, dopaminin elektron aktarım hızı artmaya başlamıştır. -1500 mV'luk negatif taramaya maruz kalan yüzeylerde, dopaminin elektron aktarımında az da olsa bir engelleme söz konusudur. Bu durum -2000 mV'a kadarki negatif taramış yüzeyler için söz konusuysen, -2200 mV'luk taramaya maruz kalan yüzeyde, dopaminin elektron aktarım hızı oldukça artmış hatta yalın Pt yüzeyindeki aktarım hızına yaklaşmıştır.

### **5.3.1.2 Pt-BA yüzeyinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği kullanılarak elektrokimyasal potansiyel taramalarına karşı kararlılığının belirlenmesi**

Pt-BA yüzeyi dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak çeşitli pozitif ve negatif potansiyel taramalarına maruz bırakıldıktan sonra EIS tekniği ile karakterize edilmiştir.

Her tarama için ayrı ayrı hazırlanmış Pt-BA yüzeylerine CV tekniğiyle 2200 mV'luk potansiyele kadar pozitif potansiyeller uygulanmış ve bu yüzeylerin kararlılığı  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  probu sisteminde EIS tekniğiyle incelenmiştir. Her uygulanan potansiyeldeki modifiye yüzeylerin ve yalın Pt yüzeyinin EIS tekniğiyle elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.24'de gösterilmiştir. Nyquist eğrileri, deneyden hemen önce  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  prob sistemi için CV deneyi ile elde edilen DC potansiyelinin 0 mV olduğu ve frekans aralığının 0,2 Hz – 100 kHz olduğu durumlar için elde edilmiştir



Şekil 5.24  $1 \times 10^{-3} \text{ M Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  redoks probunun, çeşitli pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA yüzeyindeki Nyquist grafikleri (0,2 Hz – 100 kHz frekans aralığı, 0 V DC potansiyeli, Ag/AgCl elektroda karşı)

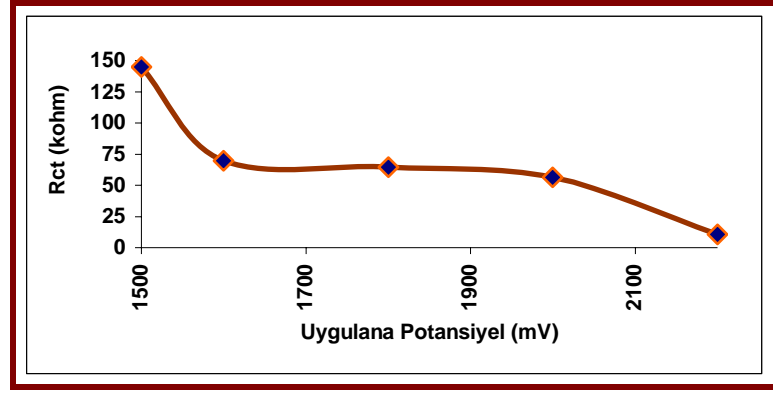
Çeşitli pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA yüzeylerinin EIS tekniği ile elde edilen eşdeğer elektriksel devre elemanlarının fiziksel büyüklükleri Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6 Pozitif potansiyel taramasına maruz kalmış Pt-BA yüzeylerinde  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  redoks probuna ait Nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları

Taranan potansiyel Sınırı (mV)	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (kohm)	$W$ ( $S.s^{1/2}$ )	$Y_o$ ( $S.s^a$ )
1500	153.5	144.7	$40.7 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-6}$
1600	150.7	69.8	$35.4 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-6}$
1800	146.1	64.5	$26.5 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-6}$
2000	152.3	56.5	$29.0 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-6}$
2200	147.9	10.82	$15.00 \times 10^{-6}$	$1.192 \times 10^{-6}$

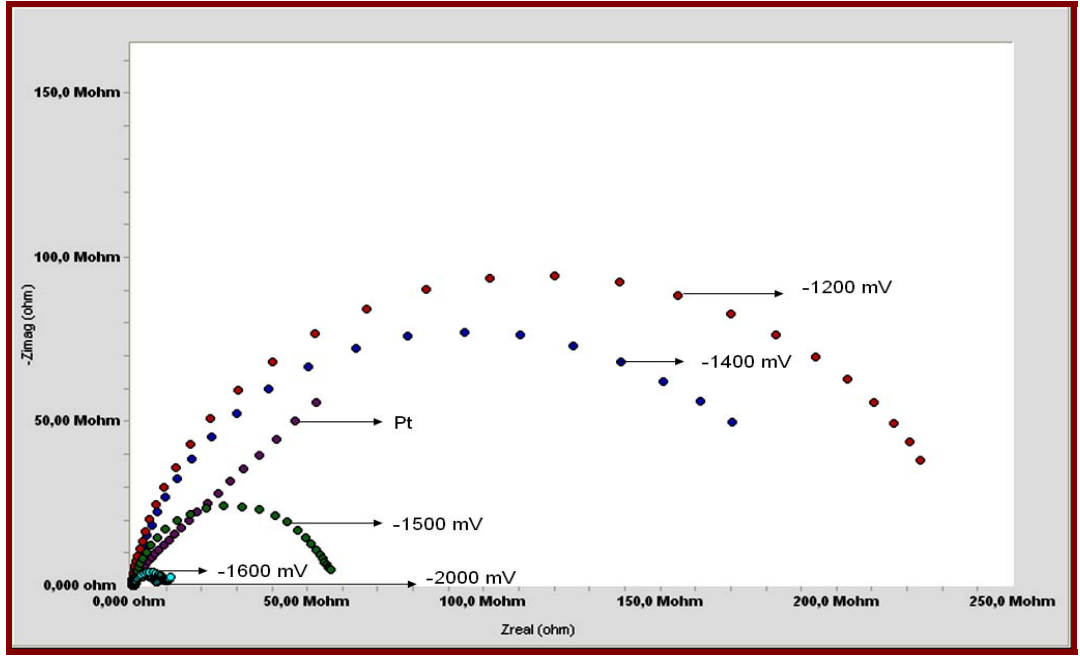
Çizelge 5.6 ve Şekil 5.25’den görüldüğü gibi, 1500 mV’a kadar pozitif taramaya maruz kalan yüzeylerde redoks probun yük aktarım direnci (Rct) fazla iken, 1600 mV ve daha pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış yüzeylerde redoks probun yük aktarım direnci daha düşük çıkmıştır. Bu durum, redoks probun yük aktarım hızının arttığına işarettir ve yüzeyde filmin sıyrıldığını gösterir.

