

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN PEROKSİTİN
ELEKTROKİMYASAL TEPKİMELERİ İÇİN
KATALİTİK ELEKTROTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ

Zeynep Gülçin GÖKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜH. ANABİLİM DALI

Konya, 2008

T.C
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN PEROKSİTİN ELEKTROKİMYASAL
TEPKİMLERİ İÇİN KATALİTİK ELEKTROTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ

ZEYNEP GÜLÇİN GÖKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜH. ANABİLİM DALI

Bu tez 20.08.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile kabul edilmiştir

Prof. Dr. Handan Gülce
(Danışman)

Prof. Dr. Erol Pehlivan
(Üye)

Doç. Dr. Ahmet Gülce
(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HİDROJEN PEROKSİTİN ELEKTROKİMYASAL TEPKİMELERİ İÇİN KATALİTİK ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Zeynep Gülçin GÖKTAŞ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Müh. Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Handan GÜLCE

2008, 73 Sayfa

Jüri:

Prof.Dr. Handan Gülce

Prof.Dr. Erol Pehlivan

Doç.Dr. Ahmet Gülce

Bu çalışmada hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve hidrojen peroksitin elektrot tepkimeleri için katalitik elektrotlar geliştirilmiştir.

Çalışmanın birinci bölümünde, kaplanmamış Pt elektrot, PVF ile kaplanmış Pt elektrot, PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleriyle incelenmiştir. Hidrojen peroksitin yükseltgenme potansiyeli kaplanmamış Pt elektrotta +0,25 V, PVF-Pt elektrotta +0,285 V ve PVF-Pt-Pt elektrotta +0,3 V' da gözlenmiştir. İndirgenme potansiyeli ise kaplanmamış Pt elektrotta -0,3 V, PVF-Pt elektrotta -0,32 V ve PVF-Pt-Pt elektrotta -0,34 V' da gözlenmiştir. Pt elektrotun modifiye edilmesiyle hidrojen peroksitin yükseltgenme pik potansiyelinin daha pozitif değerlere, indirgenme pik potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, deneysel çalışmalarda tampon çözelti olarak kullanılan fosfat tamponu için derişim, çalışma pH'ı ve sıcaklık etkisi; kaplanmamış Pt elektrotta, PVF-Pt elektrotta ve PVF-Pt-Pt elektrotta incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde en iyi elektrokatalitik aktiviteye sahip yüzey 0,1 M NaH₂PO₄, pH: 7,40 tamponunda 25°C' da PVF-Pt-Pt elektrot olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen peroksit, Poliviniferrosen, Platin biriktirme

ABSTRACT

Master Thesis

DEVELOPMENT OF CATALYTIC ELECTRODES FOR THE ELECTROCHEMICAL REACTIONS OF HYDROGEN PEROXIDE

Zeynep Gülçin GÖKTAŞ

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof.Dr. Handan GÜLCE

2008, 73 Page

Jury :

Prof.Dr. Handan Gülce

Prof.Dr. Erol Pehlivan

Doç.Dr. Ahmet Gülce

In this work, electrochemical behaviour of hydrogen peroxide was researched and catalytic electrodes were developed for electrochemical reactions of hydrogen peroxide.

In the first part of study, The electrochemical behaviour of hydrogen peroxide was observed at the uncoated electrode, polyvinylferrocene coated Pt (PVF-Pt), polyvinylferrocene coated Pt deposited Pt (PVF-Pt-Pt) electrodes by cyclic voltametry and chromatographic method. The oxidation potential of hydrogen peroxide was observed +0,25 V at uncoated electrode, +0,285 V at PVF-Pt electrode, +0,3 V at PVF-Pt-Pt electrode. The reduction of hydrogen peroxide was observed -0,3 V at uncoated electrode, -0,32 V at PVF-Pt electrode, -0,34 V at PVF-Pt-Pt electrode. With modifying Pt electrode, the oxidation potential shifted to more positive values and the reduction potential shifted to more negative values.

In the second part of study, The effect of pH, temperature, substrate concentration were investigated for phosphate solution that used in the experiment at uncoated Pt electrode, PVF-Pt electrode and PVF-Pt-Pt electrode. At the end of the work, it was found that the max electrocatalytic activity surface was determined the PVF-Pt-Pt electrode in 0,1 M NaH₂PO₄, pH:7,4 buffer solution at 25°C.

Key Words: Hydrogen peroxide, Polyvinylferrocene, Platinum deposition

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof.Dr. Handan GÜLCE yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesinde çalışmalarımın her aşamasında değerli bilgileri ve önerileri ile beni yönlendiren, her konuda bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof.Dr. Handan GÜLCE'ye saygılarımı sunar ve teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında sürekli yardım ve desteklerini esirgemeyen Sayın Arş.Gör. Özlem GÖKDOĞAN ve Sayın Arş.Gör. Eda TAĞA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca öğrenim hayatım boyunca her türlü fedakârlığı gösteren annem Hacer GÖKTAŞ ve babam Mehmet GÖKTAŞ'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Zeynep Gülçin GÖKTAŞ

Konya- Ağustos,2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
1.GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Modifiye Elektrotlar.....	3
2.2 Polivinilferrosen Modifiye Elektrotlar.....	8
2.3. Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışları.....	16
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	19
3.1. Elektroanalitik Teknikler.....	19
3.1.1. Voltametrik Metodlar.....	20
3.1.1.1. Dönüşümlü Voltametri.....	20
3.1.2. Amperometrik Metodlar.....	28
3.1.2.1. Kronoamperometri.....	29
4. DENEYSEL KISIM.....	32
4.1. Kullanılan Çözücünün Saflaştırılması.....	32
4.2. Kullanılan Elektrotlar.....	32
4.3. Kullanılan Aletler.....	32
4.4. Elektroliz Hücresi.....	33
4.5. Tampon Çözeltinin Hazırlanması.....	33
4.6. Hidrojen Peroksit Çözeltisinin Hazırlanması.....	34
4.7. PtBr ₂ Çözeltisinin Hazırlanması.....	34
4.8. Vinilferrosenin Kimyasal Polimerizasyonu.....	34
4.9. Modifiye Elektrodun Hazırlanması.....	34
4.9.1. Elektrodun PVF ile Modifiye Edilmesi.....	34
4.9.2. PVF ile Modifiye Edilmiş Elektroda Pt Biriktirilmesi.....	35
4.9.3. Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi.....	35

5. BULGULAR.....	36
5.1. Modifiye Elektrotların Davranışlarının İncelenmesi.....	36
5.2.Kaplanmamış Pt Elektrotta Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışları.....	39
5.2.1.Kaplanmamış Pt Elektrot için Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi.....	41
5.2.2. Kaplanmamış Pt Elektrotta Kronoamperometrik Çalışma.....	44
5.2.3. Kaplanmamış Pt Elektrotta Tarama Hızının Etkisi.....	47
5.3. Modifiye Elektrotlarda Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışları.....	50
5.3.1. PVF ile Kaplanmış Pt Elektrotta Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışları.....	50
5.3.1.1. PVF Derişiminin Etkisi.....	52
5.3.1.2. PVF Kaplama Süresi Etkisi.....	53
5.3.1.3.PVF ile Kaplanmış Pt Elektrot için Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi....	55
5.3.1.4. PVF ile Kaplanmış Pt Elektrotta Kronoamperometrik Çalışma.....	58
5.3.1.5. PVF ile Kaplanmış Pt Elektrot İçin Tarama Hızının Etkisi.....	61
5.3.2. PVF ile Kaplanmış ve Pt Biriktirilmiş Pt Elektrotta Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışları.....	63
5.3.2.1. PtBr ₂ Derişimi Etkisi.....	65
5.3.2.2. PtBr ₂ Çözeltilinde Bekletme Süresi Etkisi.....	66
5.3.2.3. PVF ile Kaplanmış ve Pt Biriktirilmiş Pt Elektrotta Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi.....	67
5.3.2.4. PVF ile Kaplanmış ve Pt Biriktirilmiş Pt Elektrotta Kronoamperometrik Çalışma.....	70
5.3.2.5. PVF ile Kaplanmış ve Pt Biriktirilmiş Pt Elektrot için Tarama Hızının Etkisi.....	73
5.4. Çalışma pH'nın Etkisi.....	76
5.5. Tampon Derişimi Etkisi.....	77
5.6. Sıcaklık Etkisi.....	77
6. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	81
KAYNAKLAR.....	83

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Metal-polimer ve polimer-çözeltili arayüzlerinin şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.2. Ferrosen Polimerinin yükseltgenme-indirgenme tepkimesi.....	8
Şekil 2.3. Elektrokimyasal olarak katılanmış PVF.....	9
Şekil 3.1. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametrde potansiyel taramasının zamanla değişimi.....	20
Şekil 3.2. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi.....	23
Şekil 3.3. Tafel Grafiği.....	28
Şekil 3.4. Kronoamperometrik uyarı (a) ve Kronoamperometrik cevap (b).....	29
Şekil 3.5. Kronoamperometride çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin zamanla değişimi.....	30
Şekil 4.1. Elektrokimyasal Çalışmanın Yapıldığı Hücre.....	33
Şekil 5.1a. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	37
Şekil 5.1b. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal voltamogramı.....	37
Şekil 5.2a. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	38
Şekil 5.2b. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal voltamogramı.....	39
Şekil 5.3. Kaplanmamış Pt elektrotta 0 V – +0,8 V bölgesinde, (I) hidrojen peroksitsiz ortam, (II) 11,6 mM hidrojen peroksitli ortamda alınan voltamogramlar.....	40

Şekil 5.4. Kaplanmamış Pt elektrotta +0,8 V – -0,6 V bölgesinde, (I) hidrojen peroksitsiz ortam, (II) 11,6 mM hidrojen peroksitli ortamda alınan voltamogramlar.....	41
Şekil 5.5. Kaplanmamış Pt elektrotta 0 V – +0,8 V bölgesinde, H ₂ O ₂ 'nin artan derişimiyle (I) 11,6 mM, (II) 23,2 mM, (III) 34,8 mM, (IV) 46,4 mM, (V) 58 mM, (VI) 69,6 mM, (VII) 81,2 mM, alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	42
Şekil 5.6. Kaplanmamış Pt elektrotta H ₂ O ₂ derişimiyle yükseltgenme akım değerlerinin değişimi.....	42
Şekil 5.7. Kaplanmamış Pt elektrotta +0,8 V – -0,6 V bölgesinde, H ₂ O ₂ 'nin artan derişimiyle (I) 11,6 mM, (II) 23,2 mM, (III) 34,8 mM, (IV) 46,4 mM, (V) 58 mM, (VI) 69,6 mM, (VII) 81,2 mM, alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	43
Şekil 5.8. Kaplanmamış Pt elektrotta H ₂ O ₂ derişimiyle indirgenme akım değerlerinin değişimi.....	43
Şekil 5.9. Kaplanmamış Pt elektrotta +0,25V sabit gerilimde alınan kronoamperometrik cevap eğrisi.....	45
Şekil 5.10. Kaplanmamış Pt elektrotta +0,25 V sabit gerilimde kronoamperometrik cevap eğrisine ait Cottrell grafiği.....	46
Şekil 5.11. Kaplanmamış Pt elektrotta -0,3 V sabit gerilimde kronoamperometrik cevap eğrisi.....	46
Şekil 5.12. Kaplanmamış Pt elektrotta -0,3 V sabit gerilimde kronoamperometrik cevap eğrisine ait Cottrell grafiği.....	47
Şekil 5.13. Kaplanmamış Pt elektrotta 0 V – +0,8 V bölgesinde, (I) 40mV/s, (II) 60mV/s, (III) 80mV/s, (IV) 100mV/s, (V) 200mV/s, (VI) 300mV/s, (VII) 400mV/s tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	48
Şekil 5.14. Kaplanmamış Pt elektrotta pik akımlarının tarama hızı ile değişimi.....	49
Şekil 5.15. Kaplanmamış Pt elektrotta pik akımlarının tarama hızının karakökü ile değişimi.....	49

Şekil. 5.16. Kaplanmamış Pt elektrotta tarama hızının logaritmasıyla E_p değerlerinin değişimi.....	50
Şekil 5.17. PVF ile kaplanmış Pt elektrot için alınan sem görüntüleri.....	51
Şekil 5.18. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta 0 V – +0,8 V bölgesinde, (I) hidrojen peroksitsiz ortam, (II) 11,6 mM hidrojen peroksitli ortamda alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	51
Şekil 5.19. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta +0,8 V – -0,6 V bölgesinde (I) hidrojen peroksitsiz ortam, (II) 11,6 mM hidrojen peroksitli ortamda alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	52
Şekil 5.20. PVF kaplanmış Pt elektrotta PVF derişiminin hidrojen peroksitin yükseltgenme pik akımına etkisi.....	53
Şekil 5.21. PVF-Pt elektrotta PVF de kaplama süresinin hidrojen peroksitin yükseltgenme pik akımına etkisi.....	54
Şekil 5.22. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta PVF derişimi ile değişen film kalınlığının hidrojen peroksitin yükseltgenme pik akımına etkisi.....	55
Şekil 5.23. PVF kaplanmış Pt elektrot için H_2O_2 'nin artan derişimiyle (I) 11,6 mM, (II) 23,2 mM, (III) 34,8 mM, (IV) 46,4 mM, (V) 58 mM, (VI) 69,6 mM, (VII) 81,2 mM, 0 V – +0,8 V bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	56
Şekil 5.24. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta H_2O_2 derişimiyle yükseltgenme akım değerlerinin değişimi.....	56
Şekil 5.25. PVF kaplanmış Pt elektrot için H_2O_2 'nin artan derişimiyle (I) 11,6 mM, (II) 23,2 mM, (III) 34,8 mM, (IV) 46,4 mM, (V) 58 mM, (VI) 69,6 mM, (VII) 81,2 mM, +0,8 V – -0,6 V bölgesinde alınan dönüşümlü voltagramlar.....	57
Şekil 5.26. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta H_2O_2 derişimiyle indirgenme akım değerlerinin değişimi.....	57
Şekil 5.27. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta +0,285 V sabit gerilimde alınan kronoamperometrik cevap eğrisi.....	59

Şekil 5.28. PVF kaplanmış Pt elektrotta +0,285V sabit gerilimde kronoamperometrik cevap eğrisine ait Cottrell grafiği.....	59
Şekil 5.29. PVF ile kaplanmış ve -0,32 V sabit gerilimde alınan kronoamperometrik cevap eğrisi.....	60
Şekil 5.30. PVF ile kaplanmış ve -0,32 V sabit gerilimde alınan kronoamperometrik cevap eğrisine ait Cotrell grafiği.....	60
Şekil 5.31. PVF ile kaplanmış Pt elektrot için (40mV/s,60mV/s, 80mV/s, 100mV/s, 200mV/s, 300mV/s, 400mV/s) alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	61
Şekil 5.32. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta pik akımlarının tarama hızı ile değişimi.....	62
Şekil 5.33. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta pik akımlarının tarama hızının karakökü ile değişimi.....	62
Şekil 5.34. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta tarama hızının logaritmasıyla E_p değerlerinin değişimi.....	63
Şekil 5.35. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için alınan sem görüntüleri.....	64
Şekil 5.36. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta 0 V – +0,8 V bölgesinde (I) hidrojen peroksitsiz ortam, (II) 11,6 mM hidrojen peroksitli ortamda alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	64
Şekil 5.37. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta +0,8 V – -0,6 V bölgesinde (I) hidrojen peroksitsiz ortam, (II) 11,6 mM hidrojen peroksitli ortamda alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	65
Şekil 5.38. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta $PtBr_2$ derişiminin hidrojen peroksitin yükseltgenme pik akımına etkisi.....	66
Şekil 5.39. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta, $PtBr_2$ 'de kaplama süresinin hidrojen peroksitin yükseltgenme pik akımına etkisi.....	67
Şekil 5.40. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için H_2O_2 'nin artan derişimiyle (I) 1 μ M, (II) 2 μ M, (III) 3 μ M, (IV) 4 μ M, (V) 5 μ M, (VI) 6 μ M, (VII) 7 μ M, 0 V – +0,8 V bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	68

Şekil 5.41. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta H_2O_2 derişimiyle yükseltgenme akım değerlerinin değişimi.....	68
Şekil 5.42. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için H_2O_2 artan derişimiyle (I) $1\mu M$, (II) $2\mu M$, (III) $3\mu M$, (IV) $4\mu M$, (V) $5\mu M$, (VI) $6\mu M$, (VII) $7\mu M$, $+0,8 V - -0,6 V$ bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	69
Şekil 5.43. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için H_2O_2 derişimiyle indirgenme akım değerlerinin değişimi.....	69
Şekil 5.44. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta $+0,3 V$ sabit gerilimde alınan konoamperometrik cevap eğrisi.....	71
Şekil 5.45. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta $+0,3 V$ sabit gerilimde konoamperometrik cevap eğrisine ait Cottrell grafiği.....	71
Şekil 5.46. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta $-0,34 V$ sabit gerilimde alınan konoamperometrik cevap eğrisi.....	72
Şekil 5.47. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta $-0,34V$ sabit gerilimde konoamperometrik cevap eğrisine ait Cottrell grafiği.....	72
Şekil 5.48. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için ($40mV/s, 60mV/s, 80mV/s, 100mV/s, 200mV/s, 300mV/s, 400mV/s$) alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	74
Şekil 5.49. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta pik akımlarının tarama hızı ile değişimi.....	74
Şekil 5.50. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi.....	75
Şekil 5.51. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta elde edilen dönüşümlü voltagramlar için pik potansiyellerinin tarama hızının logaritmasıyla ile değişimi.....	75
Şekil 5.52. Tampon çözelti pH sına bağlı olarak elde edilen, (I) kaplanmamış Pt elektrotta alınan akım dęerleri, (II) PVF ile kaplanmış Pt elektrotta alınan akım değerleri, (III)PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta alınan akım değerleri.....	76

Şekil 5.53. Tampon çözelti derişimine bağlı olarak elde edilen, (I) kaplanmamış Pt elektrotta, (II) PVF ile kaplanmış Pt elektrotta, (III) PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta alınan akım değerleri.....	77
Şekil 5.54. 15 °C ile 35 °C sıcaklıkları arasında, (I) kaplanmamış Pt elektrotta (II) PVF ile kaplanmış Pt elektrotta (III) PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta alınan akım değerleri.....	78
Şekil 5.55. Kaplanmamış Pt elektrot için Arrhenius grafiği.....	79
Şekil 5.56. PVF kaplanmış Pt elektrot için Arrhenius grafiği.....	79
Şekil 5.57. PVF kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için Arrhenius grafiği.....	80
Şekil 6.1. (I) Kaplanmamış Pt elektrot, (II) PVF ile kaplanmış Pt elektrot, (III) PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için 0V - +0,8V bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	83
Şekil 6.2. (I) Kaplanmamış Pt elektrot, (II) PVF ile kaplanmış Pt elektrot, (III) PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için -0,6V - +0,8V bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramlar.....	83

1.GİRİŞ

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar elektrosentez, elektrokataliz ve enerji dönüşümü amacıyla kullanılmaktadır. Metalik bir elektrodu ince bir elektroaktif polimerle kaplamak modifiye elektrotların hazırlanmasında en uygun yöntemdir. Elektrotun yüzey özellikleri, polimer film kaplanmasıyla kontrol edilebilir. Bu nedenle bu elektrotlar elektroanaliz amacıyla kullanılmaktadır. Eser miktardaki iyonların seçimli ve duyarlı olarak belirlenmesini amaçlayan analitik yöntemlerin gelişmesinde kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar büyük önem taşır. Bunun yanında elektrokimyasal tepkime hızının denetlenmesi gibi özellikleride elde etmede de kullanılmaktadır. Ayrıca elektron aktarım tepkimlerinin hızlandırılması, seçimli biriktirme ve elektrot yüzeyine biyolojik reaktiflerin tutunmasıyla elde edilen biyosensörlerle yapılan çalışmalar polimer film elektrotlarının uygulamalarına örnektir.

Vinilferrosenin polimerizasyonu Pt elektrot yüzeyine kaplanan ince polimer filmlerin elektrokimyasal davranışı, bu filmlerin yükseltgenme ve indirgenmesi arasındaki yük aktarımı, difüzyon hızları ve aktivite ilişkileri çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Literatürde verilen çeşitli çalışmalarda elektrokimyasal olarak polivinilferrosen kaplanmış Pt elektrotlarda polimer filmin karalılığı, bu elektrodun bir referans elektrot olarak kullanılabilirliği, polimer filmin yapısı ve elektron transfer mekanizması, bu elektrot ile yapılan dönüşümlü voltametrik çalışmalar ile bu çalışmaya ait sayısal simülasyon modelinin çıkarılması da gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm bu çalışmalar PVF'nin modifiye edici olarak önemini belirtmektedir.

Hidrojen peroksitin hızlı, doğru, güvenilir ve ilave reaktifler kullanılmaksızın analizi kimyasal, biyolojik, klinik ve diğer pek çok alanda büyük bir öneme sahiptir. Hidrojen peroksit düşük konsantrasyonlar da biyolojik ve çevresel çalışmalarda, yüksek konsantrasyonlarda kozmetik ve siterilazasyon çözeltilerinde kullanılır. Kromotografik, kalorimetrik, fotometrik ve elektrokimyasal yöntemler bu analizde kullanılan analitik metodlardır. Kromotografik, kalorimetrik, fotometrik metodlar

uygulanmasının fazla zaman gerektirmesi ve otomasyon zorluğu nedeniyle tercih edilmeyen yöntemlerdir. Elektrokimyasal sensörler hidrojen peroksitin belirlenmesinde en uygun düzeneklerdir. Ayrıca oksidaz türü enzimleri temel alan biyoanalitik sistemlerde hidrojen peroksit sensörlerinin kullanılması nedeniyle hidrojen peroksitin amperometrik tayini büyük önem taşımaktadır. Enzim elektrot alanında en yaygın kullanılan enzimler oksidaz ailesinden olan enzimlerdir. Bu tür enzimlerde enzim-substrat tepkimesi sonucu reaksiyon ürünü hidrojen peroksittir. Bu nedenle hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenme ya da indirgenme reaksiyonlarını daha düşük gerilimlerde gerçekleştirebilmek veya elektrot tepkimelerinin akım şiddetini arttırabilmek için kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar oldukça ilgi çekmektedir. Hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenmesinde ve indirgenmesinde katalitik materyal olarak platin metalinin kullanılabileceği bilinmektedir ve karbon üzerinde dağıtılmış Pt taneciklerinin katalitik elektrot olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar literatürde bulunmaktadır.

Bu çalışmada; hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve hidrojen peroksitin elektrot tepkimeleri için katalitik elektrotlar geliştirilmesi amaçlanmıştır. Hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışı öncelikle kaplanmamış Pt elektrotta, polivinilferrosen ile kaplanmış Pt elektrotta, polivinilferrosen ile kaplanmış ve platin biriktirilmiş Pt elektrotta, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri ile incelenmiştir. Kaplanmamış Pt elektrotta elde edilen sonuçlar modifiye edilmiş Pt elektrotlarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak elektrot yüzeyindeki PVF merkezlerinin ve polimer yapıda biriktirilen platinin, hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışına etkileri incelenmiştir.

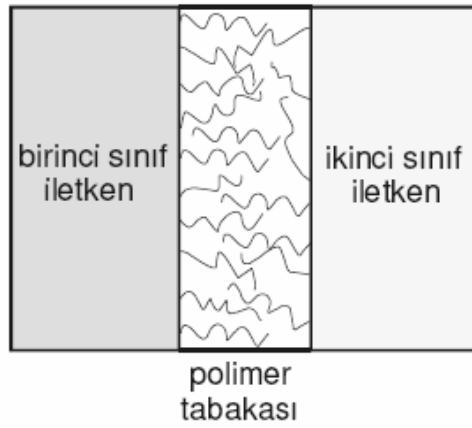
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Modifiye Elektrotlar

Modifiye elektrotların bulunuşu ve çeşitli kimyasal çalışmalarda kullanımı iletken polimerden daha eskidir. Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler uygun bir yöntemle tutunur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri gibi önceden var olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyinde farklı bir çalışma aralığı kullanılabilir, ayrıca seçimlilik ya da katalizörlük gibi vasıflar da kazandırılabilir. Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin, elektrotun iletkenliğini kaybettirmemesine dikkat edilmelidir. Bunun gereği olarak ya modifiye edici madde iletken olmalıdır ya da elektrotun iletkenlik özelliklerini yitirmeyeceği derecede ve biçimde kaplanmalıdır. Modifiye edici malzemeler organik veya inorganik olabilir. Organik madde olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık inorganik madde olarak ligandlar, kompleksler ya da metal oksitleri kullanılır. Modifiye edici malzemeler korozyondan korunma ve elektroanalitik kimya gibi birçok alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tekrarlanan birimlerden (monomerlerden) oluşan büyük moleküllerin bir araya gelmesiyle polimerik maddeler oluşur. Geçen yüzyılın başından beri hayatımıza girmeye başlayan yapay polimerler, çeşitli amaçlar için yaygın biçimde kullanılmaktadır. “Polimerler yalıtkan malzemelerdir” fikri 70’li yıllarda son bulmaya başlamıştır; zira daha önce sentezlenmiş olan fakat iletkenlik vasfından bahsedilmeyen bazı polimerlerin, şartlara bağlı olarak, elektrik akımını ilettebildiği gözlenmiştir. Sonrasında, iletken polimerlere artan ilgiyle beraber, bu konuda yapılan çalışma sayısı artmış, sağlanan gelişme neticesinde “organik metaller” adı altında yeni bir çalışma sahası doğmuştur. İletken polimerler, analitik kimya dahil diğer kimya anabilim dallarında da çalışma konusu olmuştur. Analitik kimyacılar polimerlerin daha çok iletkenlik özellikleriyle ilgilenmişlerdir. İletken polimerlerden öncede modifiye elektrotlar üzerinde analitiksel çalışmalar yapılmıştır.

Polimer modifiye elektrotlarının bazılarında, polimer filmlerinin elektrokimyasal reaktif merkezler içermesi mümkün olabilir. Elektrokimyasal aktif merkezler, elektrot ile substrat arasındaki elektron transfer reaksiyonlarını yürütürler. Elektrot yüzeyi belirli bir kalınlıktaki polimer filmi ile kaplanmış bu tip bir elektrot, elektrokimyasal bir sisteme sahiptir (Şekil.2.1). Bu tür elektrotlarda birinci sınıf iletken olarak genelde bir metal, ikinci sınıf iletken genelde bir çözelti ve bu ikisinin arasında elektrokimyasal olarak aktif bir polimer tabakası bulunmaktadır. Bu polimer tabakası genelde elektronik ve iyonik iletkenlik özelliklerinin her ikisine de sahiptir. Çözeltideki türlere elektronların transferi iki arayüz (metal-polimer ve polimer-çözelti arayüzleri) ve filmin içinde olduğu düşünülen bir reaksiyon vasıtası ile gerçekleşir (Inzelt, G., 1994).