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probunun pozitif taramalara maruz kalmış modifiye yüzeylerdeki yük aktarım dirençlerinin değişim grafiği Şekil 5.25’de verilmiştir.



Şekil 5.25  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminde pozitif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA filmlerinden elde edilen Rct değerleri

Her negatif tarama için yeniden hazırlanan Pt-BA yüzeyine dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinde olduğu gibi negatif yönde potansiyeller uygulanmış ve bu yüzeylerin kararlılığı  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  probu ortamında EIS tekniğiyle incelenmiştir. Her uygulanan potansiyeldeki modifiye yüzeylerin ve yalın Pt yüzeyinin EIS tekniğiyle elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 5.26’da gösterilmiştir.



Şekil 5.26  $1 \times 10^{-3} \text{ M Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  redoks probunun, çeşitli negatif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA yüzeyindeki Nyquist grafikleri (0,2 Hz – 100 kHz frekans aralığı, 0 V DC potansiyeli, Ag/AgCl elektroda karşı)

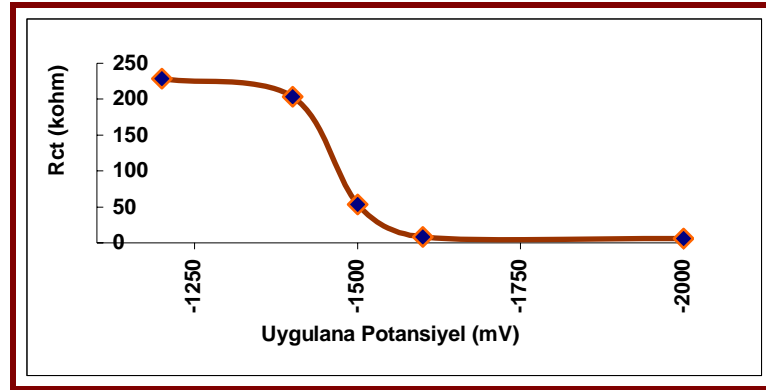
Çizelge 5.7 ve Şekil 5.27’den görüldüğü gibi, -1400 mV’a kadar negatif taramaya maruz kalan Pt-BA yüzeylerinde redoks probun yük aktarım direnci (Rct) değeri oldukça fazlayken, -1400 mV’dan daha negatif potansiyele gidildikçe Pt-BA yüzeylerindeki yük aktarım dirençleri (Rct) oldukça azalmıştır. -1500 mV’luk taramaya maruz kalan yüzeyin, redoks prob sisteminin elektron aktarım direncinin çok düşmesi, Pt yüzeyindeki filmin büyük kısmının sıyrıldığını gösterir.

Çeşitli negatif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA yüzeylerinin EIS tekniği ile elde edilen eşdeğer elektriksel devre elemanlarının fiziksel büyüklükleri Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7 Negatif potansiyel taramasına maruz kalmış Pt-BA yüzeylerinde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probuna ait Nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları

Taranan potansiyel Sınırı (mV)	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (kohm)	$W$ ( $S.s^{1/2}$ )	$Y_o$ ( $S.s^a$ )
-1200	239,5	228,2	$69,4 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-6}$
-1400	618,2	203,0	$171,8 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$
-1500	1,2	53,7	$249,7 \times 10^{-6}$	$645,2 \times 10^{-9}$
-1600	1,2	8,3	$268,2 \times 10^{-6}$	$787,7 \times 10^{-9}$
-2000	1,0	6,0	$271,5 \times 10^{-6}$	$940,2 \times 10^{-9}$

Şekil 5.27'de, redoks probun, çeşitli negatif potansiyel taramalarına maruz kalan yüzeylerdeki yük aktarım dirençlerinin değişim grafikleri verilmiştir.



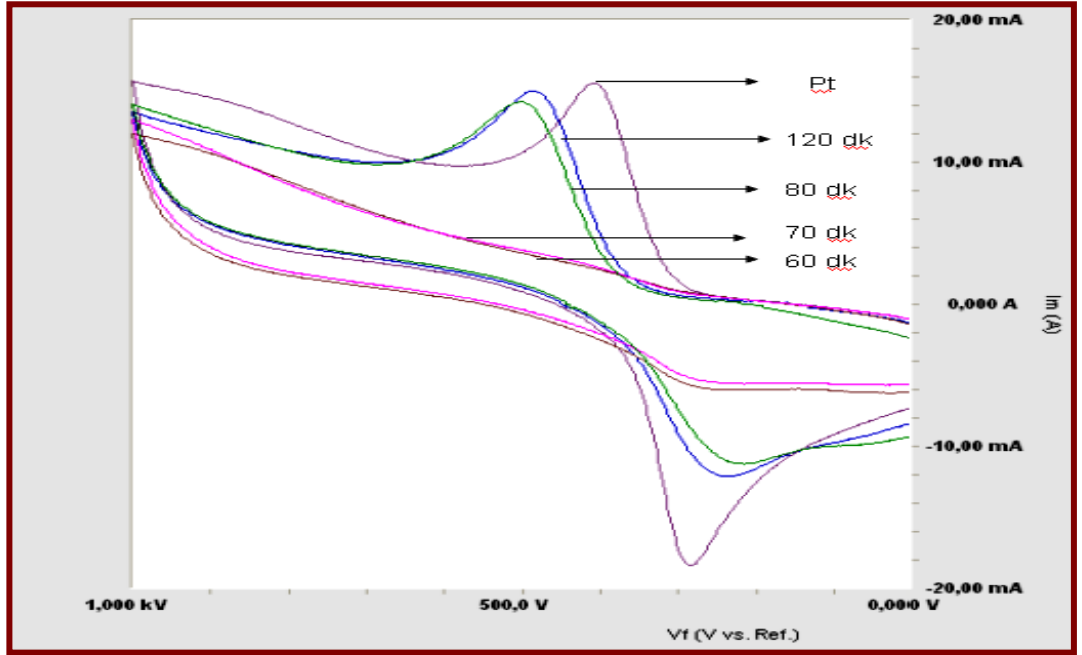
Şekil 5.27  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminde negatif potansiyel taramalarına maruz kalmış Pt-BA filmlerinden elde edilen  $R_{ct}$  değerler

### 5.3.2 Pt-BA yüzeyinin havaya karşı kararlılığının belirlenmesi

Pt-BA yüzeyinin havadaki kararlılık çalışmaları CV ve EIS yöntemleri ile aşağıda verilmiştir.

#### 5.3.2.1 Pt-BA yüzeyinin dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak havaya karşı kararlılığının belirlenmesi

Her defasında yeniden hazırlanan Pt-BA yüzeylerinin havaya karşı dayanıklılığı belirli zaman aralıkları için tespit edilmiştir. Her yeni hazırlanan filmin kararlılığı, havada bekletildikten sonra, dopamin redoks probu ile incelenmiştir. Dopaminin, çeşitli sürelerde havada bekletilen modifiye yüzeylerdeki voltamogramları Şekil 5.28'da gösterilmiştir.



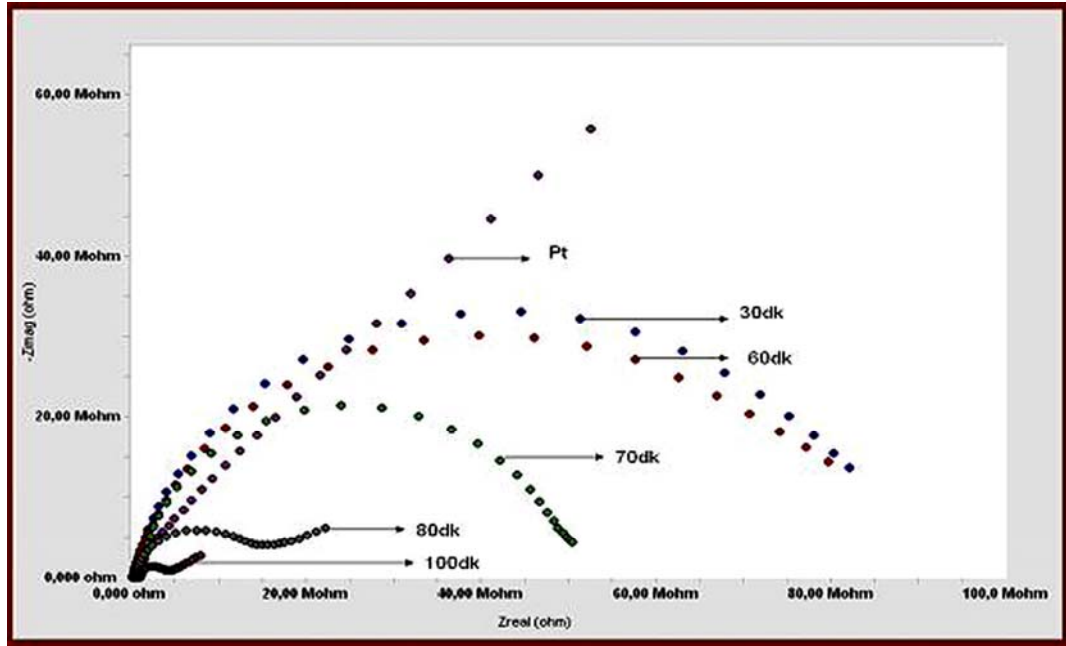
Şekil 5.28  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probunun ( $0,1$  M  $H_2SO_4$  çözeltisinde) havada bekletilen Pt-BA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları (TH:  $200$  mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

Şekil 5.28'a göre, her yeni hazırlanan filmlerin hava ortamında  $70$ . dakikaya kadar yüzeyde kararlılığını koruduğu, dopaminin elektron aktarımının yasaklanmasından

anlaşılmıştır. Yeni hazırlanmış filmlerin 80 dakika ve daha uzun süre havada tutulması sonucu yüzeyden sıyrıldığı gözlenmiştir. Bu sıyrılma sonucu dopaminin elektron aktarım hızı artmıştır.

### 5.3.2.2 Pt-BA yüzeyinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği kullanılarak havaya karşı kararlılığının belirlenmesi

Her zaman çalışması için yeniden hazırlanan Pt-BA yüzeyi dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinde olduğu gibi belirli zaman aralıklarında hava ortamında saklanmıştır. Modifiye yüzeylerin kararlılıkları, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminde araştırılmıştır ve Nyquist grafikleri Şekil 5.29’da gösterilmiştir.



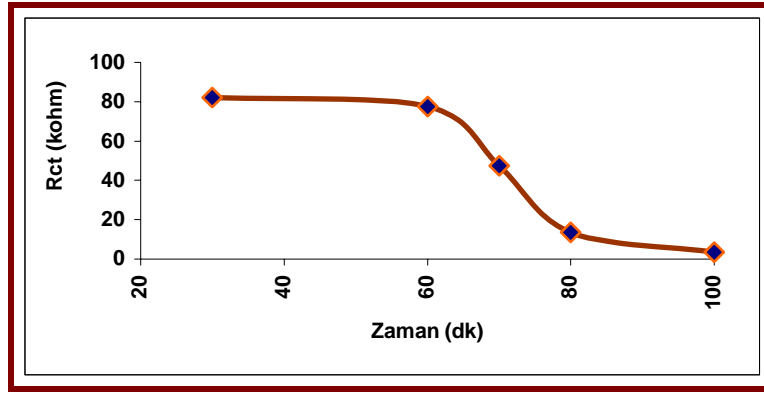
Şekil 5.29  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probunun, havada saklanan Pt-BA yüzeyindeki Nyquist grafikleri (0,2 Hz – 100 kHz frekans aralığı, 0 V DC potansiyeli, Ag/AgCl elektroda karşı)

Çeşitli sürelerde hava ortamına maruz kalmış Pt-BA yüzeylerinin EIS tekniği ile elde edilen eşdeğer elektriksel devre elemanlarının fiziksel büyüklükleri Çizelge 5.8’de verilmiştir.