Şekil 2. 1. Metal-polimer ve polimer-çözelti arayüzlerinin şematik gösterimi

Bu konuyla ilgili olarak Murray ın yaptığı çalışmada bir redoks polimer filmi elektrodu, birden fazla tek tabaka (mono-layer) içeren moleküler bir kaplamaya sahip herhangi bir iletken olarak tarif edilmiştir. Her bir tabakanın da elektroaktif merkez gibi davranacağını sonucuna varılmıştır. Bu açıdan bakıldığında, tek bir tabaka polimerik madde ile kaplı olan elektrotlarda, polimer ayrı bir faz halinde bulunmadığından polimer film elektrotları kategorisine girmediği bulunmuştur. Tek tabaka filmlerinin, kuvvetlice adsorplanmış bir molekülden oluşan tabaka olduğu belirlenmiştir (Murray vd, 1997).

Elektrotların polimerik filmlerle kaplanarak hazırlanması ve bu elektrotların elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir.

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

$AgNO_3$ çözletisine daldırılarak modifiye edilen camsı karbon elektrot; dönüşümlü voltametri, vakum teknikleri (AES ve XPS) ve STM ile çalışılmıştır. Ag^+ derişimi, bekletme zamanı, $AgNO_3$ çözletisindeki oksijen varlığının etkisini incelenmiştir. Gümüş ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun dönüşümlü voltagram gümüş elektrodunkine benzemektedir. Camsı karbon elektrotta biriktirilen gümüş miktarı modifiye işleminden önceki ön işlemlere bağlıdır. Elde edilen sonuçlar, Ag^+ ’nın indirgenmesinde fonksiyonel grupların aktif merkezler olarak rol oynadığını göstermektedir. Metal parçacıkları yüzeyde düzenli olarak birikmemektedir. Çalışma sonucunda modifikasyon işlemi için mekanizma önerilmiştir (Dekanski vd., 2000).

Pt metali elektrokatalitik aktivitesi nedeniyle modifiye elektrotların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Pt literatürde pek çok çalışmada; metanol yakıt hücrelerinde elektron aktarım yolu olarak, H_2O_2 ’nin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesinde, O_2 ’nin elektrokatalitik indirgenmesinde ve biyosensörlerde kullanılmıştır.

Nitrit insan yaşamında ve çevrede önemli bir kirlilik kaynağıdır. İnsan sağlığında tehlike oluşturması nedeniyle çevresel ortamda nitrit belirlenmesi büyük önem taşır. Nitritin belirlenmesinde çabuk cevap alma, yüksek hassaslık, düşük limitleri belirlemedeki etkinliği ve kolay kullanım nedeniyle nitritin belirlenmesinde elektrokimyasal modifiye elektrotlar kullanılmıştır. Bu amaçla Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; polipirol kompozit yüzeyde camı karbon elektrot üzerinde dönüşümlü voltametrik yöntemle biriktirilmiştir. Polipirol camı karbon elektrot üzerine immobilize edilmiş daha sonra Pt, bu yüzey üzerine biriktirilerek (PPy–Pt/GCE) modifiye elektrodu elde edilmiştir. Nitritin elektrokatalitik indirgenmesi sülfürik asit çözeltisi içerisinde PPy–Pt/GCE elektrodu kullanılarak incelenmiştir. Hazırlanan elektrotun nitrik asitin indirgenme reaksiyonlarının incelenmesinde yüksek düzeyde elektrokatalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Asidik ortamda; dönüşümlü voltametri 20 mVs^{-1} hızda gerçekleştirilmiş ve nitritin indirgenme piki $-0,1224 \text{ V}$, $0,566 \mu\text{A}$ de gözlenmiştir (Li ve ark., 2007).

Wang ve çalışma grubunun araştırmasında; camı karbon elektrot üzerinde kolin (Ch) immobilizasyonu yapılmış ve bu modifiye yüzey üzerinde Pt biriktirilerek Pt/Ch/GCE modifiye elektrotu elde edilmiştir. Modifiye elektrodun karakteristik özellikleri taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ray difraksiyonel spektroskopisi (XRD), ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIM) yöntemleriyle incelenmiştir. Elde edilen bu modifiye elektrodun metanol ve nitritin elektrokimyasal yükseltgenmesinde elektrokatalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Wang ve ark., 2007).

Metanol yakıt hücreleri; basit tasarımı, düşük reaksiyon sıcaklığı, metanolün depolanabilmesi ve kolay tedarik edilebilmesi nedeniyle alternatif yakıt elde etme çalışmalarında kullanılmaktadır. Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda; Polipirol-modifiye nasyon kompozit membranı üzerinde Pt'nin direkt biriktirilmesi metodu kullanılmıştır. Hazırlanan modifiye elektrodun proton iletkenliği ve metanol geçirgenliği yapılan deneysel çalışmalarla açığa çıkarılmıştır. Bu sebeple metanol yakıt hücresinin hazırlanmasında, Pt oda sıcaklığında platinik klorürün kimyasal indirgenmesi ile polipirol kompozit modifiye elektrodun üzerinde biriktirilmiştir. Taramalı elektron mikroskopisi ölçümleri yapılarak, Pt parçacıklarının

Pt/PPy/Nafyon elektrot üzerinde homojen bir şekilde gözenekli yapıda yer aldığı gözlenmiştir. Metanol yakıt hücresi uygulamaları için yeni bir membran elektrot hazırlamada polipirol modifiye nafyon elektroduna direkt Pt biriktirilmesinin uygun bir yöntem olduğu belirlenmiştir (Li ve ark., 2007).

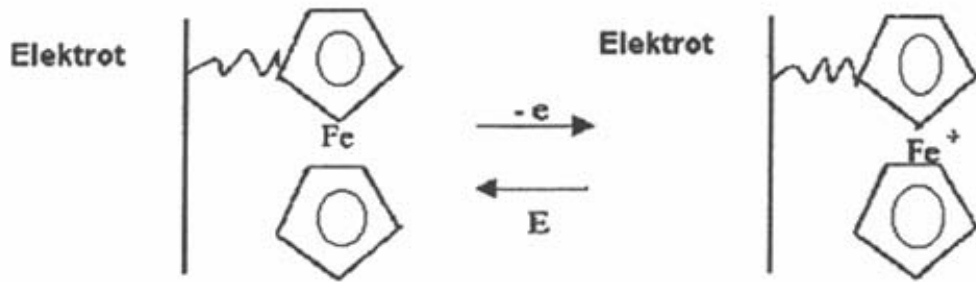
Sentetik bor metaliyle kaplanmış elmas yüzeye (BDD), Pt biriktirilmesi iki yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Birinci yöntem; kimyasal biriktirme, ikinci yöntem; potansiyostatik koşullarda elektrokimyasal biriktirmedir. Kimyasal biriktirme yöntemine göre elektrokimyasal biriktirme ile bor metaliyle kaplanmış elmas yüzeye daha fazla Pt biriktirildiği belirlenmiştir. Asidik ortamda elektrokimyasal Pt biriktirme kronoamperometrik yöntemle aydınlatılmıştır. Yüzeyde biriktirilen Pt parçacıklarının stabilitesi düşüktür ve Pt parçacıkları yüzeyden kolaylıkla ayrılmıştır. Hazırlanan Pt/BDD elektrodu asidik ortamda metanolün yükseltgenmesinin incelenmesinde kullanılmıştır. Çalışma sonucunda metanolün yükseltgenmesinde çok basamaklı biriktirme yönteminin tek basamaklı biriktirme yönteminden daha yüksek kütle aktivitesi gösterdiği ortaya çıkarılmıştır (F. Montilla, 2003).

Azar ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada; fenildiaminlerin elektropolimerizasyonu için yeni bir elektrot substratı olarak ve polimer film modifiyeli elektrot üretimi için Al/Pd elektrodu oluşturmuşlardır. Poly(o-fenilendiamin) (PoPD), poly(m-fenilendiamin) (PmPD) and poly(p-fenildiamin) (PpPD) film kaplı Al/Pd elektrodu, Pt parçacıklarının elektrokimyasal biriktirilmesi ile modifiye edilmiştir. Metanolün elektrokimyasal oksidasyonu, destek elektrolitin 0,1M H₂SO₄ olduğu ortamda Al/Pd/Pt elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle çalışılmıştır. Metanolün konsantrasyonu, ortalama sıcaklık ve polimer film kalınlığı gibi faktörler incelenmiş ve her bir faktör için optimum değerler bulunmuştur. Sonuçta; Al/Pd'nin PPDA senstezenmesinde uygun substrat olduğu ve metanolün yükseltgenmesinde, Al/Pd/Pt elektroda PPDA filminin kaplanmasıyla elde edilen elektrodun elektroaktivitesinin Al/Pd elektrota Pt biriktirilmesi ile elde edilen Al/Pd/Pt elektrodunun elektroaktivitesinden daha fazla olduğu belirlenmiştir (Azar ve ark., 2006).

2.2. Polivinilferrosen Modifiye Elektrotlar

Ferrosen tersinir bir elektron aktarımıyla kolaylıkla ferrosenyum katyonuna yükseltgenebilen fonksiyonel bir moleküldür. Ferrosen içeren doymamış bileşiklerden vinilferrosenin radikal homo ve kopolimerizasyonu incelenmiş ve serbest radikal başlatıcılarla polimerleştiği bulunmuştur (Aso ve ark. 1969).

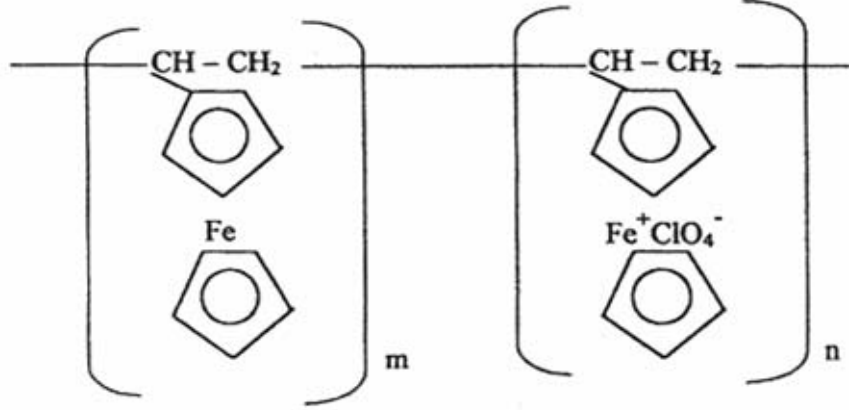
Kimyasal polimerizasyonla elde edilmiş polivinilferrosenin (PVF) elektrot yüzeyine kaplanması metilen klorürdeki PVF çözeltisinden; a) Elektrot yüzeyine elektrokimyasal çöktürme b) Daldırıp kurutma ya da c) Damlatma-döndürerek buharlaştırma yöntemleri kullanılabilir. Elektrokimyasal çöktürme yönteminde polimer çözeltisine daldırılan elektroda uygun bir gerilim uygulanarak yapılan elektrolizle polimerin yükseltgenmiş formu elektrot yüzeyinde biriktirilir. Daldırıp-kurutma yönteminde elektrot polimer çözeltisinde bir süre bekletildikten sonra kurutulur, damlatma-döndürerek buharlaştırma yönteminde ise elektrot yüzeyine polimer çözeltisi damlatılıp elektrodun döndürülmesi yoluyla çözücü buharlaştırılır. PVF bir redoks polimeridir, yani polimerin kendisi de elektroaktiftir. Elektriksel iletkenlik polimerin yapısındaki yükseltgenmiş ve indirgenmiş gruplar arasında elektron atlaması yolu ile sağlanır. Değişik yöntemler kullanılarak PVF ile kaplanan elektrotlarda yüzeye bağlanmış bir ferrosen polimerinin tersinir bir yükseltgenme indirgenme tepkimesi verdiği bulunmuştur (1980 Umana ve 1993 Gülce).



Şekil 2.2. Ferrosen Polimerinin yükseltgenme-indirgenme tepkimesi (Umana 1980)

Elektrokimyasal olarak katkılanmış PVF filmleri, metilen klorürde çözülmüş PVF'nin sabit gerilimdeki anodik elektrolizi ile hazırlanmıştır. Elektrot yüzeyine biriktirilen polimerin ClO_4^- karşıt anyonu ile ferrosen ve ferrosenyum gruplarını

içeren kısmen yükseltgenmiş bir yapıda olduğu ileri sürülmüştür (Shirota ve ark. 1984).



Şekil 2.3. Elektrokimyasal olarak katkılanmış PVF (Shirota ve ark. 1984)

Elektrokimyasal olarak biriktirilmiş PVF'nin dağılmış yansıma (elektronik diffuse reflection) spektrumunda, 460 ve 625 nm'de ferrosen ve ferrosenyuma ait absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Bu polimerin oda sıcaklığındaki yaklaşık iletkenliği $1 \times 10^5 \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Bu iletkenliğin katkılama derecesine bağlı olduğu %60 katkılama ile en büyük iletkenlik değerinin elde edildiği belirtilmiştir. Pt elektrot üzerine anodik elektrolizle biriktirilmiş PVF filmlerinin kararlı hızlı ve tersinir redoks davranışları gösterdiği Bard grubu tarafından belirlenmiştir. Ferrosen ve ferrosenyum içeren kısmen yükseltgenmiş polimer filmleri sabit ve tekrarlanabilir gerilim göstermişlerdir. Bu elektrotların referans elektrot olarak kullanılabilirliği denenmiştir. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde 3,1 mM tiyoantrasenin bu referans elektrotta karşı bir Pt elektrottaki yükseltgenmesi amacıyla 21 saat sürekli gerilim taraması yapılmıştır. Bu süre içinde $\pm 2 \text{ mV}$ ortalama bir sapma ile sabit pik gerilimi ölçülmüştür. Ancak benzonitril, metanol, dimetilformamit ve suyun çözücü olarak kullanıldığı deneylerde elektrodun daha az kararlı olduğu gözlenmiştir (Peerce, 1980 ve Bard, 1997).

Daldırma kurutma yöntemiyle kaplanmış PVF film elektrotların dönüşü voltametrik ve kronoamperometrik davranışlarına destek elektrolitin türünün ve derişiminin etkisi incelenmiştir. Kullanılan destek elektrolitin türü ve derişimi ile pik gerilim ve akımlarının değiştiği gözlenmiştir. Bunun nedeni yüzeydeki filmin

yükseltgenmesi sonucu elektrolit anyonlarının yapıya girerek tuz oluşturmaları ile açıklanmıştır. Elektrolit derişiminin artmasıyla yükseltgenmiş filmin daha da yoğun bir yapı oluşturduğu ve difüzyonun güçleştiği belirtilmiştir (Iwakura ve ark. 1987).

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

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

Gölce ve çalışma grubu (1993), yaptıkları bir çalışmada iyodür, tiyosiyanat ve siyanürün elektroyükseltgenme davranışlarını polivinilferrosenyum kaplı Pt elektrotlarla, dönüşümlü voltametri ve diferansiyel pulse anodik sıyırma voltametri yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. IR ve UV spektroskopik data ve diferansiyel tarama kalorimetri (DSC) ölçümleri göstermiştir ki; bu anyonların polimerik yapıda anyon değişiminin sonucu olarak biriktirilmekte olduğunu göstermiştir. Bu anyonların filmde anodik sıyırma ile ayrılmaları önderiştirmeden sonra gerçekleştirilmiştir. Tiyosiyanat ve iyodür iyonları karşıt iyonlar olarak film yapısı içinde biriktirilirken, siyanürün fazlası filmin fiziksel özelliklerinde geri dönüşümü olmayan değişikliklere neden olmuştur. Buradan anlaşıldığı gibi PVF modifiye yüzeylerin elektrokimyasal özelliklerinin anyonik çözeltilerde oldukça

duyarlı olduğu ve fosfat gibi diğer elektroinaktif anyonların polimerik filmin elektroaktifliğini kaybetmesinde etkili olduğu belirlenmiştir.

Gölce ve çalışma grubu (1994), başka bir çalışmada antrasen ve bunun bazı türevlerinin polivinilferrosenyum kaplı Pt elektrot yüzeyindeki elektroindirgenme davranışları incelemişler ve kaplanmamış Pt yüzeyde asetonitril/0,1M TBAP çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanarak karşılaştırmışlardır. Filmde elektrot reaksiyonlarından sonra meydana gelen yapısal değişiklikler IR spektroskopisi ve DSC ölçümleri ile takip edilmiştir. Antrasen türevlerinin katalitik indirgenmesi elektrot reaksiyonlarının kaplanmış yüzeyde yapılmasıyla meydana gelmiştir. Bu çalışma, $PVF^+ClO_4^-$ 'nin çözeltideki türlerin indirgenmesi için kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot olarak kullanıldığında katalitik özelliklerinin ne kadar önemli olduğunu göstermiştir.

Aynı grup tarafından polivinilferrosenyum kaplı Pt elektrodunda antrasen ve 9,10-difenil antrasenin elektroyükseltgenme davranışı incelenmiş ve asetonitril/0,1 M TBAP çözeltisinde dönüşümlü voltametri kullanılarak kaplanmamış Pt yüzeydeki cevap karşılaştırılmıştır. Elektrot reaksiyonundan sonra film yapısında meydana gelen değişiklikler IR spektroskopisi ile tayin edilmiştir. Elektrot potansiyeli +1,5 ve 0,00 V arasında döndürüldüğünde kinon ve hidroksi substite tipi ürünlerinin oluşumunun açıklanabileceği gösterilmiştir. Antrasenin katalitik yükseltgenmesi, potansiyel döngüsünün +1,50 ve -2,30 V arasında tutulmasıyla elde edilmiştir. Bu çalışma ortamında PVF merkezlerinin antrasenin indirgenmesini katalizlediği ortaya çıkmıştır (Gölce ve ark. 1994-b).

Gölce ve çalışma grubu (1995-a), diğer bir çalışmalarında aerobik çözelti koşullarında basit, duyarlı, kararlı, düşük maliyetli ve hızlı cevap alınabilen bir glukoz sensörü tanımlamışlardır. Elektrodun akım cevabı hem voltametrik pik akımı değerleri, hem de kararlı akım değerleri elde edilerek tayin edilmiştir. Bu çalışmada aerobik koşullar altında glukoz tayini için glukoz oksidazın PVF redoks polimere immobilize edilerek kullanılabileceği ilk kez belirlenmiştir. Polimerik materyalin ferrosenyum merkezlerinin, enzimatik reaksiyonu boyunca üretilen hidrojenperoksitin yükseltgenmesi için görünür bir aracı olduğu belirlenmiştir.

Aynı çalışma grubu bir diğer çalışmada, glukoz oksidaz ve invertazın polivinilferrosenyum perklorat film içine birlikte immobilize edilmelerine dayanarak, basit, hassas, kararlı ve düşük maliyetli bir sukroz sensörü geliştirmiştir. İvertaz, α -glukoz ve β -fruktozun sukroza dönüşümünü katalizler. Sık kullanılan bir üçüncü enzim olan ve mutarasyon için kullanılan mutorazın kullanımını elimine eden ortam katalizörü olan fosfat iyonları α -glukoz ve β -fruktoza dönüşümü sağlar. Glukoz oksidaz H_2O_2 üreterek glukonik asitin β -glukoza yükseltgenmesini katalizler. O_2 'nin indirgenme akımına dayalı sukroz elektrotlarının aksine H_2O_2 'in yükseltgenmesine dayanan akımı PVF^+ merkezlerinin katalizlediğini ortaya çıkarmışlardır (Gülce ve ark. 1995-b).

β galaktosidaz ve glukoz oksidazın redoks polimeri olan polyvinilferrosenyum perklorat ($PVF^+ClO_4^-$) içinde birlikte immobilize edilmesiyle laktoz tayini için bir enzim elektrot geliştirilmiştir. Elektrodun amperometrik cevabı enzimatik olarak üretilen H_2O_2 'nin elektroyükseltgenmesini sağlayan +0,7 V'da ölçülmüştür. Optimum pH=7,8 olarak belirlenmiştir. Substrat, tampon derişimi ve pH'nın elektrot cevabına etkisi incelenmiştir. Laktoz tayini için polarimerik, kromatografik, spektroskopik ve titrimetrik metotlar çok kullanılmaktadır. Bu yöntemler genellikle yorucu, zaman alıcı ve pahalıdır. Enzim immobilizasyon tekniklerinin elektrokimyasal sensörlerle kullanıldığında daha hızlı ve ucuz analiz metotları olarak çok daha kullanışlı olduğu belirlenmiştir (Gülce ve ark. 2002-a).

Polivinilferrosenyum perklorat kaplı Pt elektrot yüzeyine galaktoz oksidaz immobilize edilerek galaktoz tayini için, yeni bir enzim elektrodu geliştirilmiştir. Enzim elektrodunun amperometrik cevabı SCE'ye karşı +0,70 V'da ölçülmüştür. Enzim elektrot cevabı üzerine galaktoz derişimi ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Doğrusal çalışma aralığı 40,0 mM'a kadar ve cevap süresi 30-40 s olarak bulunmuştur (Gülce 2002-b).

Gülce ve çalışma grubu (2002-c) diğer bir çalışmada, alkol tayini için polivinilferrosenyum perklorat kaplı Pt elektrot yüzeyinde alkol oksidaz tutuklayarak, yeni bir enzim elektrodu geliştirmişlerdir. Enzimatik olarak üretilen H_2O_2 'nin elektroyükseltgenmesi sabit +0,7 V'da ölçülerek amperometrik cevap

alınmıştır. Enzim elektroduna substrat tampon ve enzim derişimi, pH ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Çalışma sıcaklığı 30°C ve optimum pH=8,0 olarak belirlenmiştir. Enzim elektrodunun duyarlılığı sırasıyla: metanol > etanol > n-butanol > benzil alkol şeklindedir. Lineer cevabın metanol için 3,7 mM, etanol için 3,0 mM, n- butanol için 6,2 mM, benzil alkol için 5,2 mM'a kadar olduğu belirlenmiştir. İmmobilize enzim sisteminde metanol için görünür Michaelis-Menten sabiti (K_{Mapp}) 5,78 mM ve aktivasyon enerjisi 38,07 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Aydın ve çalışma grubu yaptıkları çalışmada laktatin amperometrik ölçümü için, Pt elektrot üzerine kaplanan $PVF^+ClO_4^-$ de laktat oksidaz tutuklamışlardır. Geliştirilen elektroda sıcaklık, pH, polimer film kalınlığı ve enzim konsantrasyonu araştırılmıştır. Bu enzim elektrodu için doğrusal konsantrasyon aralığı 0,05-0,6 mM olarak bulunmuştur. Bulunan maksimum akım değeri diğer çalışmalarda bulunan değerlerden daha yüksektir. Hazırlanan enzim elektrot için günlük olarak ölçülen akım değerlerine bakılarak kararlılık 15 gün olarak bulunmuştur (Aydın ve ark. 2002).

Yıldız ve çalışma grubu, organik peroksitler, t-btilhidroperoksit, 2-btanon peroksit, kmenhidroperoksit ve t-btil perasetat ölçümü için amperometrik bir enzim elektrodu geliştirmişlerdir. Enzim elektrodu polivinilferrosenyum film içinde horseradish peroksidaz elektrostatik immobilizasyon ile hazırlanmıştır. $PVF^+ClO_4^-$ film Pt elektrot zerine 0,7 V'ta 0,1 M TBAP'daki metilenklorr içindeki polivinilferrosenin elektroykseltgenmesi ile kaplanmıştır. Modifiye enzim elektrodu pH=8,5 0,05 M fosfat tamponunda HRP'nin anyon değiştirmesi ile hazırlanmıştır. Film kalınlığı, immobilizasyon sırasındaki enzim konsantrasyonu, sıcaklık gibi parametrelerin enzim elektrodunun performansı üzerine etkileri araştırılmıştır (Yıldız ve ark., 2002).

Patel ve çalışma grubu, silikajel partklleri üzerine polivinilferrosen içeren redoks aracının sentezini yapmışlardır. Bu polimerik aracı ile hazırlanan karbon pasta elektrotların sulu ortamda kararlılığına bir ay boyunca bakılmıştır. Sonuçlara göre bir ay sonunda başlangıçtaki aktivitenin yaklaşık %70'ni koruduğu gözlenmiştir. Farklı potansiyellerde bu aracıyı ve glukoz oksidazı içeren karbon pasta elektrodun

amperometrik ölçümlerinin artan glukoz derişimiyle doğrusal ilişki gösterdiğini gözlemişlerdir (Patel ve ark., 2003).

Gölce ve çalışma grubu, bir diğer çalışmada kolin tayini için yeni bir enzim elektrodu geliştirmişlerdir. Enzim elektrodu polivinilferrosenyum perklorat kaplı Pt elektrot yüzeyine kolin oksidaz tutuklanması ile hazırlanmıştır. H_2O_2 'in yükseltgenmesine ait akımı ölçülmüştür. Kolin derişimi, çalışma sıcaklığı ve pH' in enzim elektrodun cevabı üzerine etkileri çalışılmıştır. Cevap süresi 60-70 s ve lineer çalışma aralığı 1,2 mM kolin derişimi olarak bulunmuştur. Hazırlanan bu enzim elektrot için Michaelis-Menten sabiti aktivasyon enerjisi sırasıyla 2,32 mM ve 38,91 kJ/mol olarak bulunmuştur (Gölce ve ark., 2003).

Bir başka çalışmada Pt elektrot yüzeyindeki polivinilferrosenyum perklorat matriksi içerisinde asetilkolin esterase ve kolin oksidaz tutuklanarak sulu çözeltide asetilkoline duyarlı yeni bir enzim elektrot geliştirilmiştir. Enzim elektrot cevabı üzerine polimerik film kalınlığı, pH, sıcaklık, substrat ve enzim konsantrasyonlarının etkileri araştırılmıştır. Optimum pH 7,4 ve çalışma sıcaklığı 25°C olarak kullanılmıştır. Cevap süresi 30-50 s, lineer çalışma aralığının üst sınırı 1,17 mM asetil kolin derişimi olarak bulunmuştur. İmmobilize enzim sistemi için görünür Michealis-Menten sabiti ve aktivasyon enerjisi sırasıyla 1,74 mM asetilkolin ve 14,92 kJ/mol'dur (Şen ve ark., 2004).

Gölce ve arkadaşları, tarafından yapılan bir çalışmada anaerobik çözelti ortamında glukoz tayini için Pt polivinilferrosenyum matriksine glukozoksidaz immobilizasyonu ile amperometrik enzim elektrodu geliştirmiştir. Polimer film kalınlığı, biriktirilen enzim miktarı, aracının miktarı, glukoz konsantrasyonu, uygulanan potansiyel, ortam pH'ı gibi parametrelerin enzim elektrodunun cevabına etkileri incelenmiştir. Cevap süresi 30-40 s, elektrolit çözeltisinin pH'ı 7,4, çalışma sıcaklığı 25°C ve doğrusal cevabın 5,0 mM'a kadar glukoz konsantrasyonunda olduğu bulunmuştur. Girişim yapabilecek türlerin girişim sinyalleri ölçülmüştür (Gölce ve ark., 2005).

Gölce ve arkadaşları, oksijenin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarının belirlenmesinde camı karbon elektrot ve polyvinilferrosen kaplanmış camı karbon elektrotta incelemiştir. 0,1M NaClO₄ çözeltisinde camı elektrotta -0,85 V'da tek adımda iki elektronlu gerçekleşirken, pH $\geq$ 6 fosfat tamponunda PVF-GC elektrodta ve PVF-Ag-GC elektrotta -0,55 V' da iki elektronlu, -0,8 V'da iki elektronlu olmak üzere iki adımda toplam dört elektronlu gerçekleştiği dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri kullanılarak bulunmuştur (Gölce ve ark., 2005).

Subramaian ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; benzen çözeltisi içerisinde 75 °C' de bütlnitril kullanılarak HTPB (hidroksi poly bütadien) ve vinil ferrosen tarafından polybütadien-g-polyvinilferrosen kopolimeri sentezlenmiştir. HTPB-g-PVF içerisindeki ferrosenin bağlandığı kimyasal bağlar incelenmiştir. HTPB üzerindeki bağlanma bölgeleri araştırılmış ve bu bölgelerin yerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmanın sonucunda kimyasal olarak, ferrosen bağların çözelti içerisindeki taşıyıcı iyonların miktarını artırdığı ve bu artışın bağ içerisindeki katalitik aktif bölgelerden kaynaklandığını belirlemişlerdir (Subramaian ve ark., 2006).

Zeng ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; polyvinilferrosenin elektrokimyasal karakterizasyonu saf ve 0,1 M iyonik çözelti içerisinde incelenmiştir. İyonik çözelti içerisinde PVF'nin redoks tepkimesindeki iyon ve çözelti arasındaki mekanizması aydınlatılmıştır. 0,1 M 1-bütıl-3-metil tetraflorborat ve 0,1 M metan sülfonik çözeltileri içerisinde dönüşümlü voltaqramlar alınarak, PVF redoks tepkimlerinin karakterizasyonu elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsan tekniğı kullanılarak belirlenmiştir. İyonik çözeltideki polimer yapıların, 0,1 M metan sülfonik çözeltisi içerisindeki yapılarla birleştini ortaya çıkarmışlardır. PVF polimeri ile sadece anyonlar değil aynı zamanda iyonik çözelti molekülerinde etkileşime girdini belirlemişlerdir. PVF yükseltgenmesi esnasında aşırı miktardaki pozitif yük birikimini dengelemek için, katyonların PVF polimerinden uzaklaştini gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda, iyonik çözeltilerin PVF redoks tepkimleri için sadece bir elektrolit değil aynı zamanda bir çözücü olduğunu belirlemişlerdir (Xiangqun ve ark., 2008).

2.3. Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışları

Marzouk; amperometrik olarak hidrojen peroksitin belirlenmesini, Pt elektrot üzerinde anodik oksidasyon ile gerçekleştirmiştir. Bu yöntemin avantajları, geniş kombine sinyaller alınması ve daha düşük hata verme olasılığıdır. pH=7,0 fosfat tamponu ve platin elektrot kullanarak daha hassas ölçüm yapılmasını sağlanmıştır. Pt elektrot PC membranı ile kaplanmış ve sonuç olarak amperometrik olarak alınan sinyallerde artış gözlemlenmiştir (Marzouk., 1997).

Petlicki ve çalışma grubu; sıvı H_2O_2 içinde denge konsantrasyonlarda peroksit ve superoksit radikalleri gözlemlemişler ve oksijen /superoksit çiftinin standart redoks potansiyeli -137 mV olarak bulunmuştur. Literatürde bu değer -0.33 V tur. Belirli bir pH' ta ve iyonik kuvvette denge sabiti, radikallerin konsantrasyonlarını hesaplamışlardır. Bu değerlerle yapılan karşılaştırma sonucunda oksijenin daha güçlü bir oksidant olduğu ispatlanmıştır (Petlicki ve ark., 1998).

Hall ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalardan birinci çalışmada; dönen platin elektrot üzerinde, 100 mM pH=7,3 20°C sıcaklığındaki tamponda, klorür iyonun H_2O_2 ' in elektrokimyasal yükseltgenmesine etkisi incelenmiştir. Klorür kaynağı olarak KCl kullanılmışlardır. Klorür konsantrasyonuna göre % inhibisyon grafiği çizmişlerdir. Sonuç olarak yüksek dönme hızında ortamdaki Cl^- iyon konsantrasyonunun artmasıyla elektrot cevabındaki azalma gözlemlenmiş ve Cl^- iyonun inhibisyon etkisi belirlenmiştir (Hall ve ark., 2000).

Hall ve arkadaşlarının yapmış oldukları ikinci çalışmada; pH=7,26 hidrojen peroksitin yükseltgenmesinde potansiyel etkisi incelenmiştir. Platin disk elektrotta, denge durumunda 0-70 mM konsantrasyon aralığında ve 640 rpm - 4000 rpm dönme hızında gerçekleştirmişler ve anodik potansiyeli Ag/AgCl e karşı +246 mV ile +712mV arasında kullanılarak incelemişlerdir. Deneyin sonucunda, denge akımında hidrojen peroksit yükseltgenmesi için dönme hızına, hidrojen peroksit konsantrasyonuna ve anodik potansiyele bağlı bir mekanizma önermişler ve sabit

dönme hızında artırılan potansiyel ile birlikte akımın arttığı gözlemlenmiştir (Hall ve ark., 2000).

Hall ve arkadaşlarının yapmış olduğu üçüncü çalışmada; dönen platin disk elektrotta fosfat tamponun konsantrasyonu 0-100 mM aralığında, pH 4-10 aralığında değiştirilmiş ve bu değişimlerin etkisi incelenmiştir. Fosfat iyonlarının eksikliğinde alternatif bağlanma bölge mekanizması olduğu açıkça belirlenmiş ve bağlanma bölgesinin dışındaki bölgenin düşük pH’ da protonlar tarafından inhibe edilerek aktif olmayan bölge özelliği gösterdiğini bulmuştur. Artan fosfat tamponu konsantrasyonu ile akım değerlerindeki artışı gözlemlenmiştir. Fosfat iyonları eksikliğinde, hidrojen peroksitin çözünme kinetiğini oluşturmuşlardır ve fazla fosfat iyonları olduğu durumda yüksek anodik potansiyelde bu mekanizmanın yüksek oranda çalıştığı belirlenmiştir (Hall ve ark., 2000).

Hall ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalardan dördüncü çalışmada; dönen platin disk elektrotta, 0-40 mM arasında değişen konsantrasyonlarda hidrojen peroksitin yükseltgenme potansiyeli 5-35°C arasındaki sıcaklık değerlerinde incelenmiş ve yükseltgenme potansiyeline sıcaklığın etkisi belirlenmiştir. Sonuçları, iki ürün inhibisyon yüzey bağlanma modelinde yorumlanmıştır. Çalışmanın sonucunda sabit dönme hızında artan sıcaklıkla birlikte okunan akım değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir (Hall ve ark., 2000).

Takashi ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada; iletken bor-elmas ince film tabakası (BDD), geniş potansiyelde ölçüm imkanı sağlaması, düşük akımda çalışılabilmesi ve kimyasal olarak inert olması nedeniyle elektroanalizler için kullanılan elektrotlar için alternatif bir elektrot materyali olarak kullanılmıştır. BDD elektrotlarda yapılan elektroanalizlerde katalitik metaller, metal oksitler ve enzimlerin fonksiyonel olarak elektrot yüzeyinde immobilize edilmesi incelenmiştir. Bu çalışmada, ferrosen iyi elektron taşıyıcı özelliği nedeniyle BDD yüzeyine hidrojen grup üretmek için UV ozon yöntemiyle yüzeyler okside edilerek immobilize edilmiştir. Hidrojen peroksit derişiminin artırılmasıyla potansiyel bölgedeki katodik akımların daha negatif bölgeler kaydığı gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda akımın

negatif değerlere kaymasıyla ferrosenin hidrojen perositin indirgenmesinde elektroaktif etki gösterdiği belirlenmiştir (Takashi ve ark., 2002).

Bianchi ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada; hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışları manyetik elektrotlar üzerinde polarizasyon eğrileri, oluşum ve bozunma eğrileri alınarak incelenmiştir. Alkali çözeltilerde; $O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$ reaksiyonuna göre O_2 sabit gerilimde indirgenmiştir. 0,1M çözelti içersinde H_2O_2 ' in de aynı gerilimde indirgendiği belirlenmiştir. H_2O_2 ' in elektrokimyasal bozunması sonucunda O_2 derişiminin arttığı gözlenmiştir. Nötr çözeltilerde, hidrojen peroksitin oluşması esnasında $Fe(OH)_3$ redoks sistemlerinin araya girdiği ve hidrojen peroksitin anodik ve katodik proseslerinin simetrik olduğu belirlenmiştir (Bianchi ve ark., 2003).

Han ve çalışma grubunun yapmış olduğu çalışmada; nano gözenekli platin ince film tabakasında H_2O_2 ' in elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve elektrot üzerinde enzim immobilize edilmiştir. Enzim tabakasının alt tarafında yer alan nanogözenekli Pt, Pt-Ir mikroeletrodunda hexaklorplatinik ve iyonik olmayan surfektantı (oktaetilen glikol monohexadesil eter, C_6EO_8) elektrokimyasal olarak biriktirmişlerdir. Gözenekli platin elektrot üzerinde 1-3 fenildiaminin elektropolimerizasyonu esnasında glutamat oksidaz enzimi immobilize edilmiş ve glutamat mikrosensörleri Pt elektrotlarla karakteristik koşullar bakımından karşılaştırılmıştır. Glutamat sensöründe nano gözenekli platinin, mikrosensörler için iyi bir platform sağladığı belirlenmiştir (Han ve ark., 2005).

Tripathi ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada; hidrojen peroksit için yeni bir amperometrik biyosensör HRP (horseradishperoksit) geliştirilmiştir. Bu sensörün içinde yeni ormosil kompozitleri ile birlikte bovin serum albumin- ferrosen monokarboksiasite bağlı ve multiwall karbon nanotüpleri (MWNT) kullanılmış ve Ormosil (3-trietoksilan ve 2-etiltrimetoksi silan) monomer olarak hazırlamıştır. İyi bir elektrokimya ve elektron transfer aracı materyali özelliği gösterdiğini ve MNWT varlığında kompozit filmin iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak; elde edilen biyosensörle hidrojen peroksit için güvenilir bir belirleme sağlanmıştır (Tripathi ve ark., 2006).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Elektroanalitik Teknikler

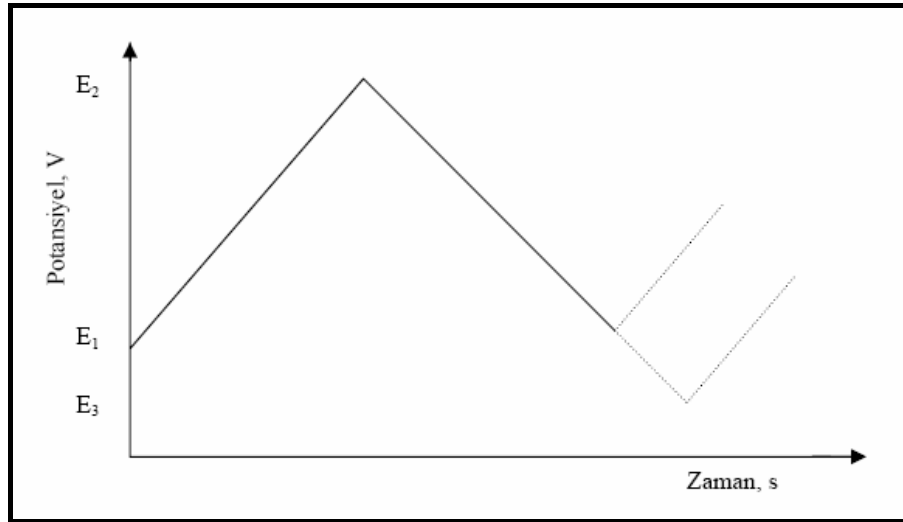
Elektroanalitik kimya analit çözeltisi bir elektrokimyasal hücrenin parçası olduğunda, çözeltinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif analitik yöntemi kapsar. Elektroanalitik teknikler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabilirliği sistemler hakkında, ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiometrisi ve hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyonun derecesi, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren, çok fazla sayıda sistemi karakterize eden bilgiler verir. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılmalarında izlenen çeşitli yollar vardır. Bunlar, elektroanalitik teknikler “ara yüzeyde gerçekleşen teknikler” ve “tüm analiz ortamında gerçekleşen teknikler” olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar. Ara yüzey yöntemleri, elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylere hemen bitişik olan ince çözelti tabakası arasındaki ara yüzeyde olan olaylara dayanmaktadır. Tüm analiz ortamı yöntemleri, aksine çözeltinin tamamında oluşan olaylara dayalıdır ve ara yüzey etkilerinden kaçınmak için her yola başvurulur. Ara yüzey yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerin, akımın varlığında veya yokluğunda işleyişine göre “statik” ve “dinamik” olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Potansiyometrik ölçmeleri içeren statik yöntemler, hızları ve seçicilikleri sebebiyle ayrı bir öneme sahiptirler. Elektrokimyasal hücrelerdeki akımların hayati bir rol oynadığı dinamik ara yüzey yöntemlerinin çeşitli tipleri vardır. Bu tekniklerde, ölçme işlemleri yapılırken, hücre potansiyelinin kontrol edilmesi esastır. Genellikle duyarlılığı fazla olan bu tekniklerde, oldukça geniş bir çalışma aralığı vardır (1×10^{-3} M- 1×10^{-8} M). Ayrıca bu analizlerin çoğu mikrolitre, hatta nanolitre seviyesindeki numune miktarlarıyla gerçekleştirilebilir. Açıklanan elektroanalitik yöntemlerden çoğu çeşitli kromatografik işlemlerde dedektör olarak da kullanılmaktadır (Skoog ve ark., 1998).

3.1.1. Voltametrik Metotlar

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Potansiyeli değişen elektrot, indikatör elektrot veya çalışma elektrodu adını alır. Voltametriye çok çeşitli tür ve şekilde indikatör elektrot kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, camısı karbon vb. elektrotlardır (Skoog ve ark., 1998).

3.1.1.1 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), karıştırılmayan bir çözeltideki, küçük bir durgun elektrodun akım cevabının, Şekil 3.1’de gösterildiği gibi üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılması ile ölçülmesi esasına dayanır. Potansiyelin zamanla değişme hızına tarama hızı adı verilir (Yu ve ark., 2006).



Şekil 3.1. Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri potansiyel taramasının zamanla değişimi

Potansiyel taramasının E_1 ve E_2 potansiyel değerleri arasında yapılması durumunda metot, doğrusal taramalı voltametri; E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra,

aynı tarama hızıyla, ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılması durumunda ise, dönüşümlü voltametri (CV) olarak adlandırılır. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi, farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri tarama esnasında oluşan ürün, ters taramada tekrar reaktife dönüştürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. CV'de akım, potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 10 mV/s'den birkaç yüz V/s' ye kadar değiştirilebilir. Çok yüksek tarama hızlarında (birkaç bin V/s) çift tabaka yüklenmesi ve gerilim düşmesi problemleri ortaya çıkar. Ancak mikroelettrot kullanıldığı zaman bu tür problemler minimuma indirilir.

Dönüşümlü voltametri tekniğinde, tarama hızı önemli parametrelerden biridir ve tarama hızı–pik akımı değişiminden faydalanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve heterojen elektrot reaksiyonunu takip eden kimyasal reaksiyonların özellikleri incelenebilir.

Ayrıca bu teknikte, tarama yönünün değiştirilmesi ile reaksiyon mekanizması ve kinetik veriler hakkında fikir edinilebilir.

Tersinir Reaksiyonlar

Elektrot – çözelti ara yüzeyinde meydana gelen heterojen reaksiyonunun;



Şeklinde gerçekleşen tersinir indirgenme reaksiyonu olduğu ve elektrot reaksiyonu başlamadan önce, çözelti ortamında sadece indirgenebilir “O” türünün bulunduğu kabul edilsin. Elektrokimyasal olayın öncesinde ve sonrasında, bu olaya eşlik eden herhangi bir kimyasal reaksiyonun da oluşmadığı düşünüldüğünde, tarama hızının çok yavaş olması durumunda, akım – potansiyel grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Tarama hızı arttıkça, akım – potansiyel grafiği bir pik haline gelir ve bu pik yüksekliği tarama hızı ile doğrusal olarak artar. Elektrokimyasal sistemde, sabit şartlar altında ve tarama hızının yavaş olması durumunda, çözeltide, elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki analit derişimi sabittir. Ayrıca Nernst Difüzyon

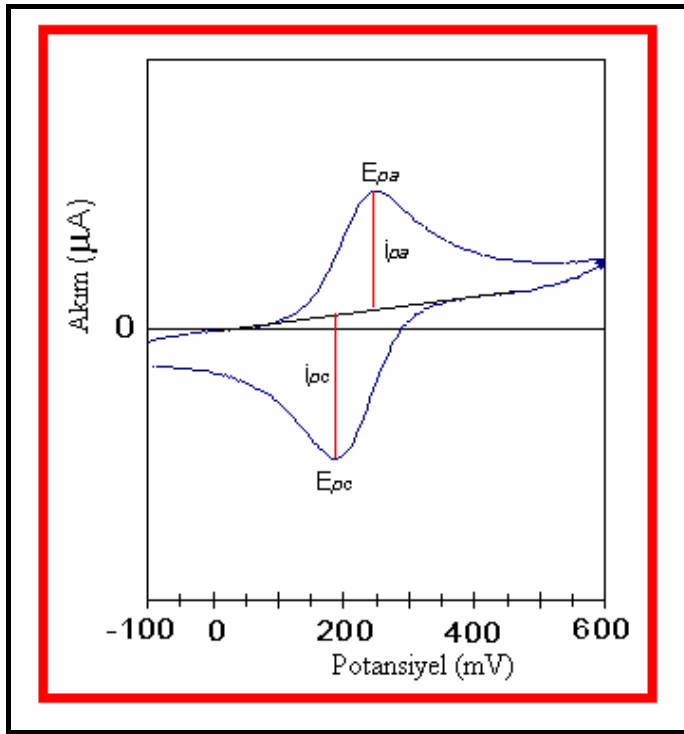
Tabakası'nda derişimde meydana gelen değişme doğrusaldır. Difüzyon tabakasında meydana gelen tersinir bir reaksiyon için, $[O]/[R]$ oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Sisteme, negatif yönde potansiyel uygulandıkça, analitin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu ($[O]$) azalır ve buna bağlı olarak derişimdeki farklanma yani akım artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten (Nernst eşitliği) kolayca görülebilir.

$$E = E^{\circ} - [RT / nF] \ln [R] / [O] \quad (3.1)$$

Uygulanan potansiyelin bir sonucu olarak, analitin elektrot yüzeyindeki derişimi belli bir süre sonra sıfır olur. Analit derişiminin sıfıra düştüğü bu potansiyelden sonra “O” ve “R” türleri için derişim farklanması ortadan kalkar ve bu durumun sonucu olarak akım sabit hale gelir.

Uygulanan potansiyelin zamanla değişme hızının yüksek olması durumunda, çözeltilen elektrot yüzeyine kütle aktarım hızı, denge koşullarının sağlanması yetecek kadar yüksek değildir. Böyle bir durumda, difüzyon tabakasındaki derişim farklanması doğrusallıktan sapma gösterir ve uygulanan potansiyel ile $[O]/[R]$ ilişkisi Nernst eşitliğine göre ifade edilemez. Uygulanan potansiyel, çözeltideki “O” türünü indirgemeye yetecek büyüklüğe eriştiğinde, henüz, elektrot yüzeyindeki analit derişimi ile çözeltideki analit derişimi birbirine eşittir. Elektrot yüzeyinde “O” türü indirgenmeye başladığı andan itibaren, elektrot yüzeyi ile ana çözeltideki “O” derişimi arasında bir fark oluşacaktır. Bu derişim farklılığına bağlı olarak, elektrot yüzeyi ile bulk çözelti arasında meydana gelen derişim farklanmasının bir sonucu olarak, elektroaktif tür elektrot yüzeyine doğru difüzlenecek ve bir akım oluşacaktır. Potansiyel negatife doğru kaydıkça, elektrot yüzeyindeki “O” türünün derişimi, çözeltideki “O” türü derişimine göre daha az olacaktır. Uygulanan negatif potansiyelin bir sonucu olarak, belli bir süre sonunda, “O” türünün elektrot yüzeyindeki derişimi sıfır olacaktır. Hızlı taramada, herhangi bir potansiyelde, elektrot yüzeyindeki derişim farklanması, kararlı haldeki derişim farklanmasına göre daha büyük ve bunun sonucu olarak da, akım daha fazla olacaktır. Elektrot yüzeyindeki “O” türü derişimi sıfır olduğunda, derişim farklanmasının azalmasıyla birlikte akım da azalacaktır. Bu etkilerin bir sonucu olarak, akım-potansiyel grafiği pik haline dönüşecek ve pik yüksekliği (pik akımı) de tarama hızındaki artmaya bağlı

olarak artacaktır. Potansiyel tarama yönü ters çevrildiğinde ve hızlı bir tarama yapıldığında, elektrot yüzeyinde yeteri kadar indirgenmiş “R” türü bulunacağından, daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu yükseltgenmeye bağlı olarak, ters taramada da akım oluşacaktır. İndirgenme mekanizmasında gerçekleşen olaylar, yükseltgenme meydana gelirken de aynı şekilde tekrarlanacaktır. Ancak indirgenme sırasında elektrot yüzeyinde oluşan “R” türü, çözeltiye doğru difüzleneceğinden zıt yöndeki pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır. Tersinir bir $O + ne^- \rightarrow R$ reaksiyonunun CV voltamogramı Şekil 3.2’ deki gibidir.



Şekil 3.2. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi

Elektrokimyasal sistemde, kütle aktarımının yalnızca difüzyonla gerçekleştiği düşünülürse (olayın difüzyon kontrollü olması, CV tekniğinde en çok tercih edilen durumdur), “O” ve “R” türleri için, Fick yasaları geçerlidir. Böyle koşullarda, pik akımı (i_p), Randles-Sevcik eşitliği (3.2) ile verilir.

$$I_p = 0.4463 \text{ nF } (nFRT) C_o D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.2)$$

Bu eşitlik 25°C’ da aşağıdaki şekli alır;

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_o D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte “A” elektrodun yüzey alanı (cm²), “n” aktarılan elektron sayısı, C_o elektroaktif türün başlangıçtaki derişimi (mol/cm³) ve ν , tarama hızıdır (V/s).

Fick yasalarından türetilen Randles-Sevcik eşitliğinin en önemli göstergelerinden biri, pik akımının, tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişmesidir. Potansiyel taraması boyunca, bir redoks sistemi dengede kalıyorsa, böyle redoks prosesleri “tersinir” olarak adlandırılır. Söz konusu denge, “O” ve “R” türlerinin yüzey derişimlerinin Nernst bağıntısına uyan değerlerde, sabit tutulmasını gerektirir. Bir dönüşümlü voltamogram, aşağıdaki parametre değerlerini sağlıyorsa, tersinirdir.

- a) Bütün tarama hızlarında ve 25°C’da, katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark $\Delta E_p (= E_{pc} - E_{pa}) = 58 / n \text{ mV}$
- b) Bütün tarama hızlarında pik akımları oranı $= i_{pa} / i_{pc} = 1$
- c) Pik akım fonksiyonu ($i_p / \nu^{1/2}$), tarama hızından (ν) bağımsız.

Tersinmez Reaksiyonlar

Tersinir sistemleri karakterize eden en önemli özellik, bütün potansiyel değerlerinde, elektron aktarım hızının, kütle aktarım hızından büyük ve Nernst eşitliğinin elektrot yüzeyi için geçerli olmasıdır. Tersinirlik, Nernst eşitliğine uyan değerlerde, “O” ve “R” türü derişimlerini sabit tutmaya yetecek hızda elektron transfer kinetiğini gerektirir. Bu sebeple tersinirlik, standart heterojen elektron transfer hız sabiti (k_s) ve potansiyel değişme hızına (tarama hızı) bağlıdır. k_s/ν oranı, Nernst derişimlerini sabit tutamayacak kadar küçükse, böyle elektrot prosesleri “yarı-tersinir” olarak adlandırılır. Yarı-tersinir prosesleri karakterize eden parametre, tarama hızı arttıkça, katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki farkın

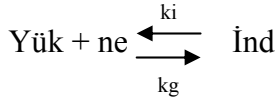
58/n mV'tan büyük olmasıdır. Sistemin tamamen tersinmez olduğunu gösteren parametre ise, katodik pik akımının karşılığı olan bir anodik pikin bulunmamasıdır. Tersinmez sistemler için, 25°C'da, Fick yasalarından türetilen pik akımı eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha_c n_a)^{1/2} C_o^{1/2} D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte n_a aktarılan toplam elektron sayısıdır. Tersinmez proseslerde de pik akımı, elektroaktif türün derişimi ve potansiyel değıştirme hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

Dönüşümlü voltametri deneyinden elde edilen voltamogramların, tarama hızı ile değışimi, elektrot-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen olayın tabiatı hakkında önemli bilgiler verir. Örnek olarak, elektrokimyasal olaya eşlik eden bir kimyasal olayın varlığı, kimyasal olayın elektrokimyasal olaydan önce veya sonra olduğu veya elektrokimyasal olayı takip eden kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın gerçekleşip gerçekleşmediğı, farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlardan kolayca anlaşılabilir. Bir voltamogramın şekli, elektron aktarım basamağına (önce veya sonra) eşlik eden bir kimyasal olayın varlığından önemli ölçüde etkilenir. Reaksiyonun kimyasal yapısından kaynaklanan komplikasyonlar, tersinirliğin derecesi, elektrokimyasal prosesin hız ve denge sabitleri, voltamogramın son şeklinde önemli rol oynarlar ve bütün bunlar, yapılacak bir seri deney ile tespit edilebilir. Genel olarak, elektrokimyasal olaya eşlik eden kimyasal olay “C” harfi ile elektrokimyasal olayın kendisi ise “E” harfi ile belirtilir. Mekanizmada bu harflerin yazılış sırası önemlidir. Meselâ, “ECE” mekanizması ile işaretlenen bir prosesde, önce elektron aktarım basamağının gerçekleştiğı, bunu bir kimyasal olayın takip ettiğı ve kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın oluştuğı anlaşılır. Kimyasal basamak, sistemde bulunan çalışma elektroduna veya çalışma elektrodundan sisteme, elektron transferinin olmadığı basamaktır. Böyle bir basamakta, elektroda veya elektrottan herhangi bir yük akışı meydana gelmez (Yu ve ark., 2006).