Çizelge 5.8 Hava ortamına maruz kalmış Pt-BA yüzeylerinde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probuna ait Nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları

Süre (Dakika)	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (kohm)	$W$ ( $S.s^{1/2}$ )	$Y_o$ ( $S.s^a$ )
30	226,2	82,2	$444,0 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$
60	226,2	77,6	$328,0 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-6}$
70	1,1	47,5	$268,2 \times 10^{-6}$	$705,5 \times 10^{-9}$
80	518,3	13,6	$99,6 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$
100	809,6	3,4	$206,5 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$

Şekil 5.29’da, redoks probun, hava ortamına ortamına maruz kalan yüzeylerdeki yük aktarım dirençlerinin değişim grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.30  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminde hava ortamına Pt-BA filmlerinden elde edilen  $R_{ct}$  değerleri

Çizelge 5.8’den görüldüğü gibi, 60. dakikaya kadar hava ortamında bekletilen platin yüzeyindeki film üzerinde, redoks probun yük aktarım direnci ( $R_{ct}$ ) büyük ve birbirine yakın iken, 60. dakikadan sonra yüzeyin yük aktarım direncinin azaldığı Şekil 5.30’dan ve Çizelge 5.8’den görülmektedir. Pt yüzeyindeki filmin 70. dakikada  $R_{ct}$  değerindeki ani azalma, modifiye yüzeylerde oluşmaya başlayan boşluklardan (pinhol)

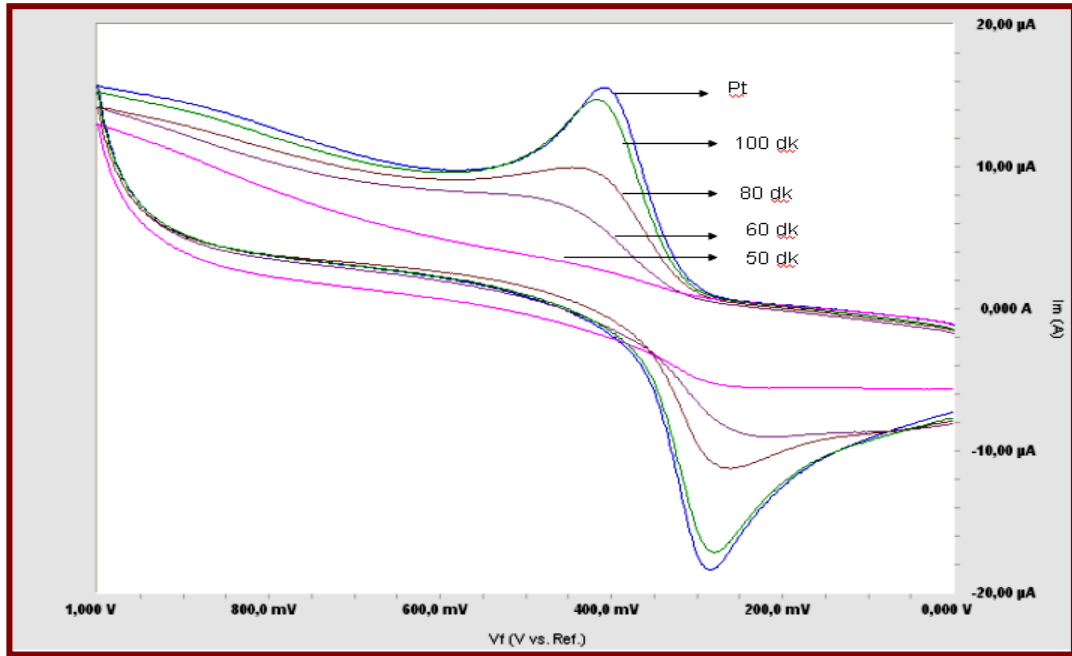
kaynaklanmıştır. Bu boşluklarda, redoks probun kısmen elektron transferinin başlaması, dopamin redoks probuyla CV deneylerinde gözlenememiştir. Buradan, EIS tekniğinin ne kadar hassas bir teknik olduğu bir defa daha ortaya çıkmıştır. 70 dakikadan daha uzun süre havada bekletilen modifiye yüzeylerin redoks prob sisteminin yük aktarım direncini ( $R_{ct}$ ) iyice azaltmıştır.

### 5.3.3 Pt-BA yüzeyinin suya karşı kararlılığının belirlenmesi

#### 5.3.3.1 Pt-BA yüzeyinin dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak suya karşı kararlılığının belirlenmesi

Pt-BA yüzeylerinin sulu ortamlara karşı dayanıklılığı, belirli zaman aralıklarında her defasında yeniden hazırlanan modifiye elektrotlar üzerinde dopamin redoks probun elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi suretiyle araştırılmıştır.

Dopaminin çeşitli sürelerde suda bekletilen modifiye yüzeylerdeki voltamogramları Şekil 5.31’de gösterilmiştir.

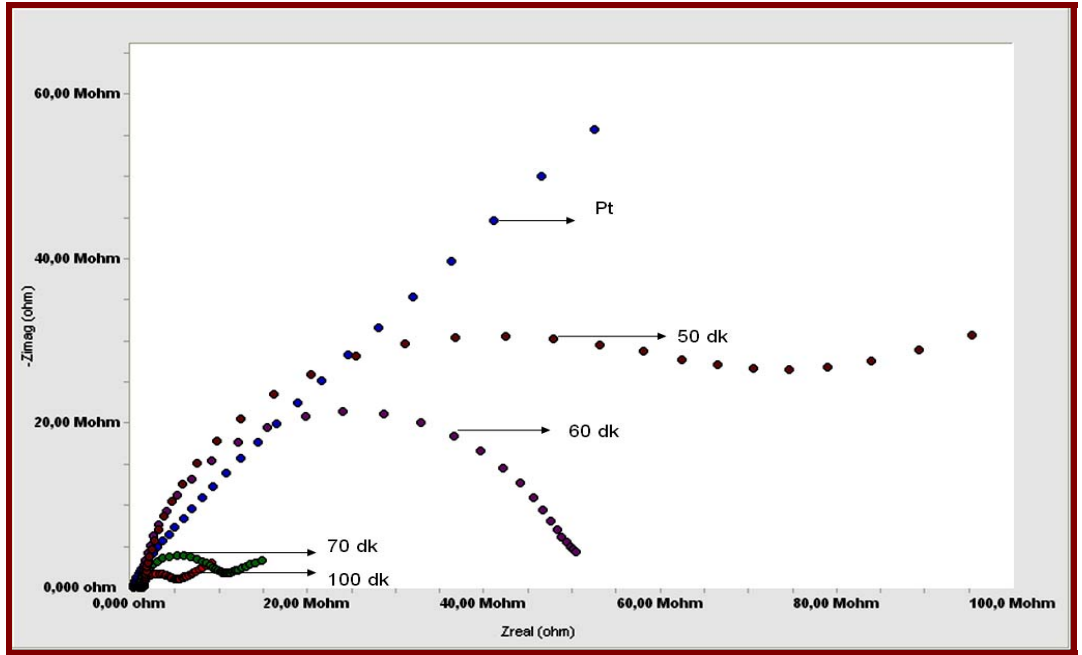


Şekil 5.31  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probunun ( $0,1$  M  $H_2SO_4$  çözeltisinde) suda bekletilen Pt-BA yüzeylerindeki dönüşümlü voltamogramları (TH:  $200$  mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

Şekil 5.31’den görüldüğü gibi, suda 50. dakikaya kadar bekletilen Pt-BA modifiye elektrot yüzeyinde dopaminin elektron aktarımında bir engelleme söz konusu değilken 50. dakikadan sonra dopaminin elektron aktarımı hızlanmaya başlamaktadır. 60. dakikadan sonra kısmen de olsa dopaminin elektron aktarımında bir engelleme söz konusu olmasına rağmen 100. dakikadan sonraki zamanlarda dopaminin elektron aktarımı yalın Pt yüzeyindeki kadar hızlandığı görülmüştür.

### 5.3.3.2 Pt-NHBA yüzeyinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği kullanılarak suya karşı kararlılığının belirlenmesi

Pt-BA modifiye elektrotlar her defasında yeniden hazırlanarak çeşitli sürelerde suda bekletilmişlerdir. Suda bekletilen modifiye elektrotlar daha sonra elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminde incelenmiştir ve Nyquist grafikleri Şekil 5.32’de gösterilmiştir.



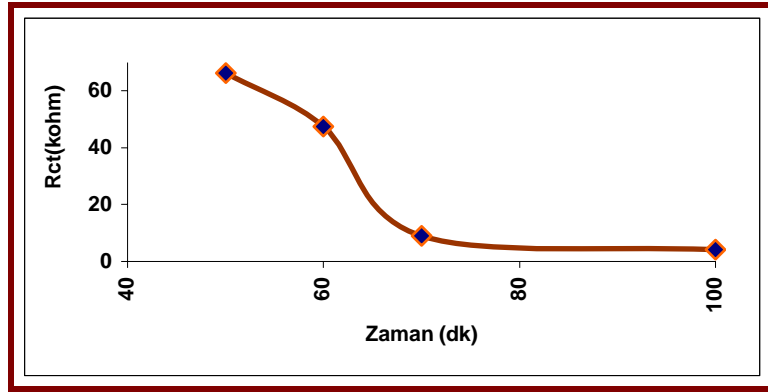
Şekil 5.32  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probunun, suda saklanan Pt-BA yüzeyindeki Nyquist grafikleri (0,2 Hz – 100 kHz frekans aralığı, 0 V DC potansiyeli, Ag/AgCl elektroda karşı)

Çeşitli sürelerde suda bekletilmiş Pt-BA yüzeylerinin EIS tekniği ile elde edilen eşdeğer elektriksel devre elemanlarının fiziksel büyüklükleri Çizelge 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.9 Suda bekletilmiş Pt-BA yüzeylerinde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probuna ait Nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları

Süre (Dakika)	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (kohm)	$W$ ( $S*s^{(1/2)}$ )	$Y_o$ ( $S*s^a$ )
50	1,4	66,3	$25,9 \times 10^{-6}$	$865,0 \times 10^{-9}$
60	1,1	47,4	$268,2 \times 10^{-6}$	$705,5 \times 10^{-9}$
70	0,1	9,0	$170,9 \times 10^{-6}$	$941,1 \times 10^{-6}$
100	0,1	4,1	$187,6 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$

Şekil 5.33’de, redoks probun, suda bekletilen yüzeylerdeki yük aktarım dirençlerinin değişim grafikleri verilmiştir



Şekil 5.33  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminde suda bekletilen Pt-BA filmlerinden elde edilen  $R_{ct}$  değerleri