Elektrot Tepkimelerinin Kinetiği



Şeklindeki bir elektrot tepkimesinin ileri doğru olan hızı, yükseltgen maddenin elektrot yüzeyindeki zamanla değişen derişimine ve ileri yöndeki hız sabitine, geri yöndeki hızı ise, indirgen maddenin elektrot yüzeyindeki zamanla değişen derişimine ve geri yöndeki hız sabitine bağlıdır. Bir katot tepkimesi olan ileri yöndeki tepkimenin hızı elektrottaki katodik akımın, I_k , miktarını belirler.

$$I_k/nFA = k_i [\text{yük}]_{o,t} \quad (3.5)$$

Elektrota oluşabilecek geri yöndeki tepkimenin hızı ise, akımın I_a , miktarını belirler:

$$-I_a/nFA = k_g [\text{ind}]_{o,t} \quad (3.6)$$

Bir elektrot tepkimesinin hızı, çözeltiden elektrot yüzeyine doğru olan kütle aktarımı olayının hızına, elektrotta tepkimeye girecek maddenin bir kimyasal tepkime ile oluştuğu durumlarda bu çözelti tepkimesinin hızına, elektrot tepkimesinin adsorblanan türler üzerinde yürüdüğü durumlarda tepkenin yüzeye tutunma (adsorbsiyon), ve yüzeyden koparak çözeltiye geçme (desorbsiyon) hızına ve elektrot yüzeyinde madde ile elektrot arasındaki elektron ya da yük aktarım hızına bağlıdır. Kütle aktarım olayının yeterince büyük olduğu ve çözelti tepkimeleri ile yüzeye tutunma ve yüzeyden kopma tepkimelerinin olmadığı veya yeterince hızlı olduğu durumlarda, elektrot tepkimesinin hızı sadece elektron aktarım olayının hızı tarafından belirlenir. Yük akatarım olayının hızı ise, elektrotla tepkiyen maddenin türüne, derişimine, ve elektroda uygulanan gerilim ile elektrot malzemesinin cinsine bağlıdır.

Elektrota uygulanan gerilim denge gerilimine eşitse elektrotta net bir akım geçmez. Denge durumunda ileri ve geri yöndeki elektrot tepkimeleri eşit hızla yürürler, yani ileri ve geri yönde akan akımlar birbirine eşittir. Bu akım, değişim akımı I_0 adını alır.

$$I_o = nFAk_o[yük]_o^{(1-\alpha)} [ind]_o^{\alpha} \quad (3.7)$$

eşitliği ile belirlenir. Bu eşitlikte $[yük]_o$ ve $[ind]_o$, yükseltgen ve indirgen maddelerin yüzey derişimleri, k_o elektrot tepkimesinin E^o gerilimindeki hız sabiti, α değeri 0 ile 1 arasında değışebilen elektron aktarım katsayısıdır. Eşitlikten görüldüğü gibi, bir elektrot tepkimesinin hız sabiti k_o ne kadar büyükse o tepkimeye ait değışim akımının değeri de o kadar büyük olur.

Elektrokimyasal hücreden net bir akımın geçebilmesi için elektroda uygulanan gerilimin, denge geriliminden farklı değerlerde olması gerekir. Bir hücredeki net akımın değeri,

$$I = I_k - I_a \quad (3.8)$$

$$I = I_o [e^{(-\alpha nF/RT)\eta} - e^{(1-\alpha)nF/RT)\eta}] \quad (3.9)$$

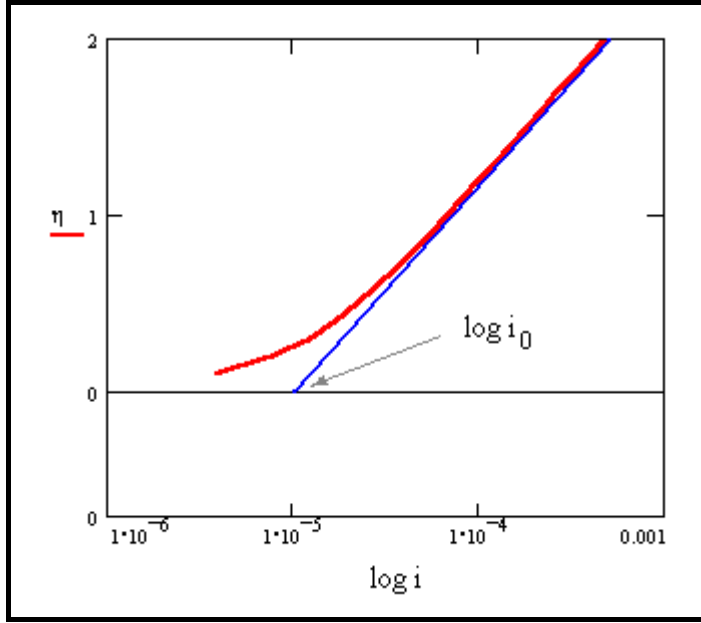
Bu eşitlik *Butler-Volmer* eşitliği olarak bulunur. Bu eşitlik katodik yönde büyük bir aşırı gerilim değeri uygulandığında ($\eta \geq 70$ mV)

$$I = I_o e^{(-\alpha nF/RT)\eta} \quad (3.10)$$

Eşitliğin her iki tarafının logartiması alınır,

$$\log I = \log I_o - (\alpha nF / 2,3 RT)\eta \quad (3.11)$$

ifadesi elde edilir. Bu eşitlik *Tafel eşitliği* dir. Voltametrde ölçülen akım değerlerinin logaritmaları, uygulanan aşırı gerilimlere karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun y eksenini kestiği noktadan I_o değeri, eğiminden α elektron katsayısı değeri bulunur (Yu ve ark., 2006).



Şekil 3.3. Tafel Grafiği

Difüzyon kontrollü proseslerde, Tafel eğrisinin eğiminin hesaplanmasında diğer bir metot ise hız değerlerinin logaritmasının, uygulanan E_p gerilimlerine karşı grafiğe geçirilmesidir. Bu grafiğin eğimi $b/2$ değerini verir (H.R. Zare ve ark., 2005).

$$E_p = (b \log v) / 2 + \text{sabit} \quad (3.12)$$

Pozitif gerilimin uygulandığı prosesler için tafel eşitliğinin eğimi (3.13)'deki eşitlikte görüldüğü gibidir. Bu eşitlikte b değeri ve mol sayısı yardımıyla α elektron katsayısı hesaplanır.

$$b = 0,0591 / (1 - \alpha) n \quad (25^\circ\text{C}) \quad (3.13)$$

3.1.2. Amperometrik Metodlar

Yaşayan biyolojik sisitemlerde sensör olarak veya kromotografi kolonlarında hızlı ölçüm yapabilen detektör olarak kullanılabilmek potansiyelinden ötürü son yıllarda ultra mikroelettrotlarla yapılan amperometrik ölçümler önem kazanmıştır. Ultra mikroelettrotların çok küçük boyutlarda oluşu bu elektrotların çok küçük

hacimlerin içine (μL) yerleşebilmelerini sağlamıştır. Bu elektrotların kullanıldığı elektrokimyasal hücrelerde akan akımların çok küçük oluşu (μA) nedeniyle bunlar direnci çok yüksek ortamlarda kullanılabilir. Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücrelerden ibarettir. Elektroda sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak elektrodun daldırıldığı çözeltide bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Amperometrinin esası oluşan bu akımın ölçülmesine dayanır.

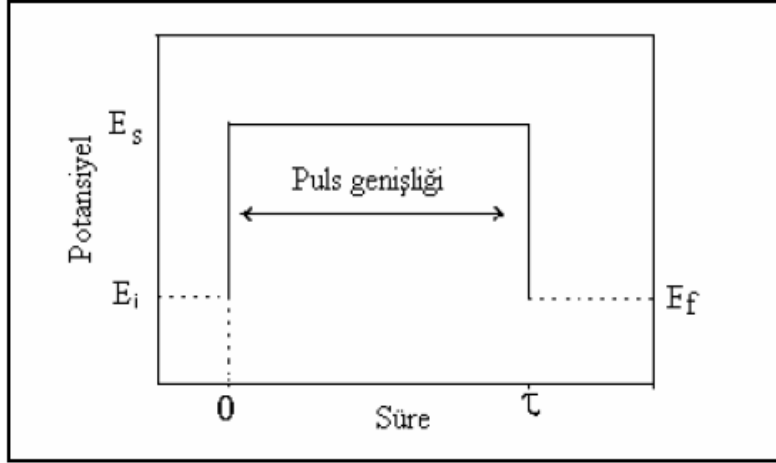
3.1.2.1. Kronoamperometri

Durgun bir çözeltide çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit bir gerilim değeri uygulanırsa basit elektrot tepkimesi için zamanın karekökü ile azalan bir akım oluşur. Uygulanan sabit bir gerilimde akımın zamanla gelişiminin ölçüldüğü bu yöntem kronoamperometri adını alır. Kronoamperometri deneylerinde çalışma elektroduna uygulanan etki sabit bir gerilim basamağı uyarmasıdır (Şekil 3.4.a). Başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitifdir. $t=0$ anında çalışma elektrodunun gerilimi elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sıfıra götürecek ölçüde negatif olan bir E_{son} değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Şekil 3.4.b).



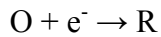
Şekil 3.4. a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner 1980)

Elektrokimyada en basit dalga formu, potansiyel basamak tekniğidir. Bu tekniğe göre, çalışma elektrodunun potansiyeli, Faradaik akımın henüz meydana gelmediği bir değerden, elektrokimyasal olayın tamamlandığı bir potansiyel değerine ani olarak değiştirilir ve sistem, bu potansiyelde belirli bir süre (τ) bekletilir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Kronoamperometride çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

Grafikte E_i başlangıç uygulama potansiyeli E_s basamak potansiyeli ve E_f bitiş potansiyelidir. Elektrot yüzeyinde;



Şeklinde bir elektrokimyasal olay gerçekleştiği düşünülürse, elektroda uygulanan potansiyel, bu olayın toplam hızını etkiler. Redoks potansiyelinden (E^0) daha pozitif potansiyellerde, “O” türünün “R” türüne dönüşmesi söz konusu değilken, bu potansiyelden daha negatif potansiyellerde elektrokimyasal olay, difüzyon kontrollüdür (yani, “O” molekülleri, elektrot yüzeyine ulaşır ulaşmaz elektroliz olur).

Başlangıçta çözeltide sadece “O” türü bulunmaktadır. Potansiyel basamağı uygulandıktan sonra, elektrot yüzeyindeki “O” türü derişimi sifıra kadar azalır ve bu

esnada elektrot ile çözelti ara yüzeyinde bir derişim farklanması meydana gelir. Çözeltideki “O” türleri elektrot yüzeyine difüze olup, “R” türüne dönüşürken, difüzyon tabakası çözelti tarafına doğru genişler. Bu esnada oluşan akımın, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmesi tekniğı “kronoamperometri” olarak adlandırılır. Oluşan akımın zamanla değişimi Cottrell eşitliğı ile verilmiştir.

$$I = n F A D^{1/2} C / \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (3.14)$$

Buna göre ölçülen akım değerlerini $t^{-1/2}$ ’ye karşı grafiğı geçirildiğinde başlangıç noktasından geçen doğru elde edilir. Ancak çift tabaka kapasitörünün yüklenmesi için bir miktar akımın gerekli olması nedeniyle bu doğru gerçekte y eksenini belli bir değerde keser.

Cottrell eşitliğinden de görüldüğü gibi akım, geçen sürenin karekökü ile ters orantılıdır (Bard ve ark., 2001).

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Çözücünün Saflaştırılması

Bu çalışmada, polimer çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan metilen klorür (Merck) önce H_2SO_4 ile daha sonra destile su ve %5'lik Na_2CO_3 ile son olarak da destile su ile tekrar yıkandı. Metilen klorüre, $CaCl_2$ eklenerek ön destilasyon yapıldı. İki kez de P_2O_5 üzerinden destillenerek arındı (Smith ve ark. 1976). Enzim elektrot aktivitesinin belirlenmesinde çözücü olarak kullanılan su, Millipore saf su cihazından alındı.

4.2. Kullanılan Elektrotlar

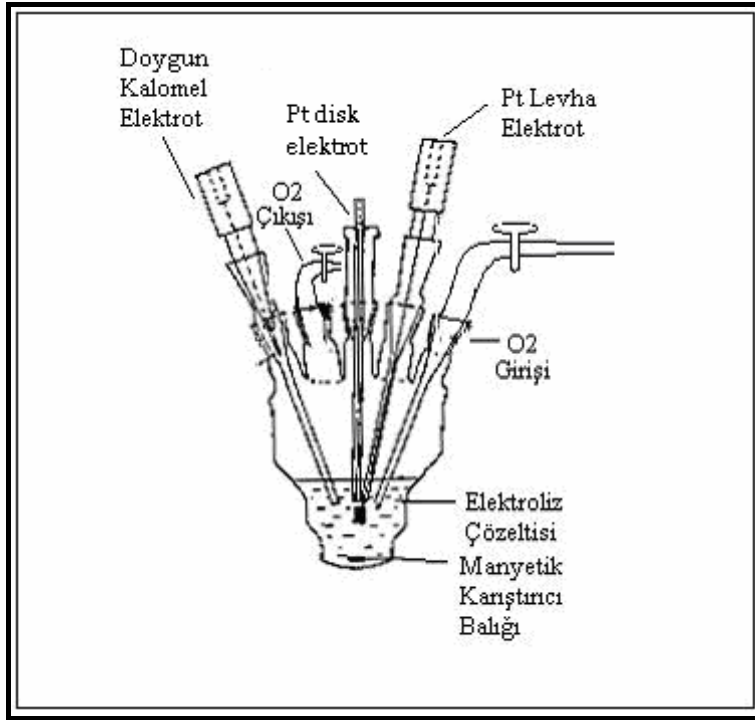
Elektrokimyasal deneylerde alıŖma elektrodu olarak alanı ($0,0201\text{ cm}^2$), 2 mm çapında Pt disk elektrot karşılaŖtırma elektrodu olarak doygun kalomel elektrot ve karşıt elektrot olarak Pt spiral tel elektrot kullanıldı. Pt disk elektrot her elektrokimyasal alıŖmada önce su ile bulamaç hale getirilen Cr_2O_3 ile düzgün bir yüzey üzerinde parlatıldı. Bu elektrot daha sonra sırasıyla destile su ve alıŖılacak çözücü ile yıkanıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

4.3. Kullanılan Aletler

alıŖmada, potansiyostat olarak bilgisayar kontrollü CHI 660 A Electrochemical Analyzer kullanılmıŖtır. Sıcaklık denetleyici sirkülatör Selecta 1000'dir. pH ölçümlerinde, pH/iyon analiz cihazı (CyberScan 510) kullanılmıŖtır. pH ölçümlerinde sabit sıcaklık banyosu kullanılarak $25^\circ C \pm 0,1^\circ C$ sıcaklıkta alıŖılmıŖtır. Manyetik karıŖtırıcı Snijders 34532 markadır. Oksijen Tüpü HabaŖ, Bursan A.Ŗ.'den temin edilmiŖtir.

4.4. Elektroliz Hücresi

Elektrokimyasal çalışmalar rodajlı, beş girişi bulunan, ceketli bir cam hücrede yapıldı (Şekil 4.1). Beş girişin üç tanesine; Pt çalışma elektrodu, Pt karşıt elektrodu ve karşılaştırma elektrodu yerleştirildi. Diğer iki girişten birine gaz giriş borusu, diğerine ise gaz çıkış borusu takıldı.



Şekil 4.1. Elektrokimyasal çalışmaların yapıldığı hücre

4.5. Tampon Çözeltinin Hazırlanması

Tampon çözeltilerin hazırlanmasında NaHPO_4 (Merck), NaOH (Merck) ve Millipore destile su kullanılmıştır.

4.6 Hidrojen Peroksit Çözeltisinin Hazırlanması

Hidrojen peroksit çözeltisinin hazırlanmasında H_2O_2 (Merck) ve Millipore destile su kullanılmıştır.

4.7. PtBr₂ Çözeltisinin Hazırlanması

PtBr₂ (Merck) katısı 50 mg tartılmış daha sonra çözücü olarak 15 mL su ve 15 mL HBr (% 47, d=1,50 mg/mL) eklenerek çözelti hazırlanmıştır.

4.8. Vinilferrosenin Kimyasal Polimerizasyonu

Polimerizasyon için Carius tüpü kullanılmıştır. 4,24 g vinilferrosen (Aldrich), 5,00 mL benzen ve katalizör olarak 0,0328 g AIBN (azobisisobutironitril) azot atmosferinde Carius tüpüne konulmuştur. Elde edilen çözelti birkaç kez sıvı azotta dondurulup eritilerek gazsızlaştırılmış ve benzen ortamdan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra tüp vakumda kapatılarak 70°C’da 24 saat süre ile polimerizasyon yapılmıştır. Tüpün ağız kısmı kırılmış ve PVF destile benzende çözülerek dışarı alınmıştır. Çözelti, içinde saf metil alkol bulunan behere aktarılarak PVF çöktürülmüştür. Birkaç kez benzende çözme ve metil alkolde çöktürme işlemleri tekrarlanmıştır. Elde edilen çökelek süzülerek ayrılmış ve vakum etüvünde 24 saat 60°C’da kurutulmuştur (Smith ve ark., 1976).

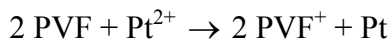
4.9. Modifiye Elektrodun Hazırlanması

4.9.1. Elektrodun PVF ile Modifiye Edilmesi

Çalışma elektrodunun PVF ile kaplanması daldırma kurutma metodu ile yapılmıştır. Belirli derişimdeki polivinilferrosen (PVF) çözeltisine daldırılan Pt çalışma elektrodu belirli bir süre bekletilerek elektrodun polimer filmle kaplanması sağlanmıştır. PVF ile modifiye edilmiş elektrot PVF-Pt olarak tanımlanmıştır.

4.9.2. PVF ile Modifiye Edilmiş Elektroda Pt Biriktirilmesi

Pt çalışma elektrodu önce polimer PVF filmi kaplanmıştır. PVF kaplanmış elektrot belirli derişimdeki PtBr₂ çözeltisinde belirli bir süre bekletilerek, aşağıdaki reaksiyona göre Pt’nin elektrot yüzeyinde ön deriştirmesi yapılmıştır.



Çalışmamızda bu yöntemle hazırlanan elektrot PVF-Pt-Pt olarak tanımlanmıştır.

4.9.3. Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

Hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışları kronoamperometri ve dönüşümlü voltametri yöntemleriyle incelenmiştir. Elektrot yüzeyini PVF ile kaplamanın, modfiye yüzeyde platin biriktirilmesinin hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışlarına etkilerini araştırmak için çalışma PVF ile kaplanmış platin elektrotta, PVF ile kaplanmış ve platin biriktirilmiş elektrotta tekrarlanmıştır.

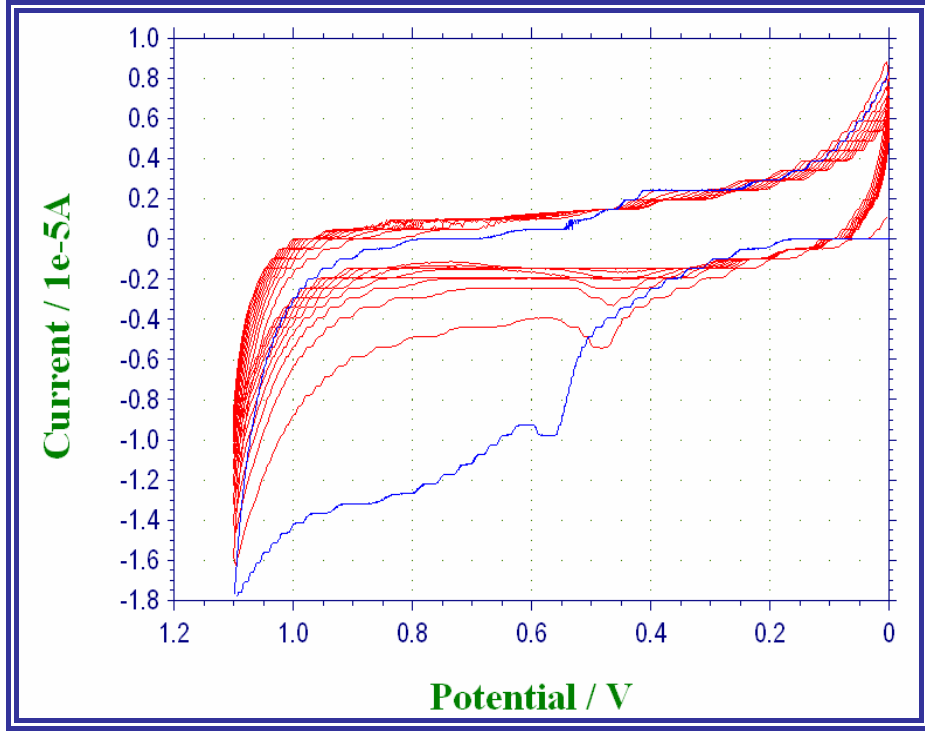
Hücereye 20 mL tampon konularak hücre etrafındaki ceket sayesinde çözeltinin sabit sıcaklığa gelmesi sağlanmıştır. Bu işlem yapılırken çözeltiye sabit akış hızında azot gönderilerek çözeltiden oksijen uzaklaştırılmıştır. Sonra kısa gaz giriş borusu takılarak çözelti üzerinden reaksiyon boyunca azot geçirilmesi ve çözeltinin azotça doymunluk derişiminde tutulması sağlanmıştır. PVF ile modifiye edilmiş Pt elektrotta sürekli gerilim taraması yapılarak elektrot kararlı hale getirilmiştir. Daha sonra PVF kaplı Pt elektrotta PVF derişimi, PVF kaplama süresi etkisi, tarama hızı etkisi, hidrojen peroksit derişiminin etkisi gibi parametreler incelenmiştir. PVF kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot içinde sürekli gerilim taraması yapılarak elektrot kararlı hale getirilmiştir. Elektrotun kararlı hale getirilmesinden sonra $PtBr_2$ 'de bekletme süresi, $PtBr_2$ derişiminin etkisi, tarama hızının etkisi, hidrojen peroksitin derişiminin etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Elektrotların tekrar kullanımlarından kaynaklanılabilecek hataların önüne geçebilmek için deneysel parametrelerin her değıştirilişinde yeni elektrot hazırlanarak, hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesindeki en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir.

5. BULGULAR

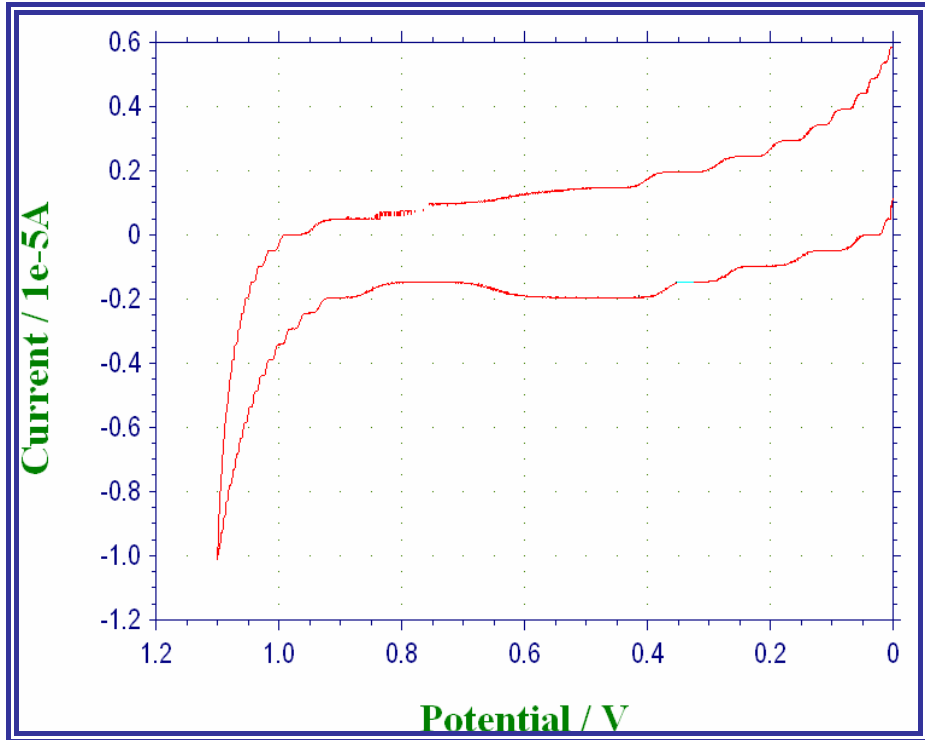
Bu çalışmada hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve hidrojen peroksitin elektrot tepkimeleri için katalitik elektrotlar geliştirilmesi amaçlanmıştır. Hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışı öncelikle kaplanmamış Pt elektrotta, polivinilferrosen ile kaplanmış Pt ve polivinilferrosen ile kaplanmış ve platin biriktirilmiş Pt elektrotta, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri ile incelenmiştir. Deneylerde çalışma elektrodu olarak Pt elektrot, karşıt elektrot Pt spiral tel, karşılaştırma elektrodu olarak doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Kullanılan elektrodun polimer filmle kaplanması, polimer filmle kaplanmış elektrot yüzeyinde Pt metali biriktirilmesi, sonucunda alınan deneysel sonuçlar incelenmiştir. Elektrokatalitik aktiviteye elektrot yüzeyindeki polimer film kalınlığı, hidrojen peroksitin konsantrasyonu ve pH 2 ile pH 10 arasında değişen tampon çözeltilerde inceleme yapılarak, ortam pH' ının etkileri gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

5.1. Modifiye Elektrotların Davranışlarının İncelenmesi

Çalışma elektrodun PVF ile modifiye edilmesi daldırma-kurutma yöntemiyle yapılmıştır. Pt elektrot metilen klorür içeren PVF çözeltisine daldırılarak belli bir süre bekletildikten sonra elektrodun polimer çözeltisinden çıkarılıp kurutulmasıyla elektrot yüzeyi ince bir film tabakasıyla kaplanmış olur. PVF çözeltisinde 5 dakika bekletilip kurutulan Pt elektrot destile su ile yıkandıktan sonra azotla doyurulmuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. PVF ile modifiye edilmiş Pt elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 5.1a'da verilmiştir. Sürekli gerilim taraması sonucu PVF/PVF⁺ redoks çiftine ait pik akımları giderek azalmaktadır. Bunun nedeni sürekli gerilim taraması ile yapıya fosfat iyonlarının girmesidir. PVF filminin elektroaktivitesinin yapıdaki karşıt iyonla değiştiği daha önce yapılan çalışmalarda belirlenmiştir (Gülce ve ark., 1995; Gülce ve ark., 2005).

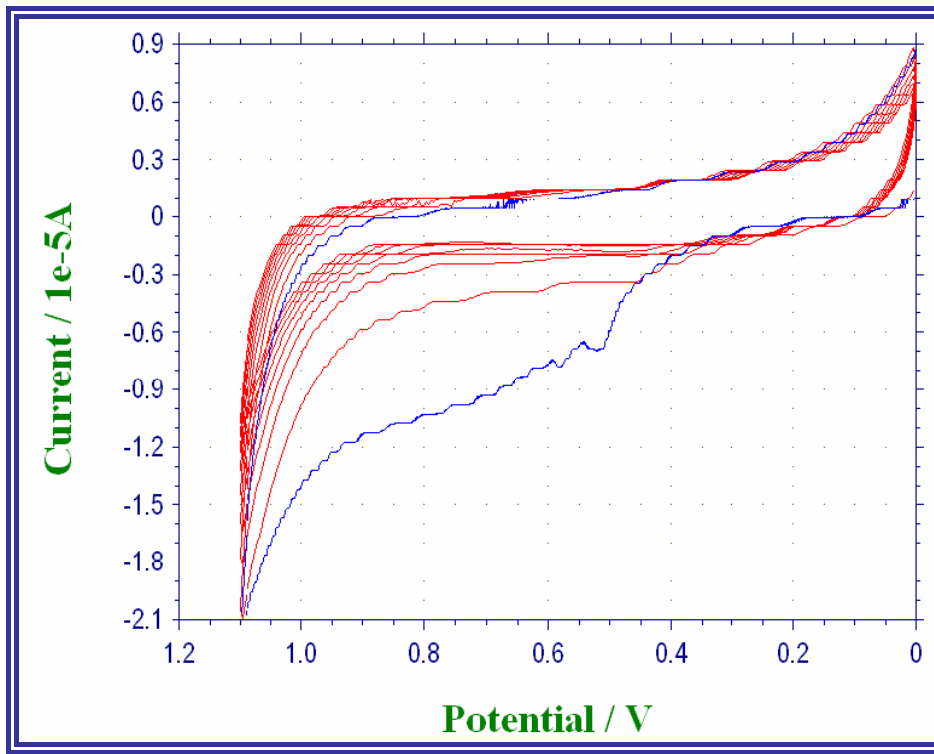


Şekil 5.1a. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogram (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)

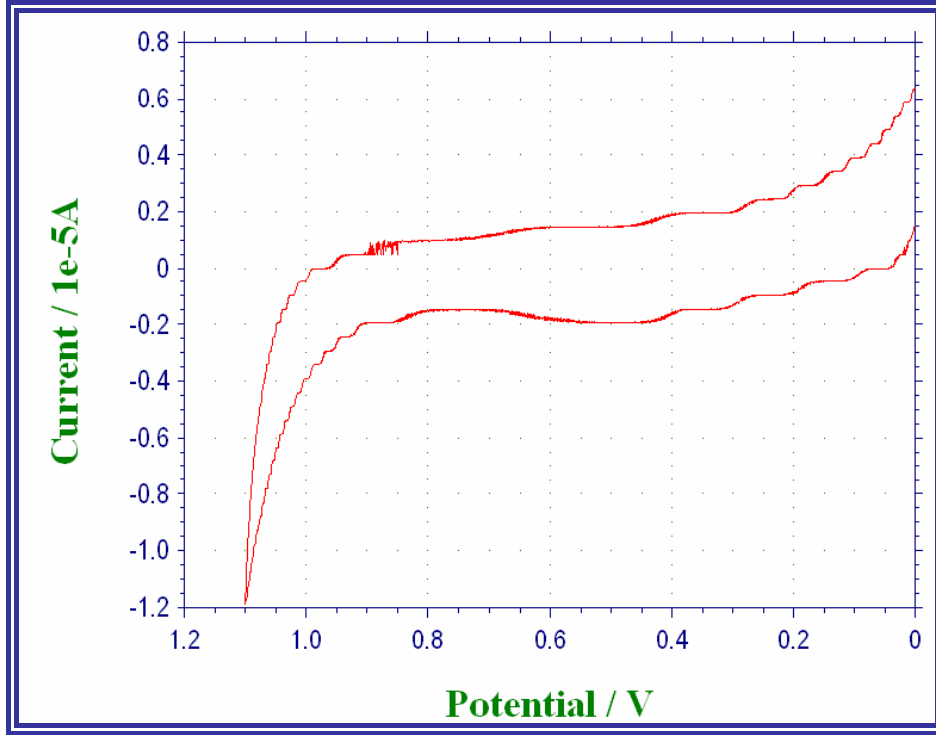


Şekil 5.1b. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal voltamogramı (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)

PVF kaplı Pt elektrot PtBr_2 çözeltisinde bekletilerek Pt nin elektrot yüzeyinde birikmesi sağlanmıştır N_2 ile doygun 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde Pt biriktirilmiş PVF-Pt modifiye elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramı ve Şekil 5.2a'da verilmiştir. Sürekli gerilim taraması sonucunda pik akımlarının ilk döngüden sonra kaybolduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni yapıya fosfat iyonlarının girmesidir. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal voltamogramları da Şekil 5.2b'de görülmektedir.



Şekil 5.2a. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogram (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)

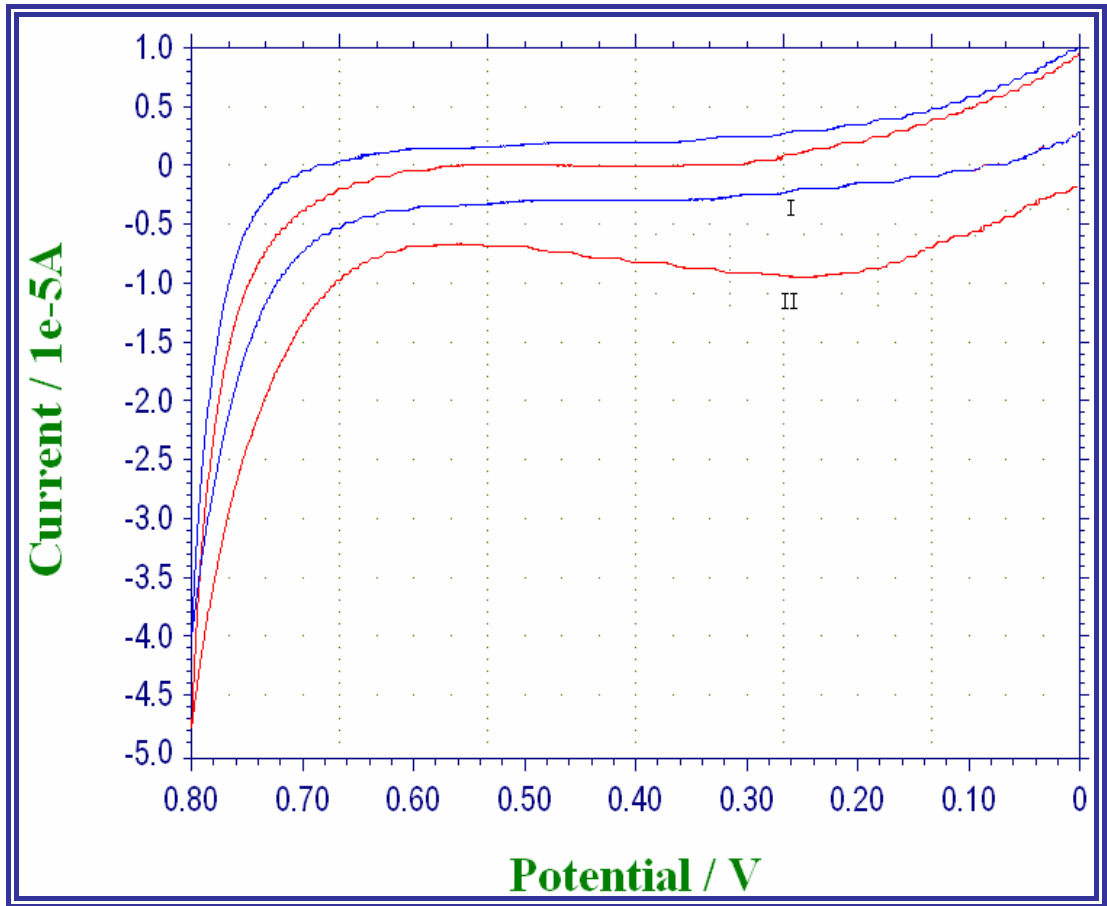


Şekil 5.2b. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal voltamogramı (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)

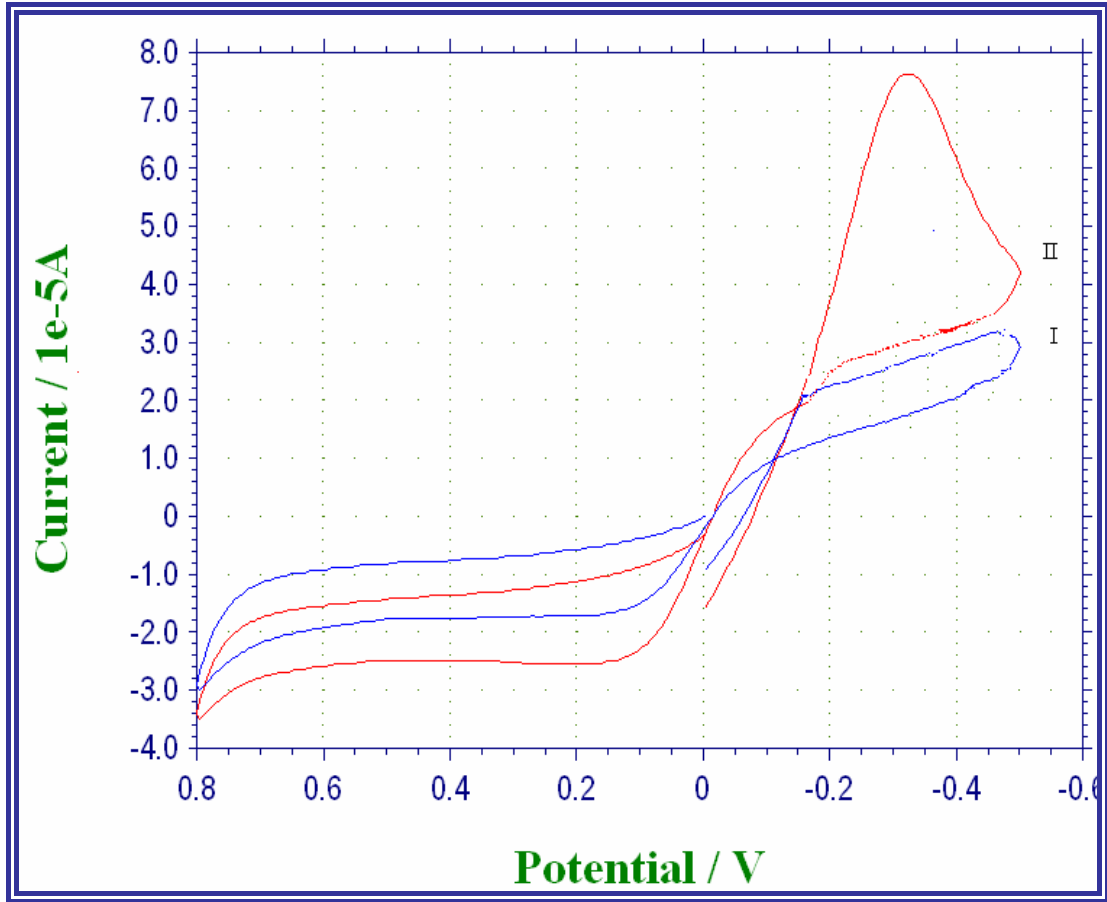
5.2. Kaplanmamış Pt Elektrotta Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışları

Kaplanmamış Pt elektrotta 0,10 M NaH_2PO_4 tampon çözletisinde 100 mV/s sabit hızda hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir. Platin disk elektrot su ile bulamaç hale getirilen Cr_2O_3 ile düzgün bir yüzey üzerinde parlatıldıktan sonra, N_2 ile doygün hale getirilmiş 25°C’de pH 7,40 tamponunda, hidrojen peroksitsiz ve 11,6mM hidrojen peroksit ilavesinden sonra dönüşümlü voltamogram alınmıştır. 0 V ve +0,8 V arasındaki bölgede hidrojen peroksitsiz ortamda alınan voltamogramda pik gözlenmemiş, hidrojen peroksit ilavesinden sonra hidrojen peroksitin yükseltgenmesine ait pik gözlenmiştir. Şekil 5.3’de alınan voltamogramlardan görüldüğü gibi hidrojen peroksitin kaplanmamış elektrotteki yükseltgenme pik potansiyeli +0,25 V civarında gözlenmiştir.

Kaplanmamış Pt elektrotta hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışı ikinci olarak +0,8 V ve -0,6 V bölgesinde incelenmiştir. Hidrojen peroksitsiz ve peroksitli ortamda +0,8 V ve -0,6 V arasında voltamogramlar alınmış, kaplanmamış platin elektrotta hidrojen peroksitsiz ortamda pik gözlenmemiş, hidrojen peroksit ilavesinden sonra -0,3 V potansiyelinde hidrojen peroksitin elektrokimyasal indirgenme piki görülmüştür (Şekil 5.4).



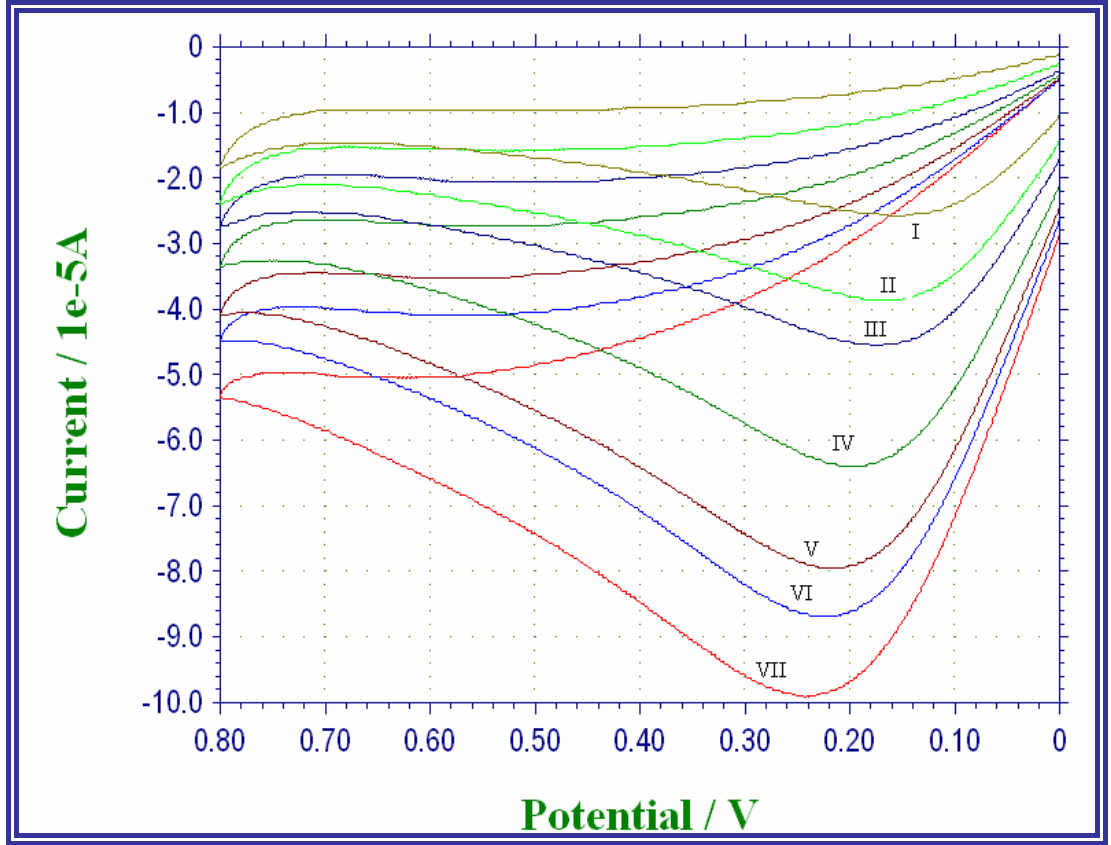
Şekil 5.3. Kaplanmamış Pt elektrotta 0 V—+0,8 V bölgesinde, (I) hidrojen peroksitsiz ortam, (II) 11,6 mM hidrojen peroksitli ortamda alınan voltamogramlar (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)



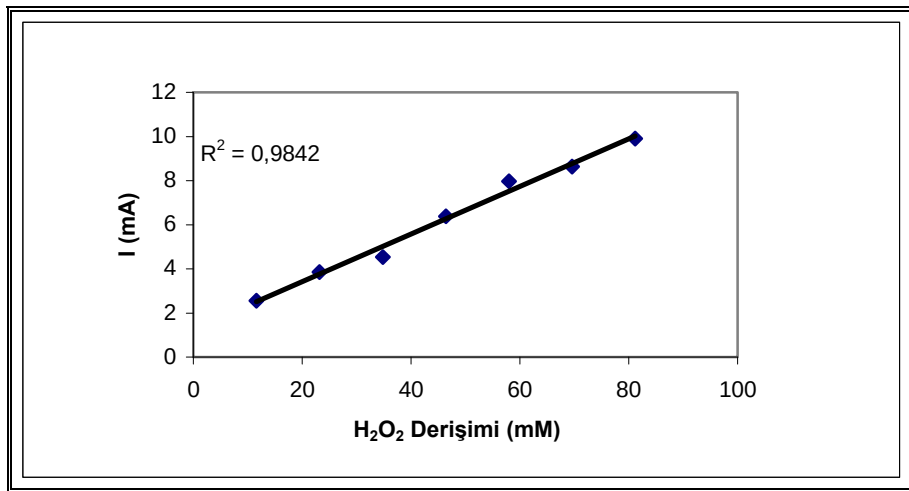
Şekil 5.4. Kaplanmamış Pt elektrotta +0,8 V–-0,6 V bölgesinde, (I) hidrojen peroksitsiz ortam, (II) 11,6 mM hidrojen peroksitli ortamda alınan voltamogramlar (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)

5.2.1. Kaplanmamış Pt Elektrot için Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi

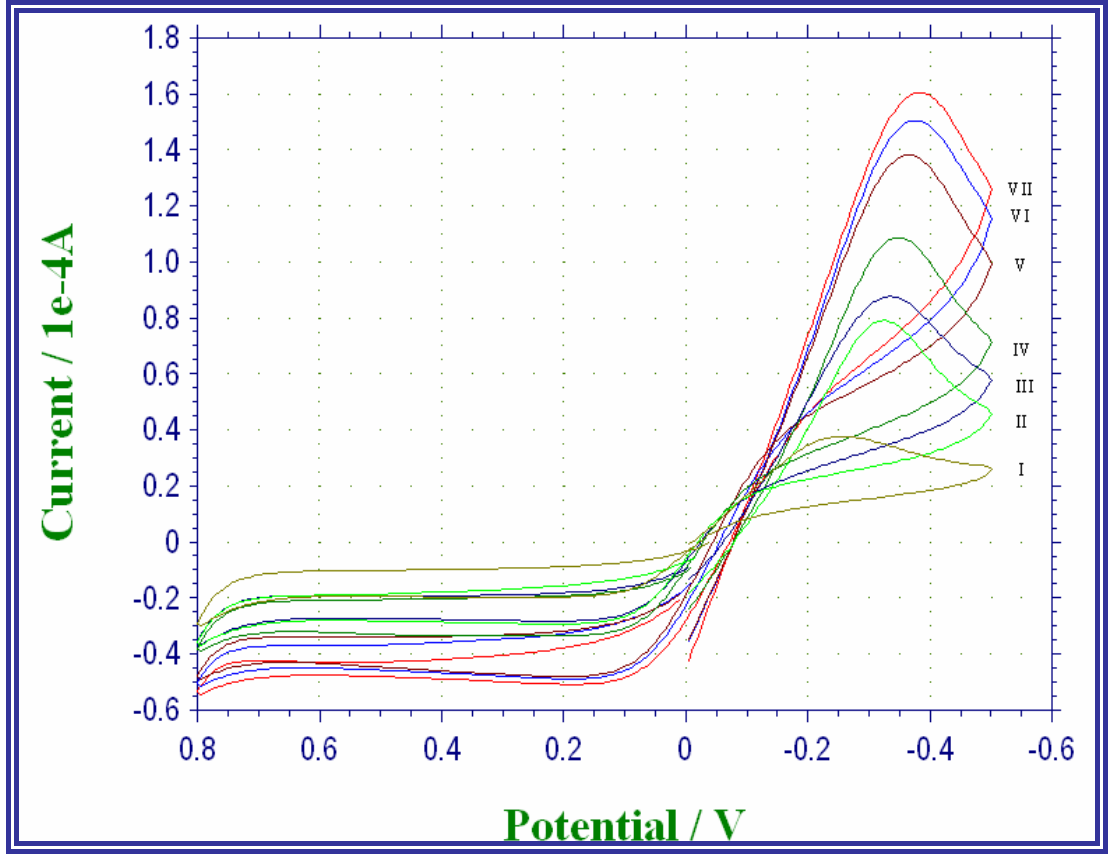
Hidrojen peroksitin derişim etkisinin kaplanmamış Pt elektrotta gözlenmesi amacıyla, çözeltiye eklenen hidrojen peroksit miktarının artırılması ile ortamdaki hidrojen peroksit derişimi değıştirilerek dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Hidrojen peroksitin yükseltgenme pik akımının artan derişim ile orantılı olarak değıştiğı gözlemlenmiştir (Şekil 5.7). Voltamogramlardan okunan akım değerleri değışen hidrojen peroksit konsantrasyonuna göre grafiğe geçirilmiş ve bu grafiğin doğrusal olduğı belirlenmiştir (Şekil 5.8). Kaplanmamış Pt elektrotta ikinci olarak +0,8 V ve -0,6 V arasında dönüşümlü voltamogramlar alınmış; artan hidrojen peroksit derişimi ile H_2O_2 'nin indirgenme pik akımının arttığı bulunmuştur (Şekil 5.9). İndirgenme pik akımları artan hidrojen peroksit konsantrasyonuna göre grafiğe geçirilmiş ve doğrusallık gözlenmiştir (Şekil 5.10).



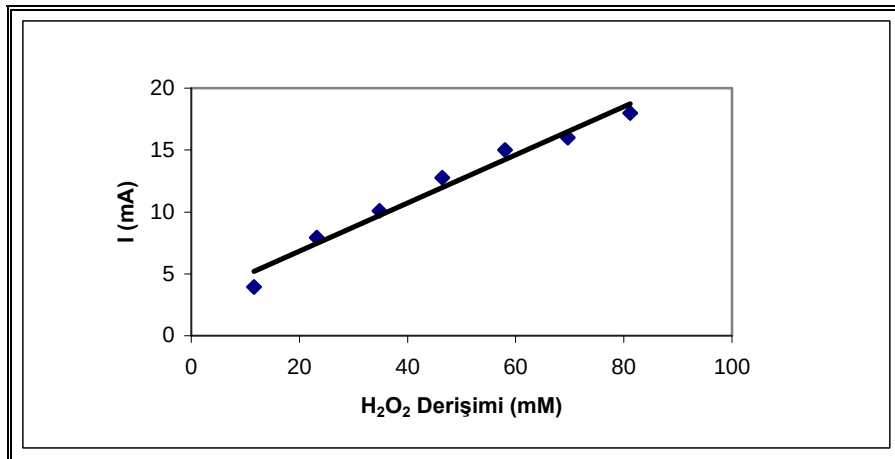
Şekil 5.5. Kaplanmamış Pt elektrotta 0 V–+0,8 V bölgesinde, H_2O_2 'nin artan derişimiyle (I) 11,6 mM, (II) 23,2 mM, (III) 34,8 mM, (IV) 46,4 mM, (V) 58 mM, (VI) 69,6 mM, (VII) 81,2 mM, alınan dönüşümlü voltamogramlar. (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)



Şekil 5.6. Kaplanmamış Pt elektrotta H_2O_2 derişimiyle yükseltgenme akım değerlerinin değişimi (0,1M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C).



Şekil 5.7. Kaplanmamış Pt elektrotta +0,8 V–-0,6 V bölgesinde, H_2O_2 'nin artan derişimiyle (I) 11,6 mM, (II) 23,2 mM, (III) 34,8 mM, (IV) 46,4 mM, (V) 58 mM, (VI) 69,6 mM, (VII) 81,2 mM, alınan dönüşümlü voltamogramlar. (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)



Şekil 5.8. Kaplanmamış Pt elektrotta H_2O_2 derişimiyle indirgenme akım değerlerinin değişimi (0,1M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C).

5.2.2. Kaplanmamış Platin Elektrotta Kronoamperometrik Çalışma

Hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenmesi kronoamperometrik yöntemle de incelenmiştir. Amperometrik olarak hidrojen peroksitin belirlenmesi, Pt elektrot üzerinde anodik oksidasyon ile olur.

Pt elektrot kullanılarak, azotla doymuş 0,1M NaH₂PO₄ çözeltisinde H₂O₂'nin kronoamperometrik davranışı incelenmiştir. Pt elektrot için yükseltgenme piki +0,25 V ötesinde gerilim sabit tutularak H₂O₂'nin yükseltgenmesine ait kronoamperometrik cevap eğrisi kaydedilmiştir (Şekil 5.9). Elde edilen sonuçlar kullanılarak Cottrell grafiği ($t^{-1/2}$ 'e karşı I) çizilmiştir (Şekil 5.10). Cottrell grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi elektrot tepkimesinde aktarılan mol sayısı ile orantılıdır. C_{H₂O₂} = 0,821×10⁻⁴ mol/cm³, D = 0,830 ×10⁻⁶ cm² /s (Hall, 1998) ve A=0,0210 cm² ve grafikten elde edilen eğim değeri 2,3945 µA/s^{-1/2} kullanılarak Cottrell eşitliğiyle (3) aktarılan elektron mol sayısı hesaplanmıştır. Kaplanmamış Pt elektrotta hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenmesi reaksiyonunda aktarılan mol sayısı n = 2,01 mol/e⁻ olarak bulunmuştur.