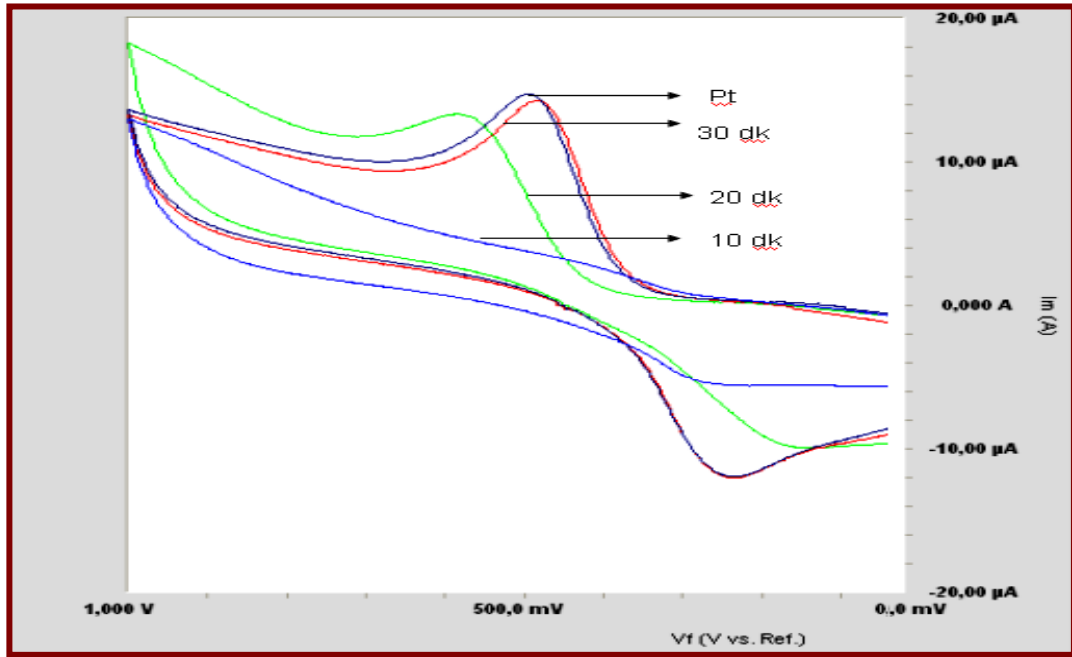
Şekil 5.33’e göre 60. dakikaya kadar suda bekletilen modifiye elektrotlarda redoks probun yük aktarım direnci ( $R_{ct}$ ) fazla ve bir birlerine yakındır. Ancak 60. dakikadan sonra yüzeyin yük aktarım direncinin azalmaya başladığı Şekil 5.32 ve çizelge 5.9 dan anlaşılmaktadır. Şekilde 70. dakika ve daha uzun sürelerde suda bekletilen elektrotların

yük aktarım direnci ( $R_{ct}$ ) oldukça azalmıştır. Bu azalış platin yüzeydeki filmin büyük kısmının sıyrıldığını göstermektedir

### 5.3.4 Pt-BA yüzeyinin asetonitril ortama karşı kararlılığının belirlenmesi

#### 5.3.4.1 Pt-BA yüzeyinin dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle kullanılarak asetonitril ortama karşı kararlılığının belirlenmesi

Pt-BA modifiye elektrotları asetonitrilde bekletilmek üzere her defasında yeniden hazırlanmıştır. Asetonitrilde belirli süreler bekletilen modifiye yüzeyler dopamin redoks probu ile incelenmiştir. Şekil 5.34’de çeşitli sürelerde asetonitrilde bekletilen modifiye elektrotlarda dopaminin dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir.



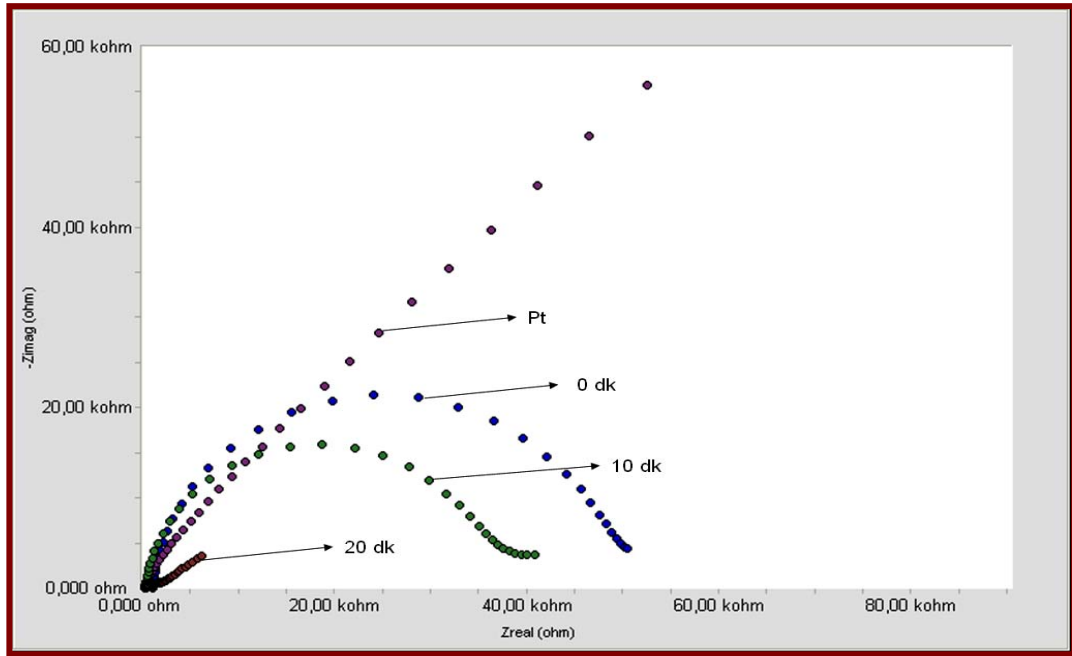
Şekil 5.34  $1 \times 10^{-3}$  M dopamin redoks probunun (0,1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde) asetonitrilde bekletilen Pt-BA yüzeyindeki dönüşümlü voltamogramları (TH: 200 mV/s, Ag/AgCl elektroda karşı)

Şekil 5.34’e göre, yeni hazırlanan Pt-BA modifiye yüzeyleri asetonitrilde saklandığında 10. dakikaya kadar kararlı olduğu için dopaminin elektron aktarımını engellemiştir. 10. dakikadan itibaren modifiye yüzeylerde dopaminin elektron

aktarımında bir artış vardır. 30 dakika süreyle asetonitrilde bekletilen modifiye yüzey ve yalın platin yüzeyinde dopaminin elektron aktarım hızı neredeyse birbiri ile aynı olmuştur.