Kaplanmamış Pt elektrotta hidrojen peroksitin indirgenmesinde kronoamperometrik yöntemle incelenmiştir. İndirgenme piki -0,3 V ötesinde gerilim sabit tutularak hidrojen peroksitin indirgenmesine ait kronoamperometrik cevap eğrisi kaydedilmiştir (Şekil 5.11). Kronoamperometrik cevap eğrisinden faydalanarak Cottrell grafiği çizilmiş (Şekil 5.12) ve bu grafiğin eğimi 2,095 µA/s^{1/2} olarak belirlenmiştir. Bu eğim değeri Cottrell eşitliğinde (5.1) yerine konularak hidrojen peroksitin elektrokimyasal indirgenmesinde aktarılan mol sayısı n = 1,92 mol/e⁻ olarak bulunmuştur.

$$I = n F A D^{1/2} C / \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (5.1)$$

I = Pik akımı, mA

n = Aktarılan elektron sayısı, mol

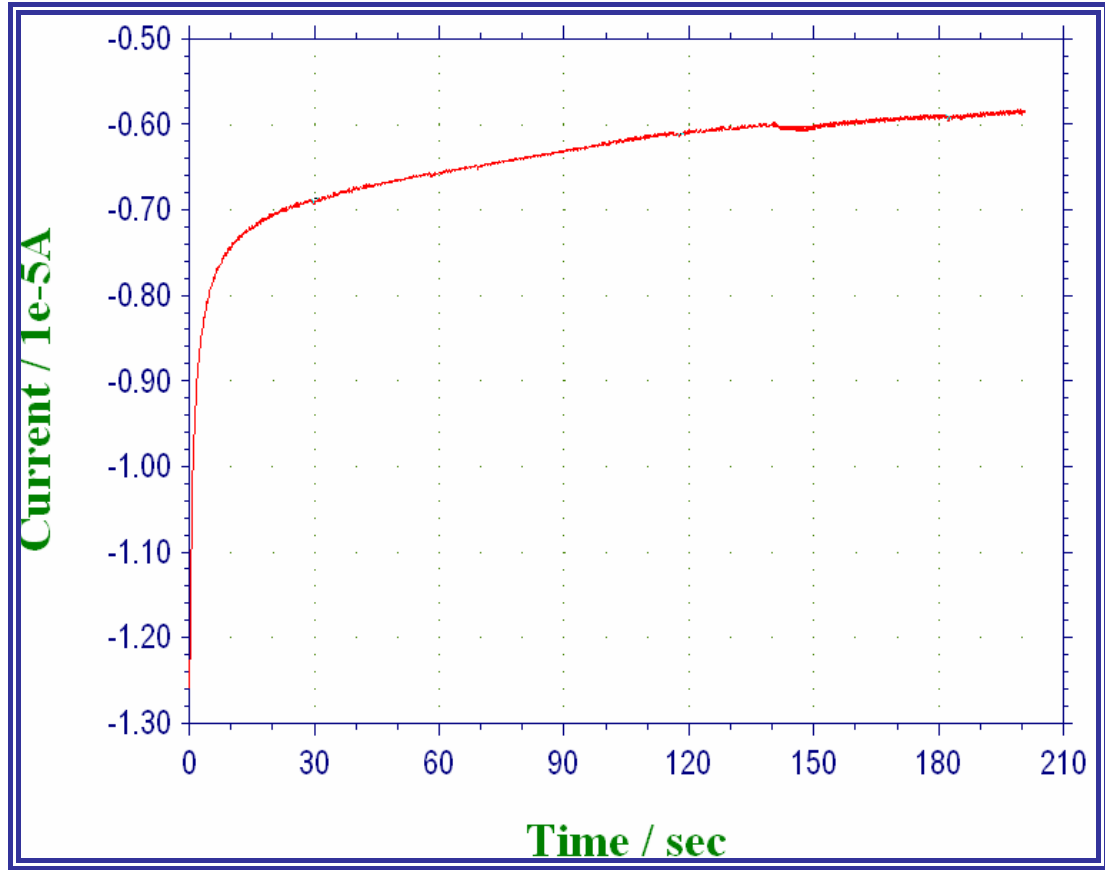
A = Yüzey alanı, cm²

F = Faraday sabiti, 96487 coulomb

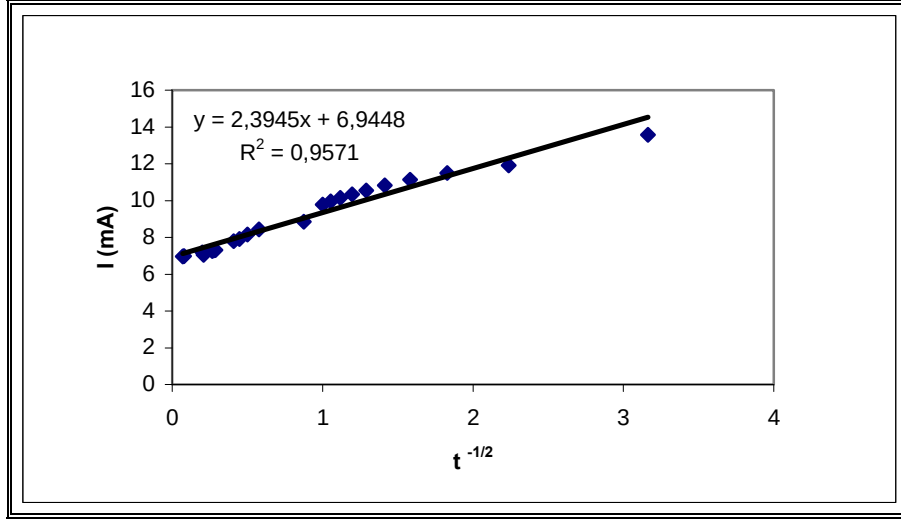
D = Difüzyon katsayısı, cm² / s

$C = \text{Derişim, mol/cm}^3$

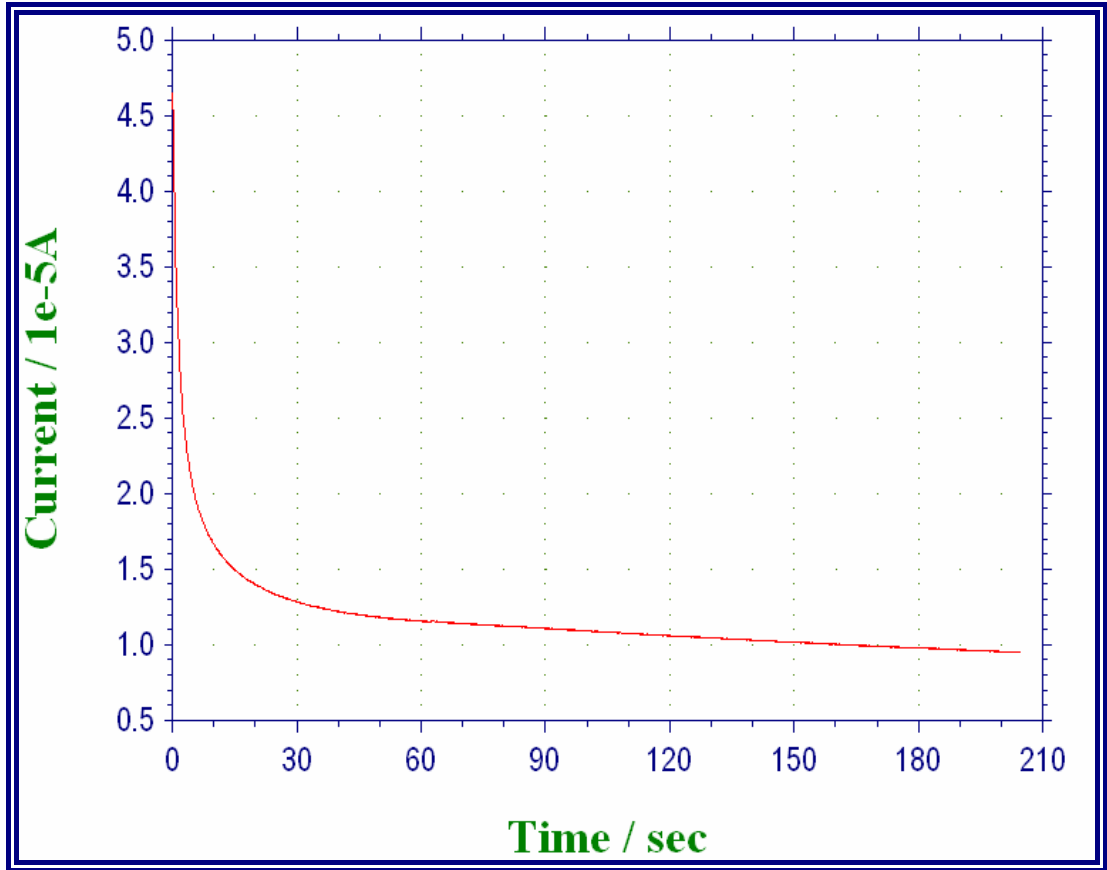
$t = \text{Saniye, s}$



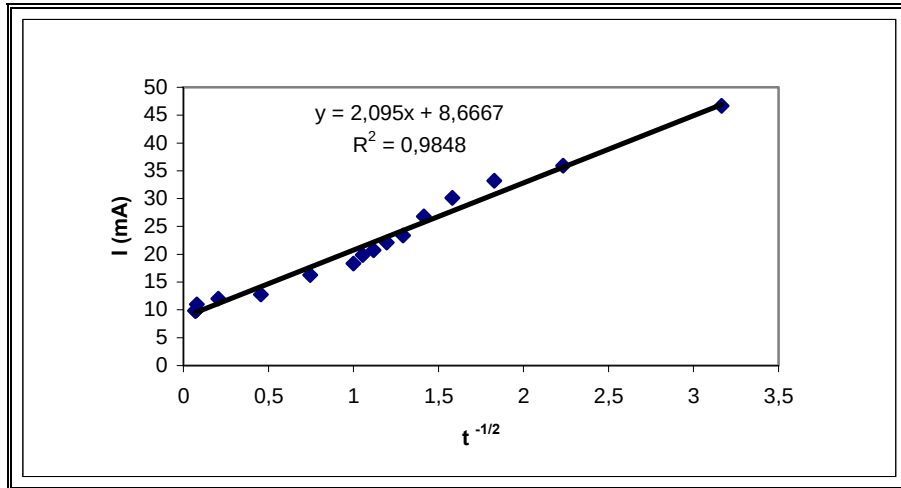
Şekil 5.9. Kaplanmamış Pt elektrotta +0,25 V sabit gerilimde alınan krontamperometrik cevap eğrisi



Şekil 5.10. Kaplanmamış Pt elektrotta +0,25 V sabit gerilimde kronoamperometrik cevap eğrisine ait Cottrell grafiği



Şekil 5.11. Kaplanmamış Pt elektrotta -0,3 V sabit gerilimde kronoamperometrik cevap eğrisi



Şekil 5.12. Kaplanmamış Pt elektrotta -0,3 V sabit gerilimde kronoamperometrik cevap eğrisine ait Cottrell grafiği

5.2.3. Kaplanmamış Pt Elektrot İçin Tarama Hızının Etkisi

Hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenmesine gerilim tarama hızının etkisi incelenmiştir. N₂ ile doymuş 0,1M fosfat tamponunun Pt elektrotta 40 mV/s-400 mV/s arasında değişen tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınarak kaydedilmiştir (Şekil 5.13). Gerilim tarama hızının artması ile H₂O₂'nin yükseltgenmesine ait pik akımlarının arttığı ve pik geriliminin daha pozitif gerilimlere kaydığı gözlenmiştir. Gerilim tarama hızının akıma karşı çizilen grafiğinin doğrusal olması hidrojen peroksitin yükseltgenmesinde alınan pikin yüzey piki olduğunu göstermektedir (Şekil 5.14). Tarama hızının karakökünün pik akımına karşı garfiğe geçirilmiş ve bu grafiğin oldukça doğrusal olduğu görülmüştür (Şekil 5.15). Bu sonuç kaplanmamış Pt elektrotta H₂O₂'nin yükseltgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Difüzyon kontrollü proseste, tarama hızının logaritmasının E_p'ye göre geçirilen grafiğin (Şekil 5.16) eğimi (5.1)'deki eşitlikten görüldüğü gibi b/2 değerini vermektedir. Bu veriden faydalanılarak, elektron katsayısı (5.2)'deki eşitlikte b ve n, mol sayısı değeri yerine konularak, α elektron transfer katsayısı değeri 0,85 olarak hesaplanmıştır

$$E_p = (b \log v) / 2 + \text{sabit} \quad (5.2)$$

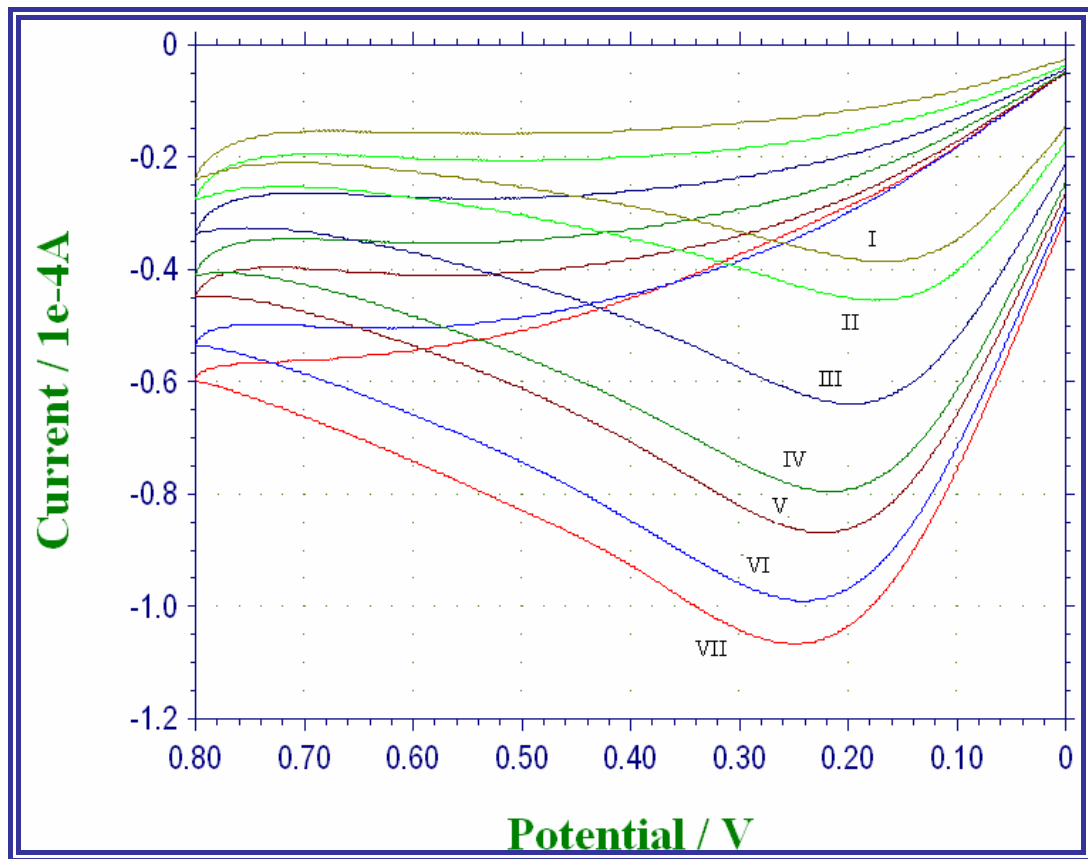
$$b = 0,0591 / (1 - \alpha) n \quad (25^\circ\text{C}) \quad (5.3)$$

E_p = Potansiyel, mV

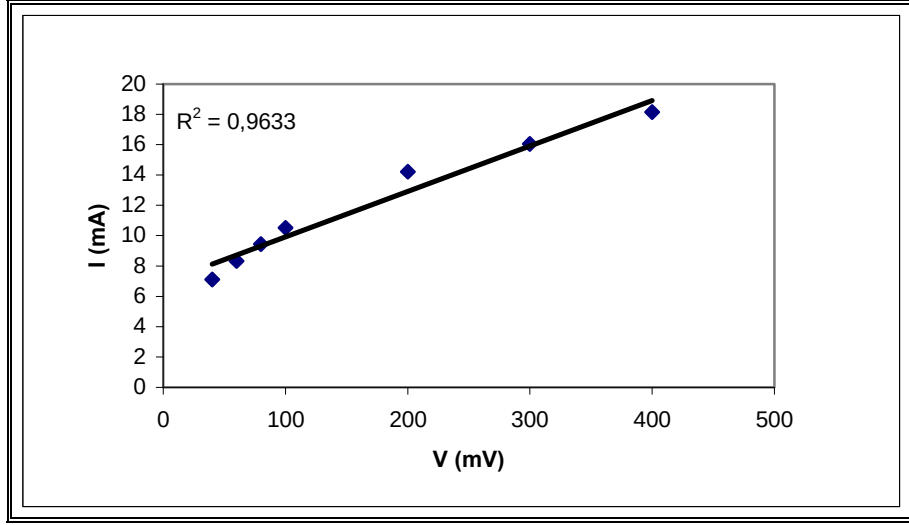
n = Aktarılan elektron sayısı, mol/e⁻

b = E_p -logv grafiğinin eğiminin iki katı

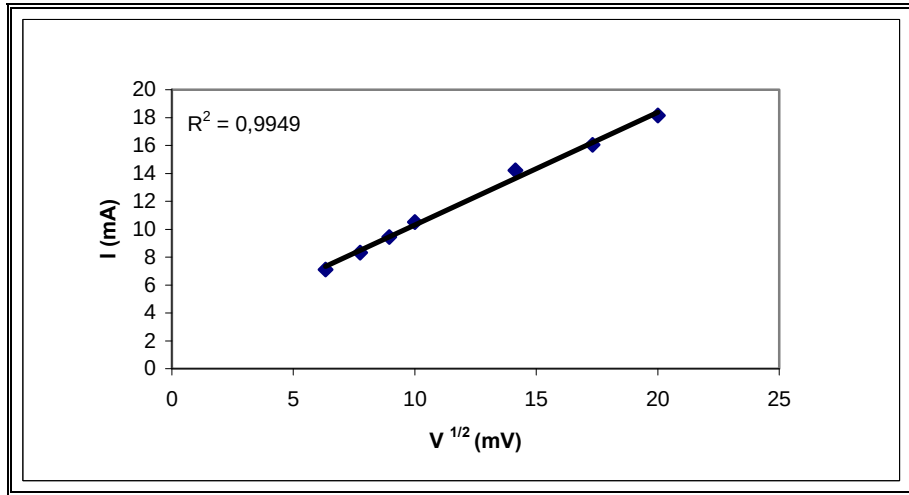
α = Elektron transfer katsayısı



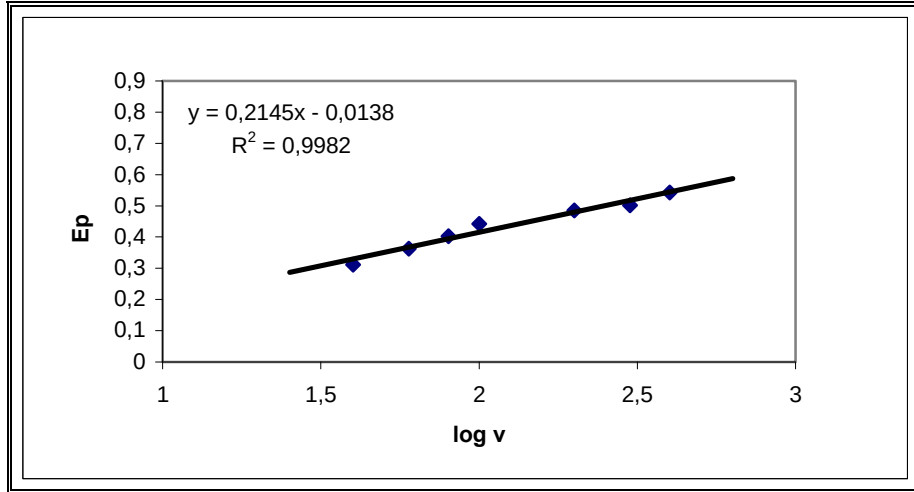
Şekil 5.13. Kaplanmamış Pt elektrotta 0 V – +0,8 V bölgesinde, (I) 40mV/s, (II) 60mV/s, (III) 80mV/s, (IV) 100mV/s, (V) 200mV/s, (VI) 300mV/s, (VII) 400mV/s tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar (0,10 M NaH₂PO₄, pH: 7,40, A:0,0201 cm², 25°C)



Şekil 5.14. Kaplanmamış Pt elektrotta pik akımlarının tarama hızı ile değişimi (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , 25°C)



Şekil 5.15. Kaplanmamış Pt elektrotta pik akımlarının tarama hızının karakökü ile değişimi (0,1M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , 25°C)



Şekil 5.16. Kaplanmamış Pt elektrotta tarama hızının logaritmasıyla E_p değerlerinin değişimi (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , 25°C).

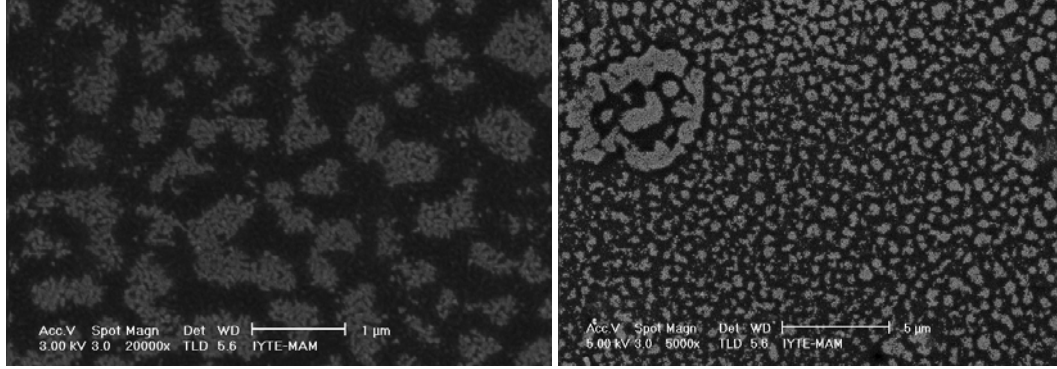
5.3. Modifiye Elektrotlarda Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışları

5.3.1. PVF ile Kaplanmış Pt Elektrotta Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışları

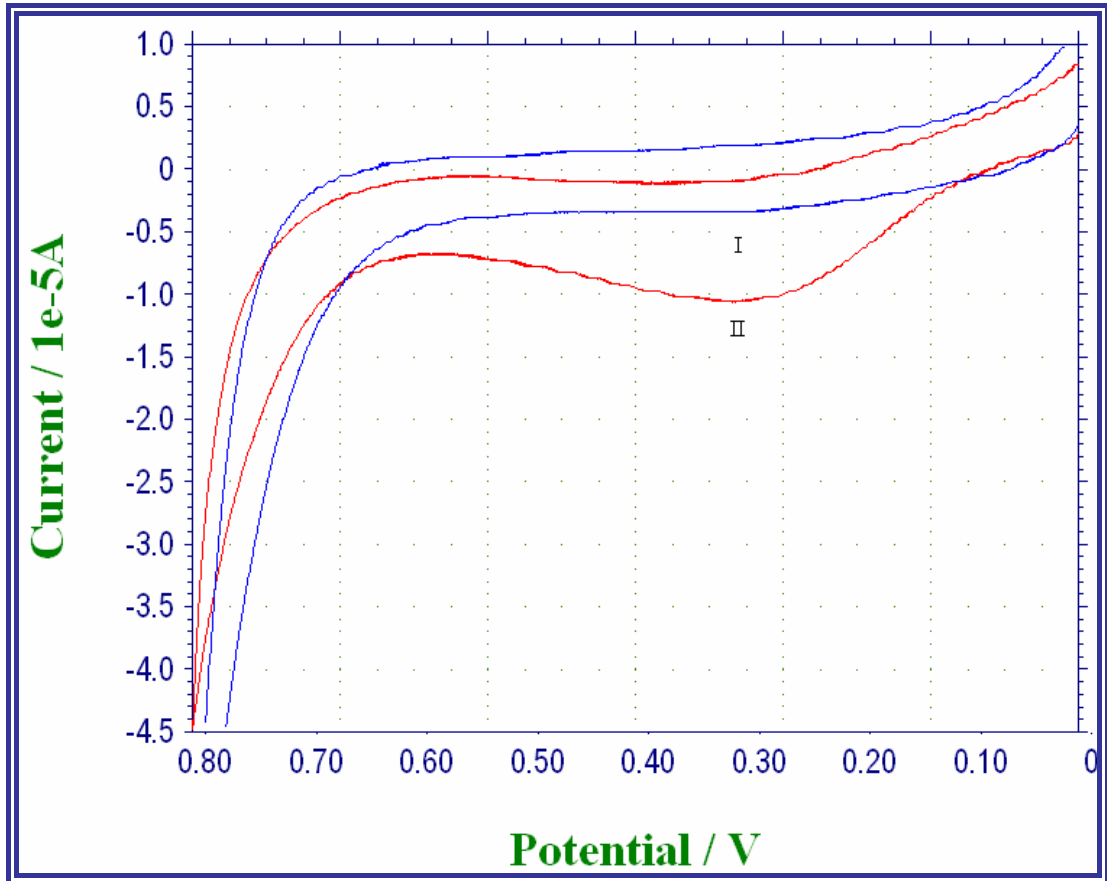
Elektrot yüzeyindeki PVF merkezlerinin hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenmesine ve indirgenmesine etkisini araştırmak için 11,6 mM H_2O_2 eklenmiş 0,1 M fosfat tamponunda hidrojen perokstin elektrokimyasal davranışı PVF ile kaplanmış platin elektrot (PVF-Pt) ile de incelenmiştir. PVF ile kaplanmış Pt elektrodun SEM görüntüleri Şekil 5.17’de görülmektedir. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta pH: 7,40 0,1 M NaH_2PO_4 tampon çözeltisinde sabit hızda hidrojen peroksitsiz ve hidrojen peroksitli ortamlarda dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Şekil 5.18’de alınan voltamogramlardan görüldüğü gibi hidrojen peroksitsiz ortamda alınan voltamogramda pik gözlenmemiş, hidrojen peroksit ilavesinden sonra hidrojen peroksitin yükseltgenme piki +0,285 V civarında gözlenmiştir.

PVF ile kaplanmış Pt elektrotta hidrojen perokstini elektrokimyasal davranışı +0,8 V – -0,6 V bölgesinde incelenmiştir. Hidrojen peroksitli ve peroksitsiz ortamda voltamogramlar alınmış, PVF ile kaplanmış Pt elektrotta hidrojen peroksitsiz

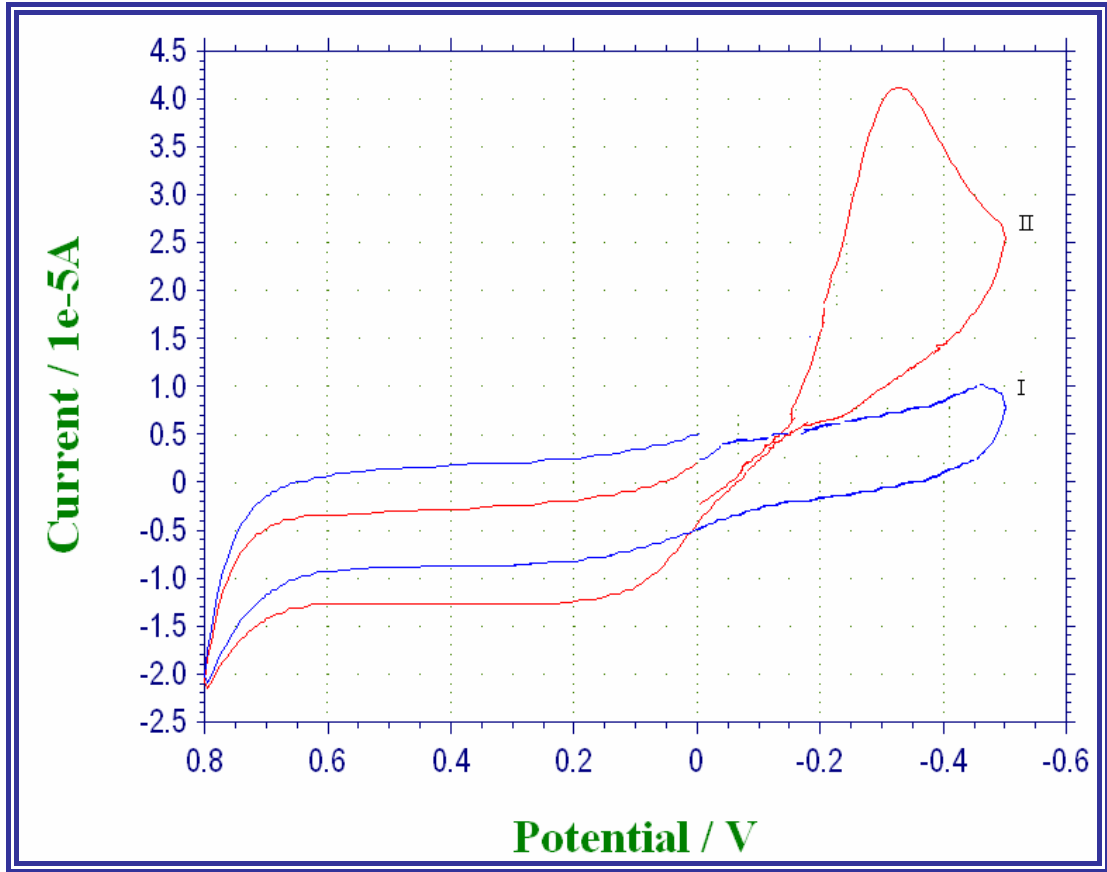
ortamda pik gözlenmemiş, hidrojen peroksit ilavesinden sonra -0,32 V potansiyelinde hidrojen peroksitin indirgenme piki gözlenmiştir (Şekil 5.19).



Şekil 5.17. PVF ile kaplanmış Pt elektrot için farklı ölçeklerde alınan SEM görüntüleri



Şekil 5.18. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta 0 V – +0,8 V bölgesinde, (I) hidrojen peroksitsiz ortam, (II) 11,6 mM hidrojen peroksitli ortamda alınan dönüşümlü voltamogramlar (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)



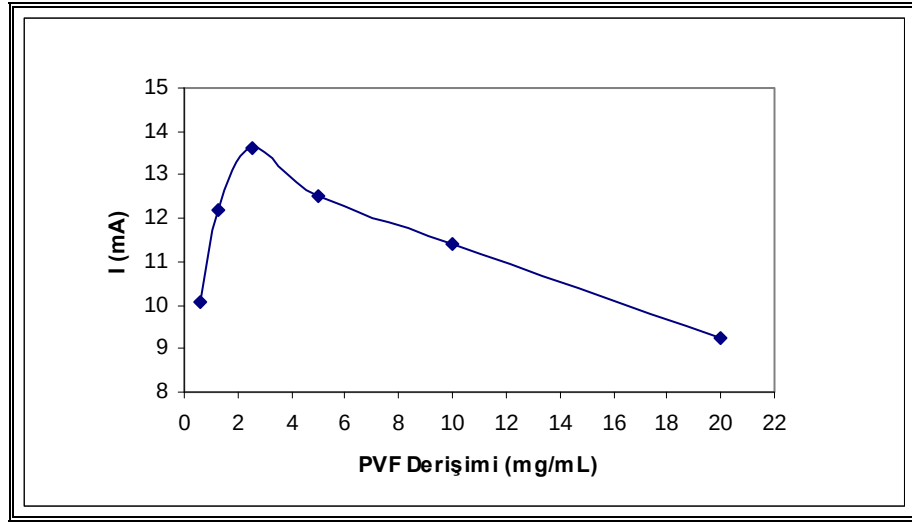
Şekil 5.19. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta +0,8 V – -0,6 V bölgesinde (I) hidrojen peroksitsiz ortam, (II) 11,6 mM hidrojen peroksitli ortamda alınan dönüşümlü voltamogramlar (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25 °C)

5.3.1.1. PVF Derişiminin Etkisi

Modifiye elektrotların hazırlanmasında film kalınlığı önemlidir. Yüzeydeki film kalınlığı, kaplama için kullanılan çözeltideki polimer derişimi ile değişmektedir. Elektrot yüzeyindeki PVF filminin kalınlığı elektrodun kaplanması için kullanılan PVF çözeltisinin derişimine bağlıdır.

Bu çalışmada PVF de bekletme süresi 5 dakika olarak sabit tutulmuştur. PVF derişiminin etkisini belirleyebilmek için çalışma sırasında kullanılan PVF miktarı 0,625 mg/mL ile 20 mg/mL arasındaki değiştirilmiştir. Çalışmalarda 0,1 M pH 7,40 tampon çözelti kullanılmıştır. Hidrojen peroksit ilavesinden sonra gözlenen maksimum akım değerleri PVF derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil 5.20’de görüldüğü gibi kullanılan PVF derişiminin artmasıyla gözlenen akım değeri 2,5

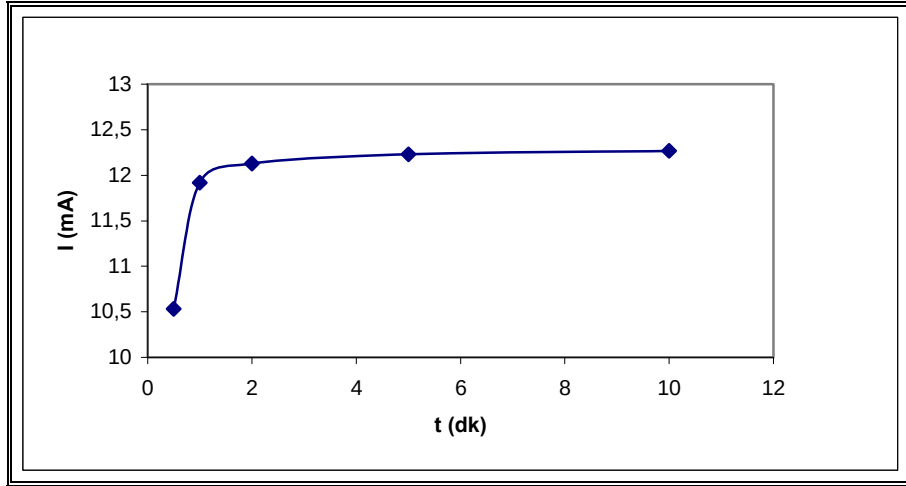
mg/mL ye kadar artmakta ve 2,5 mg/mL PVF derişiminde en yüksek değerini almaktadır. 2,5 mg/mL PVF derişiminden sonra ise akım azalmaktadır. Yapılan deneysel çalışma sonucunda maksimum aktivitenin elde edildiği PVF derişimi 2,5 mg/mL PVF olarak bulunmuştur. Bundan sonra yapılacak olan deneylerde PVF derişimi olarak 2,5 mg/mL olarak alınmıştır.



şekil 5.20. PVF kaplanmış Pt elektrotta PVF derişiminin hidrojen peroksitin yükseltgenme pik akımına etkisi (0,1 M fosfat tamponu, pH 7,40, 25°C)

5.3.1.2 PVF Kaplama Süresi Etkisi

PVF-Pt elektrodundan hidrojen peroksit için elde edilen yükseltgenme ve indirgenme pik akımını etkileyen parametrelerden biri de elektrodun PVF çözeltisinde bekletilme süresidir. 2,5 mg/mL derişimindeki PVF’de bekletme süresi 0,5 dakika ile 10 dakika arasında değiştirilmiş ve PVF’de bekletme süresi için elektrot aktivitesi incelenmiştir. Hidrojen peroksit ilavesinden sonra gözlenen maksimum akım değerleri PVF çözeltisinde bekletme süresine karşı grafiğe geçirilmiştir. şekil 5.21’de görüldüğü gibi akımın 2 dk bekletme süresine kadar arttığı bu süreden sonra akım değerinin 10 dk bekletme süresine kadar değişmediği gözlenmiştir. PVF ile modifiye edilmiş Pt elektrotta PVF biriktirme süresi 10 dk olarak kabul edilmiştir.



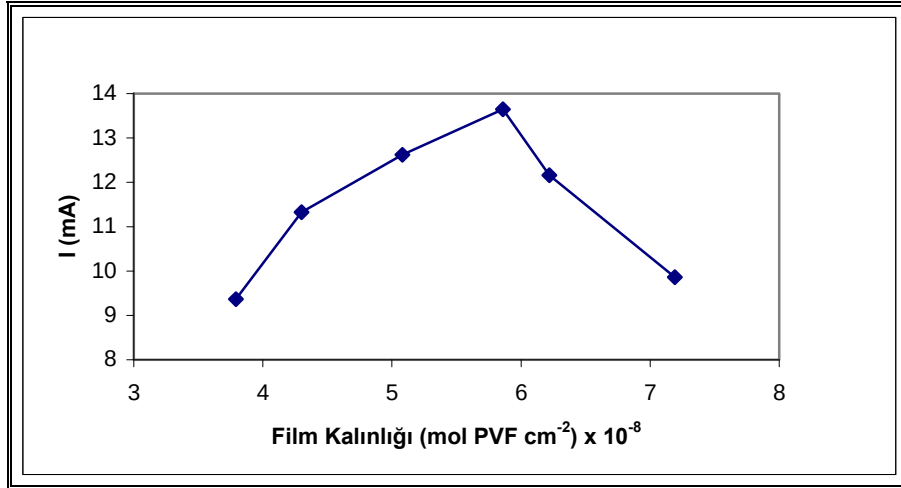
Şekil 5.21. PVF-Pt elektrotta PVF’de kaplama süresinin hidrojen peroksitin yükseltgenme pik akımına etkisi (0,10 M fosfat tamponu, pH 7,40, 25°C)

PVF derişimi 2,5 mg/mL ve PVF’de bekletme süresi 10 dk olarak sabitlendikten sonra 0,625 mg/mL ile 20 mg/mL arasında değişen PVF derişimlerinde elektrottan geçen yük miktarları belirlenmiş (5.4)’deki eşitlikten faydalanılarak 0,625 mg/mL ile 20 mg/mL arasında değişen derişimlerdeki film kalınlıkları hesaplanmıştır. Elde edilen film kalınlıklarına karşılık okunan akım değerleri grafiğe geirilmıştır. En yüksek akımın $6,22 \cdot 10^{-8}$ mol PVF.cm⁻² film kalınlığında görüldüğü belirlenmiştir (Şekil 5.22).

$$\text{Film kalınlığı} = q / A \times (1 \text{ mol } e^- / 96500 \text{ coulomb}) \times (1 \text{ mol PVF} / 1 \text{ mol } e^-) \quad (5.4)$$

q = Kaplanmış elektrottan geçen yük miktarı, Coulomb

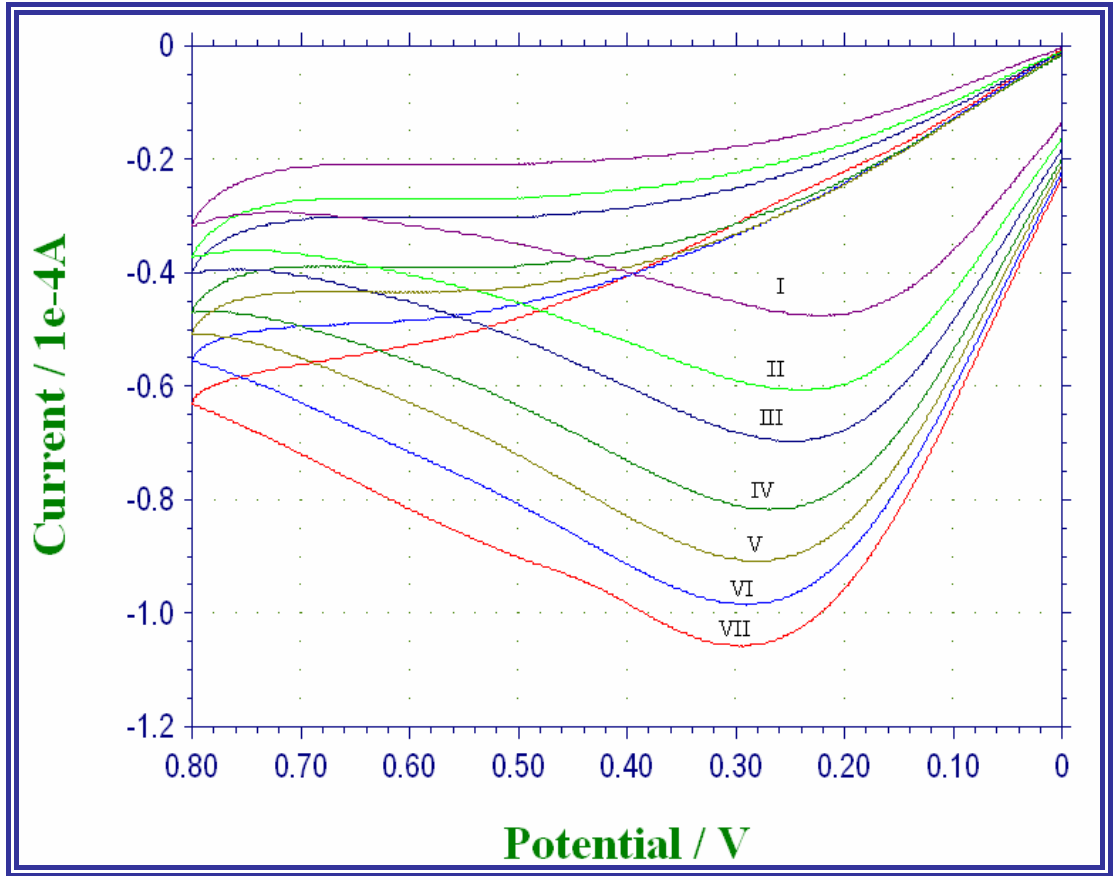
A = Elektrot alan, cm²



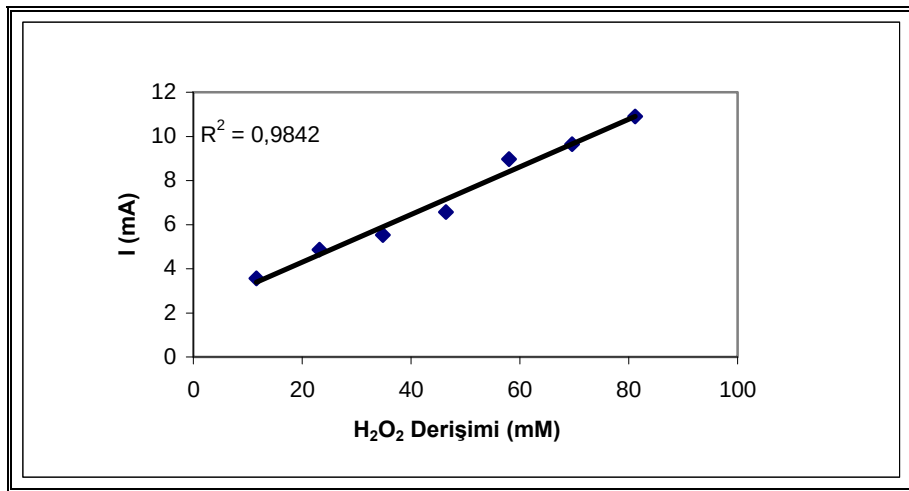
Şekil 5.22. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta PVF derişimi ile değışen film kalınlığının hidrojen peroksitin yükseltgenme pik akımına etkisi

5.3.1.3. PVF ile Kaplanmış Pt Elektrot için Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi

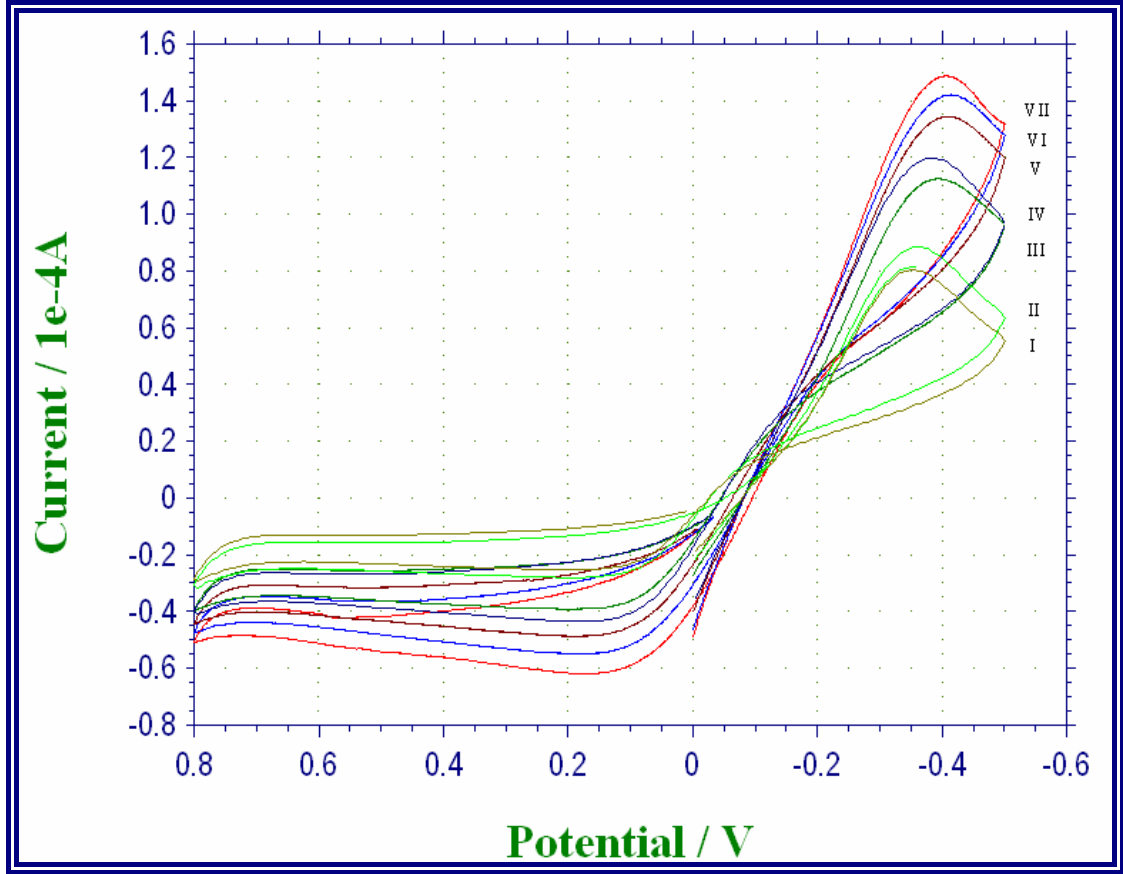
PVF kaplı Pt elektrotta, 11,6 mM-81,2 mM arasında değışen miktarlarda hidrojen peroksit derişimi artırılmıştır. Ortamdaki hidrojen peroksit derişimi değıştirilmesiyle alınan dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiş, yükseltgenme pik akımının H_2O_2 derişimi ile orantılı olarak değıştiğı gözlemlenmiştir (Şekil 5.23). Hidrojen peroksit derişimi artan akım değeriye göre grafiğe geçirilmiş ve doğrusallık gözlenmiştir (Şekil 5.24). Hidrojen peroksit derişimi negatif bölgede artırılmış ve bu bölgedeki akımlarında artan hidrojen peroksit derişimiyle arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.25). Artan akım değeri, hidrojen peroksitin artan derişimine göre grafiğe geçirilmiş ve doğrusallık negatif bölge içinde gözlenmiştir (Şekil 5.26). Kaplanmamış Pt elektrotta, +0,25 V gözlenen yükseltgenme pik potansiyelinin PVF-Pt elektrotta daha pozitif değere kayarak +0,285 V gözlendiğı, kaplanmamış Pt elektrotta indirgenme pik potansiyelinin -0,3 V'da gözlenirken PVF kaplanmış Pt elektrotta daha negatif bir değere kayarak -0,32 V'da gözlenmiştir. Bu sonuç, PVF polimerinin hidrojen peroksitin belirlenmesinde kullanılmak üzere hazırlanacak elektrot için, elektroaktif bir etki gösterdiğini ortaya çıkarmıştır.



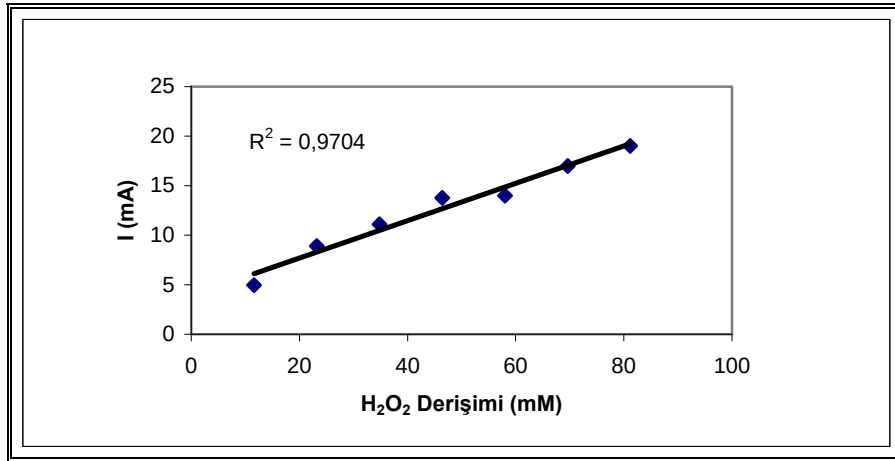
Şekil 5.23. PVF kaplanmış Pt elektrot için H_2O_2 'nin artan derişimiyle (I) 11,6 mM, (II) 23,2 mM, (III) 34,8 mM, (IV) 46,4 mM, (V) 58 mM, (VI) 69,6 mM, (VII) 81,2 mM, 0 V – +0,8 V bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramlar. (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)



Şekil 5.24. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta H_2O_2 derişimiyle yükseltgenme akım değerlerinin değışimi (0,1M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)



Şekil 5.25. PVF kaplanmış Pt elektrot için H_2O_2 'nin artan derişimiyle (I) 11,6 mM, (II) 23,2 mM, (III) 34,8 mM, (IV) 46,4 mM, (V) 58 mM, (VI) 69,6 mM, (VII) 81,2 mM, +0,8 V – -0,6 V bölgesinde alınan dönüşümlü voltagramlar. (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)

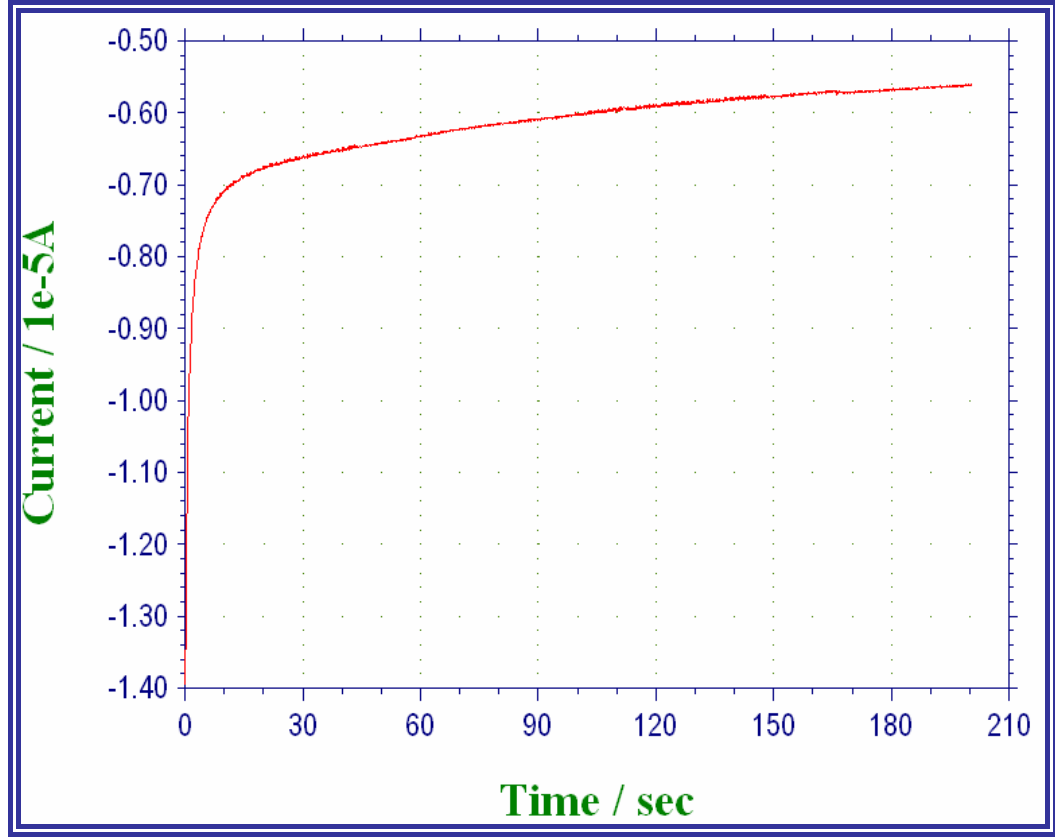


Şekil 5.26. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta H_2O_2 derişimiyle indirgenme akım değerlerinin değışimi (0,1M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C).