#### 5.3.4.2 Pt-BA yüzeyinin elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği kullanılarak asetonitril ortama karşı kararlılığının belirlenmesi

Her defasında yeniden hazırlanmış ve belirli zaman aralıklarında asetonitrilde bekletilmiş Pt-BA modifiye yüzeylerinde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sistemi yardımıyla EIS çalışmaları yapılmıştır. Nyquist grafikleri Şekil 5.35’de gösterilmiştir



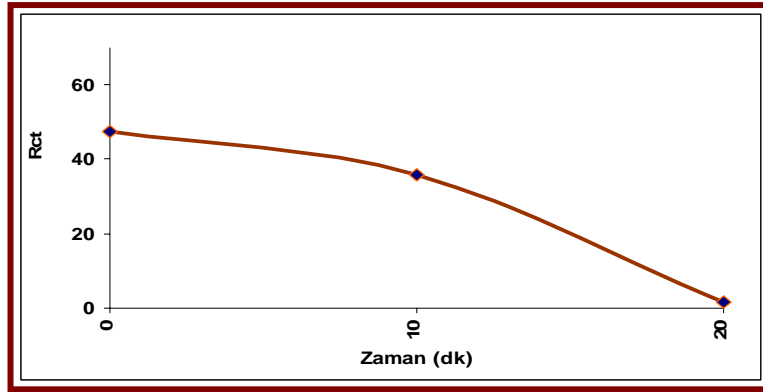
Şekil 5.35  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probunun, asetonitrilde saklanan Pt-BA yüzeyindeki Nyquist grafikleri (0,2 Hz – 100 kHz frekans aralığı, 0 V DC potansiyeli, Ag/AgCl elektroda karşı)

EIS çalışmaları sonucu elde edilen eşdeğer elektriksel devre elemanlarının fiziksel büyüklükleri Çizelge 5.10’da verilmiştir.

Çizelge 5.10 Asetonitrilde bekletilmiş Pt-BA yüzeylerindeki  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks probuna ait Nyquist grafiklerinin simülasyon sonuçları

Süre (Dakika)	$R_s$ (ohm)	$R_{ct}$ (kohm)	$W$ ( $S*s^{1/2}$ )	$Y_0$ ( $S*s^a$ )
0	405,6	47,3	$221,2 \times 10^{-6}$	$654,8 \times 10^{-9}$
10	401,5	35,8	$191,6 \times 10^{-6}$	$576,1 \times 10^{-9}$
20	324,4	1,5	$158,3 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-6}$

Şekil 5.36'da, redoks probun, asetonitrilde bekletilmiş yüzeylerdeki yük aktarım dirençlerinin değişim grafikleri verilmiştir



Şekil 5.36  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redoks prob sisteminde asetonitrilde saklanan Pt-BA filmlerinden elde edilen  $R_{ct}$  değerleri

Şekil 5.36 ve Çizelge 5.10'dan anlaşıldığına göre asetonitrilde bekletilen modifiye elektrotların 10. dakikaya kadar bekletilmesiyle, redoks probun yük aktarım direnci ( $R_{ct}$ ) oldukça fazla iken, 10. dakikadan daha fazla asetonitrilde bekletilmiş yüzeylerde, redoks probun yük aktarım direncinin azaldığı görülmektedir. 10. dakikadan daha uzun sürelerde asetonitrilde bekletilen yüzeylerin, redoks prob yük aktarım dirençleri ( $R_{ct}$ ) azalmıştır. Bu azalış platin yüzeydeki filmin sıyrıldığına işaretler.

Sonuç olarak Pt-BA yüzeylerinin pozitif ve negatif potansiyel çalışma aralıkları belirlenmiş ve bu aralıklar yaklaşık 1500/-1400 mV civarında bulunmuştur. Bu modifiye yüzeylerin , hava ve sulu ortamlardaki sakla süreleri birbirine yakın ve yaklaşık olarak hava için 70 dakika ve su için 50 dakikadır. Asetonitril ortamın çok iyi bir saklam ortamı olduğu söylenemez çünkü asetonitril ortamdaki kararlılığı 10. dakikaya kadar devam etmektedir.

#### 5.4 Pt-NHBA ve Pt-BA Yüzeylerinin Kararlılıklarının Karşılaştırılması

Yapılan deneyler sonunda Pt-NHBA ve Pt-BA yüzeylerinin kararlılık durumları Çizelge 5.11’de karşılaştırılması gösterilmiştir.

Çizelge 5.11 Pt-NHBA ve Pt-BA yüzeylerinin kararlılıklarının karşılaştırılması

	Pt-NHBA		Pt-BA	
	CV	EIS	CV	EIS
Pozitif Potansiyel Sınırı	1400 mV	1400 mV	1500 mV	1500 mV
Negatif Potansiyel Sınırı	-1800 mV	-1700 mV	-1400 mV	-1400 mV
Havadaki kararlılık süreleri	70 dakika	70 dakika	70 dakika	60 dakika
Sudaki kararlılık süreleri	50 dakika	60 dakika	50 dakika	60 dakika
Asetonitrilde kararlılık süreleri	10 dakika	10 dakika	10 dakika	10 dakika

Çizelge 5.11’e göre CV ve EIS tekniği kullanılarak pozitif potansiyel sınırı için BA filminin, NHBA filminden daha kararlı olduğu görülmüştür. Negatif potansiyel sınırı içinse NHBA filmi, BA filminden daha negatif potansiyellere maruz kalarak daha kararlı olduğu görülmüştür.

CV tekniği kullanılarak hava ortamında saklanan yüzeylerin kararlılıkları eşitken EIS tekniği kullanıldığında NHBA filminin BA filminden daha kararlı olduğu görölmüştür.

CV tekniğine kullanılarak suda bekletilmiş yüzeylerin kararlılıkları eşitken EIS tekniği kullanıldığında NHBA filminin BA filminden daha kararlı olduğu görölmüştür.

Asetonitril bekletildiklerin yüzeylerin CV ve EIS teknikleri kullanıldığında kararlılık durumları için bir fark olmamıştır. NHBA ve BA filimlerinin CV ve EIS teknikleri kullanılarak kararlılıklarının aynı olduğu görölmüştür.

## KAYNAKLAR

- Atakol, O. 1986. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 9-12, Ankara.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. Electrochemical Methods, 2<sup>nd</sup> Ed, John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Bard, A.J. 1994. Integrated Chemical Systems, Wiley-Interscience, New York.
- Bertha, O., Coralie, S., Champagne, G.Y. and Belanger, D. 1997. Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media. Journal of Electroanalytical Chemistry 455, 1998, 75-81.
- Çapan, R., Başaran, İ., Richardson, T.H. and Lacey, D. 2002 theoretical model for the pyroelectric response in Langmuir-Blodgett films. Materials Science and Engineering C, 245-249.
- Çaykara, T., Demirci, S., Eroğlu, M.S. and Güven, O. 2005 Surface Properties of Binary Blend Films of Poly(N-ninyl-2-pyrrolidone) and Poly(vinyl alcohol) with Sodium Alginate. Journal of Polymer Science. 44, 426-430.
- Hu, K. and Bard, A.J. 1997. Use of Atomic Force Microscopy for the Study of Surface Acid-Base Properties of Carboxylic Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers. Langmuir 1997, 13, 5114-5119
- Inzelt, G. 1994, Mechanism of charge transport in polymer-modified electrodes, Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, 18, 89-241, New York
- İsbir, A.A., Solak, A.O., Üstündağ, Z., Bilge, S., Nadsagdorj, A, and Kılıç, E, 2005. The electrochemical behavior of some podands At a benzo[c]cinnoline modified glassy carbon electrode. Anal. Chim. Acta., 547;59-63,

- Kale, C. 2004 On tipindeki schiff bazlarının asetonitrilçözücülerde bazı elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Ankara Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 28-33
- Kakiuchi, T., Iida, M., Imabayashi, S. and Niki, K. 2000. Double-Layer-Capacitance Titration of Self-Assembled Monolayers of  $\omega$ -Functionalized Alkanethiols on Au(111) Surface. *Langmuir* 2000, 16, 5397-5401
- Liu, J., Cheng, L., Liu, B. and Dong, S. 2000. Covalent modification of a glassy carbon surface by 4-aminobenzoic acid and its application in fabrication of a polyoxometalates-consisting monolayer and multilayer films. *Langmuir*, 16, 7471-7476.
- Matsue, T., Fujihira, M. and Osa, T. 1979. *J. Electrochem. Soc.*, 126, 500-501.
- Matsue, T. Akiba, U. and Osa, T. 1986. Regioselective electrode system with a poly(perfluoro sulfonic acid)-coated electrode based on cyclodextrin complexation *Anal. Chem.*, 58(9); 2096-2097.
- Murray, R.W. 1984 Molecular design of electrode surfaces, *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, vol.13, s.192-368, New York.
- Qu, D. and Morin, M. 2001. An EQCM Study of The Oxidative Deposition of Alkylthiolates On Gold. Department of Chemistry and Ottawa-Carleton Institute, University of Ottawa, Canada. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 517 (2001), 45-53.
- Özkan, B. 1993. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 33-35, Ankara

- Saby, C., Ortiz, B., Champagne G.Y. and Belanger, D.1997 Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups. *Langmuir*, 13, 6805-6813.
- Sugihara, K. and Shimazu, K. 2000. Electrode Potential Effect on the Surface  $pK_a$  of a Self-Assembled 15-Mercaptohexadecanoic Acid Monolayer on a Gold/Quartz Crystal Microbalance Electrode. 2000, 16, 18
- Solak, A.O., Yılmaz, S. and Kılıç, Z. 1996. Electrochemical Behaviour of a Macrocyclic Diimine Crown Ether: 2,3,11,12-dibenzo-5,9-diaza-4,9(10)-cis-diimino-1,13-dioxacyclopentadecane, *J. of Electroanal. Chem.*, 408, 119-124.
- Solak, A.O., Eichorst, L.K., Clark, W.J., and McCreery, R.L., 2003. Modified Carbon Surfaces as ‘Organic Electrodes’ that Exhibit Conductance Switching, *Anal. Chem.*, 75, 296-305
- Yang, G., Shen, Y., Wang, M., Chen, H., Liu, B. and Dong, S. 2006. Copper hexacyanoferrate multilayer films on glassy carbon electrode modified with 4-aminobenzoic acid in aqueous solution. *Talanta* 68 741-747.
- Zhao, J., Luo, L., Yang, X., Wang, E. and Dong, S. 1999. Determination of Surface  $pK_a$  of SAM Using an Electrochemical Titration Method. Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, P.R.China

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Mestan Anıl DEMİR

Doğum Yeri :Kırşehir

Doğum Tarihi :05/03/1980

Medeni Hali :Evli

Yabancı Dil :İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise :Kırşehir Lisesi (1995-1997)

Üniversite :Gazi Üniversitesi, Kırşehir Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi  
Öğretmenliği (İngilizce) (1998-2001)

Yüksek Lisans :Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya  
Anabilim Dalı (2004-2008)

### Çalıştığı Kurumlar

- Uzgörür İlköğretim Okulu (2002-2004)
- Akyurt Kızık İlköğretim Okulu(2004-)