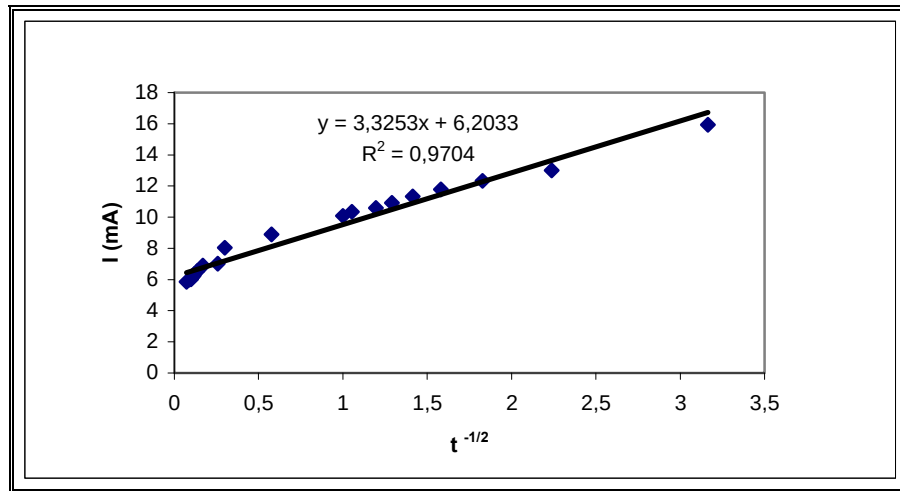
5.3.1.4. PVF ile Kaplanmış Pt Elektrotta Kronoamperometrik Çalışma

Hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenmesi kronoamperometrik yöntemle PVF ile kaplanmış elektrotta incelenmiştir. Hidrojen peroksitin PVF-Pt elektrottaki elektrokimyasal yükseltgenmesi sırasında aktarılan elektron mol sayısının kaplanmamış Pt elektrottaki elektron mol sayısı ile karşılaştırılması için +0,285V sabit gerilimde kronoamperometrik cevap eğrisi kaydedilmiştir (Şekil 5.27.) Elde edilen sonuçlar kullanılarak Cottrell grafiği ($t^{-1/2}$ 'e karşı I) çizilmiştir (Şekil 5.28.). Cottrell grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi elektrot tepkimesinde aktarılan mol sayısı ile orantılıdır. Grafikten elde edilen eğim değeri $3,325 \mu A/s^{-1/2}$ kullanılarak Cottrell eşitliğiyle (3) aktarılan elektron mol sayısı hesaplanmıştır. PVF-Pt elektrot için aktarılan mol sayısı $n = 2,67 \text{ mol/e}^-$ olarak bulunmuştur.

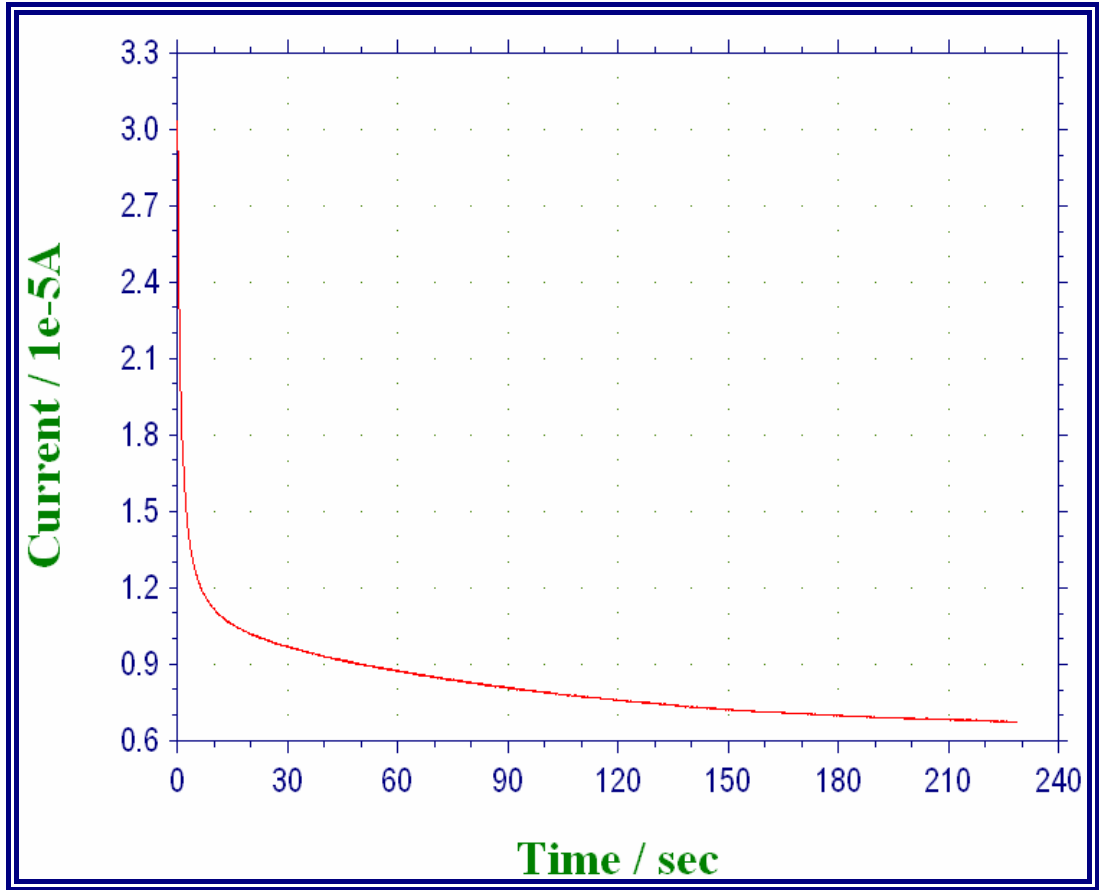
PVF kaplı Pt elektrot -0,32V gerilimde sabit tutularak kronoamperometrik cevap eğrisi alınmıştır (Şekil 5.29). Bu eğriden faydalanılarak Cottrell grafiği çizilmiştir (Şekil 5.30) ve grafiğin eğim değeri $2,273 \mu A/s^{-1/2}$ kullanılarak, hidrojen peroksitin PVF kaplı elektrotta elektrokimyasal indirgenmesinde aktarılan mol sayısı $n = 2,13 \text{ mol/e}^-$ olarak bulunmuştur.



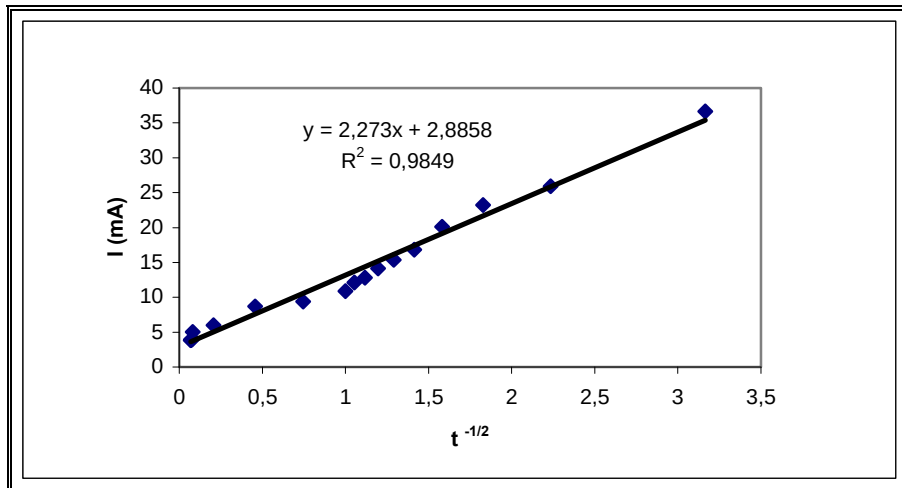
Şekil 5.27. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta +0,285 V sabit gerilimde alınan krontamperometrik cevap eğrisi.



Şekil 5.28. PVF kaplanmış Pt elektrotta +0,285V sabit gerilimde krontamperometrik cevap eğrisine ait Cottrell grafiği



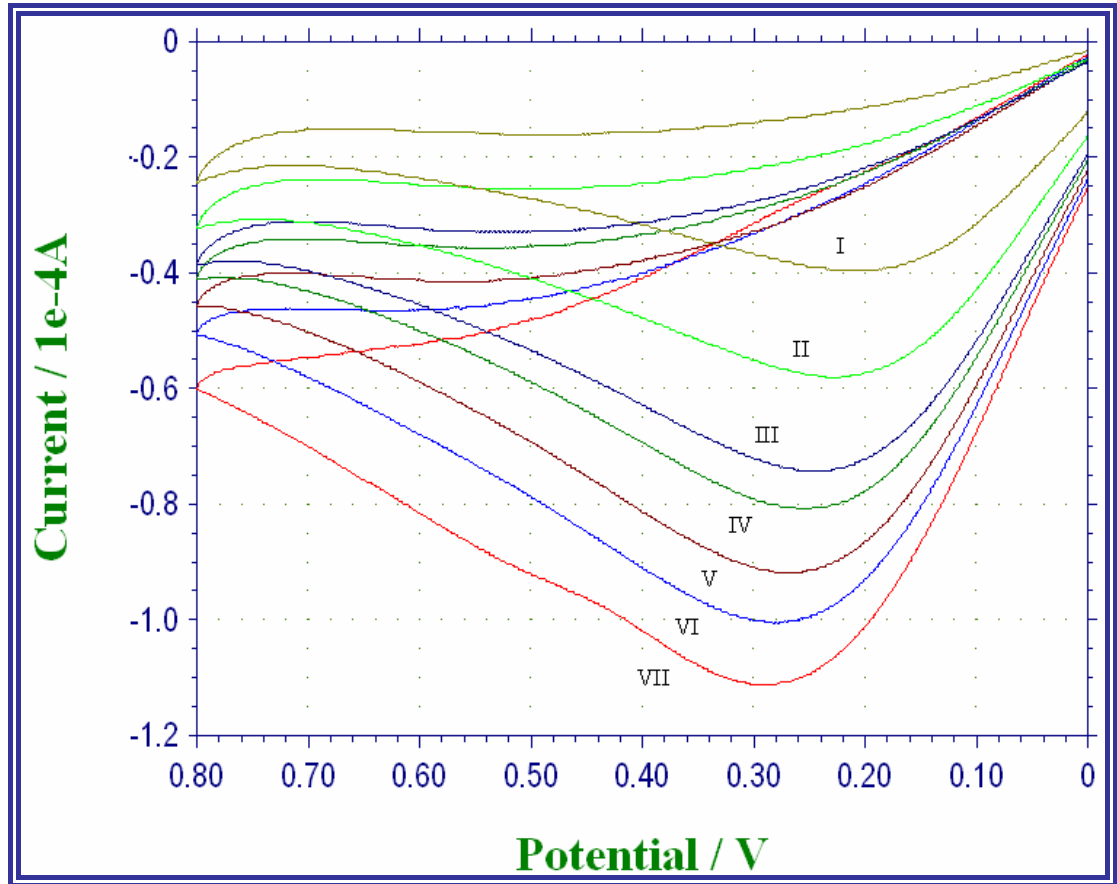
Şekil 5.29. PVF ile kaplanmış ve -0,32 V sabit gerilimde alınan kronoamperometrik cevap eğrisi



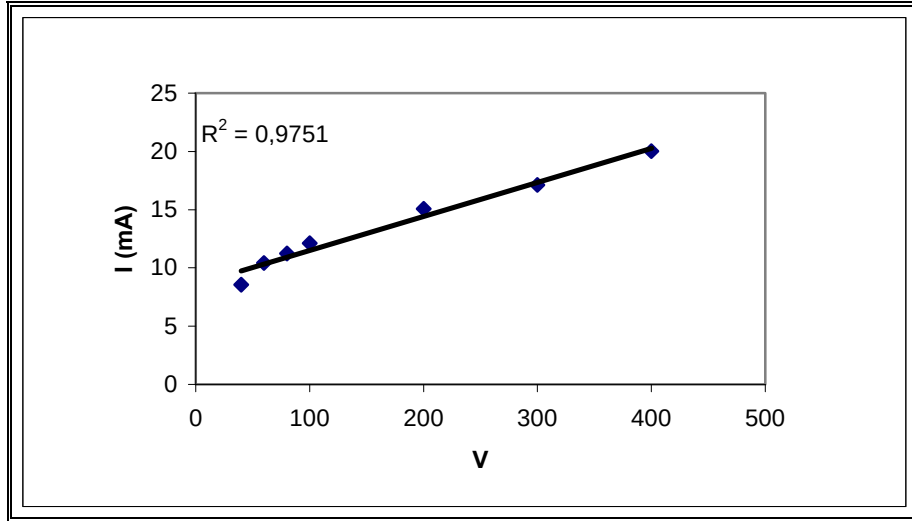
Şekil 5.30. PVF ile kaplanmış ve -0,32 V sabit gerilimde alınan kronoamperometrik cevap eğrisine ait Cottrell grafiği

5.3.1.5. PVF ile Kaplanmış Pt Elektrot İçin Tarama Hızının Etkisi

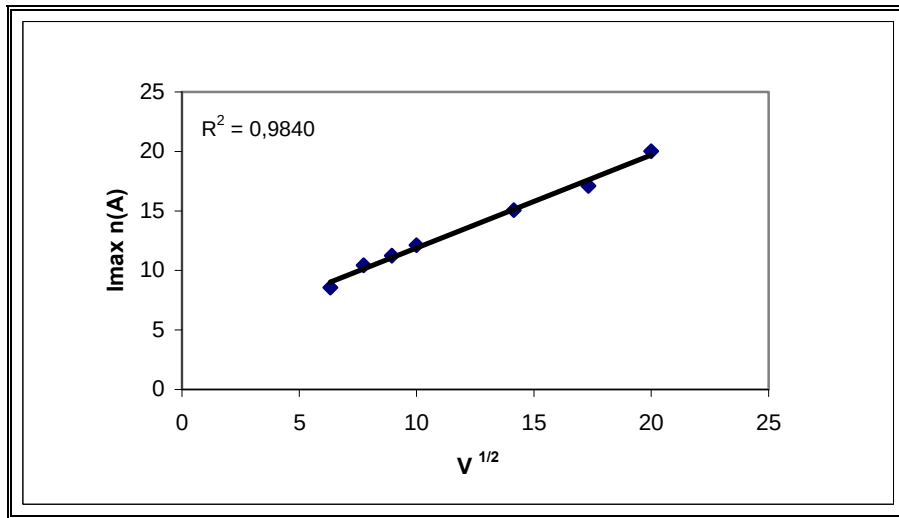
PVF-Pt elektrotta H_2O_2 elektrokimyasal yükseltgenmesine tarama hızının etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla PVF ile modifiye edilmiş platin elektrotta farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 5.31). Gerilim tarama hızı ile hidrojen peroksitin yükseltgenmesine ait pik gerilimleri daha pozitif değerlere kayarken pik akımlarında arttığı gözlenmiştir. Gerilim tarama hızının karaköküne karşı hidrojen peroksitin yükseltgenmesine ait pik akımları grafiğe geçirilmiş ve bu grafiğin oldukça doğrusal olduğu belirlenmiştir. Bu doğrusallık PVF-Pt elektrotta hidrojen peroksitin yükseltgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir (Şekil 5.33). E_p -logv grafiğinin eğiminden faydalanılarak elektron transfer katsayısı $\alpha = 0,92$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.34).



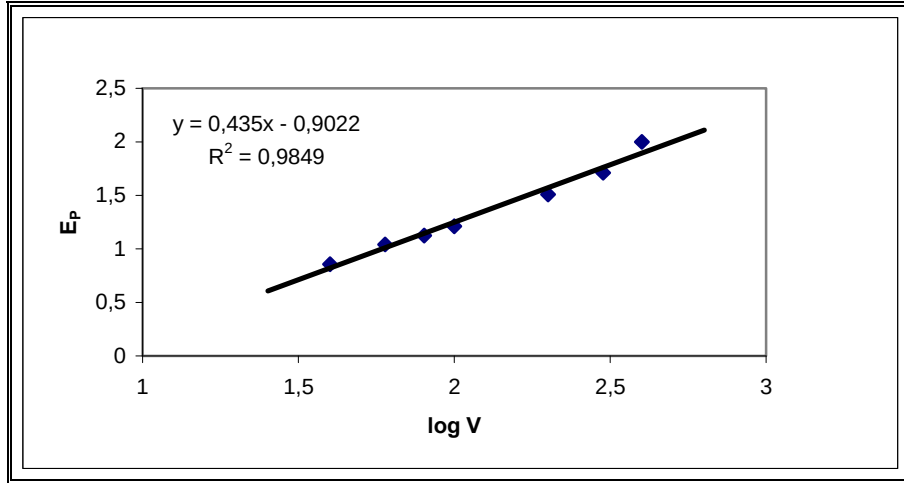
Şekil 5.31. PVF ile kaplanmış Pt elektrot için (40mV/s, 60mV/s, 80mV/s, 100mV/s, 200mV/s, 300mV/s, 400mV/s) alınan dönüşümlü voltamogramlar (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , 25°C)



Şekil 5.32. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta pik akımlarının tarama hızı ile değişimi (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , 25°C)



Şekil 5.33. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta pik akımlarının tarama hızının karakökü ile değişimi (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , 25°C)

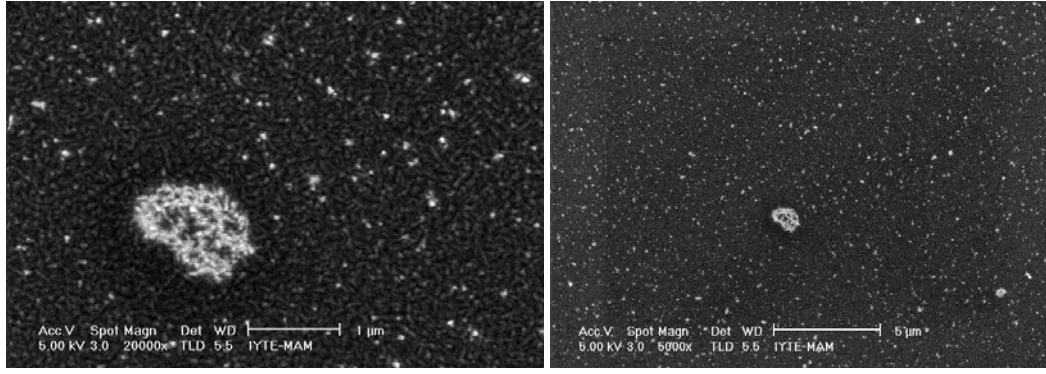


Şekil 5.34. PVF ile kaplanmış Pt elektrotta tarama hızının logaritmasıyla E_p değerlerinin değişimi (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , 25°C)

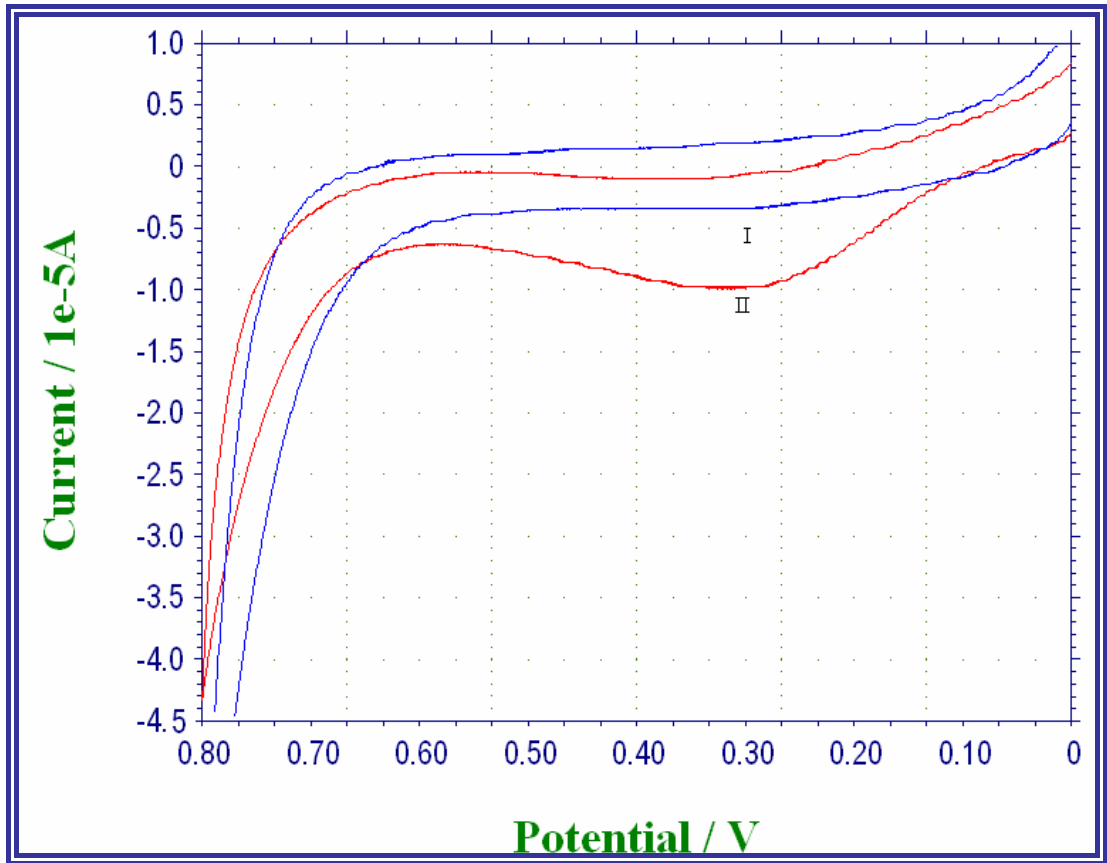
5.3.2. PVF ile Kaplanmış ve Pt Biriktirilmiş Pt Elektrotta Hidrojen Peroksitin Elektrokimyasal Davranışları

PVF ile kaplanmış Pt elektrot belirli derişimdeki PtBr_2 çözeltisinde bekletilmiş ve Pt nin elektrot üzerinde ön deriştirme yöntemi ile biriktirilmesi sağlanmıştır. PVF ile kaplanmış Pt biriktirilmiş Pt elektrotun SEM görüntüleri Şekil 5.35’de görülmektedir. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta pH: 7,40 0,1 M NaH_2PO_4 tampon çözeltisinde sabit hızda hidrojen peroksitsiz ve hidrojen peroksitli ortamlarda dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Şekil 5.36’da alınan voltamogramlardan görüldüğü gibi hidrojen peroksitsiz ortamda alınan voltamogramda pik gözlenmemiş, hidrojen peroksit ilavesinden sonra hidrojen peroksitin yükseltgenme piki +0,3 V civarında gözlenmiştir.

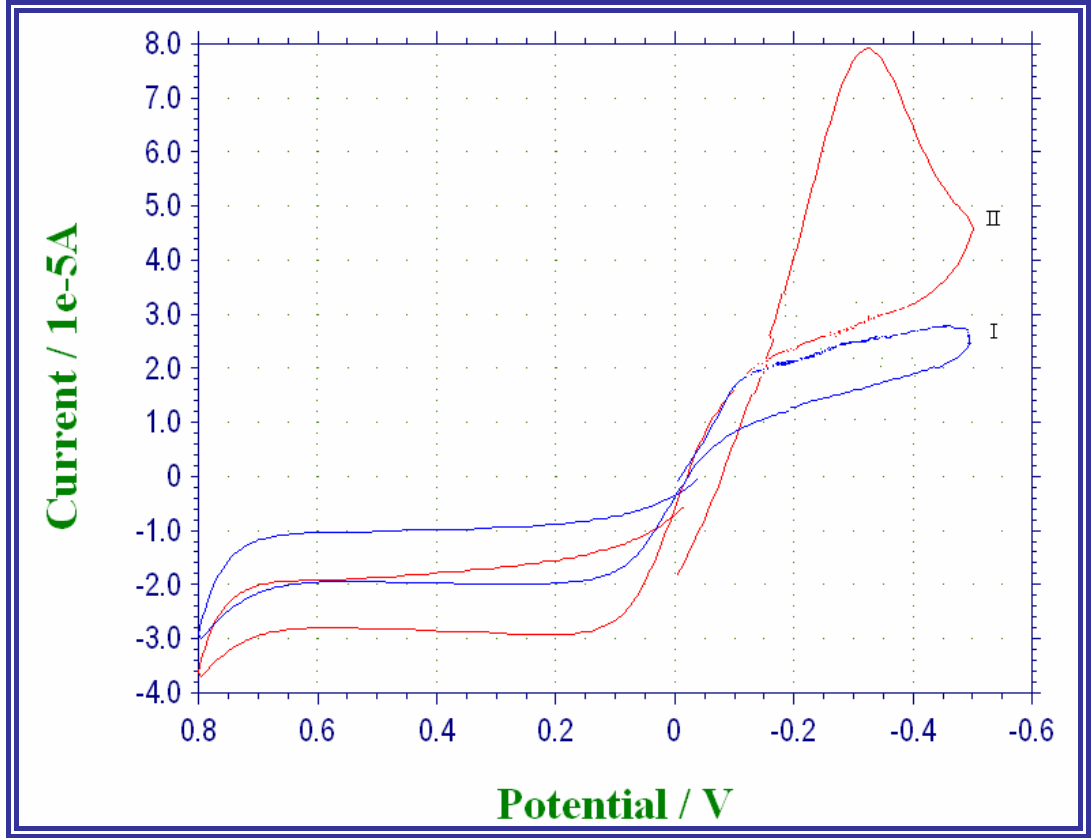
PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta hidrojen perokstin elektrokimyasal davranışı +0,8 V ve -0,6 V bölgede incelenmiştir. Hidrojen peroksitsiz ve hidrojen peroksitli ortamda +08 V ve -0,6 V arasında voltamogramlar alınmış, PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta hidrojen peroksitsiz ortamda pik gözlenmemiş, hidrojen peroksit ilavesinden sonra -0,34 V potansiyelde hidrojen peroksitin elektrokimyasal indirgenme piki gözlenmiştir.



Şekil 5.35. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için farklı ölçeklerde alınan SEM görüntüleri



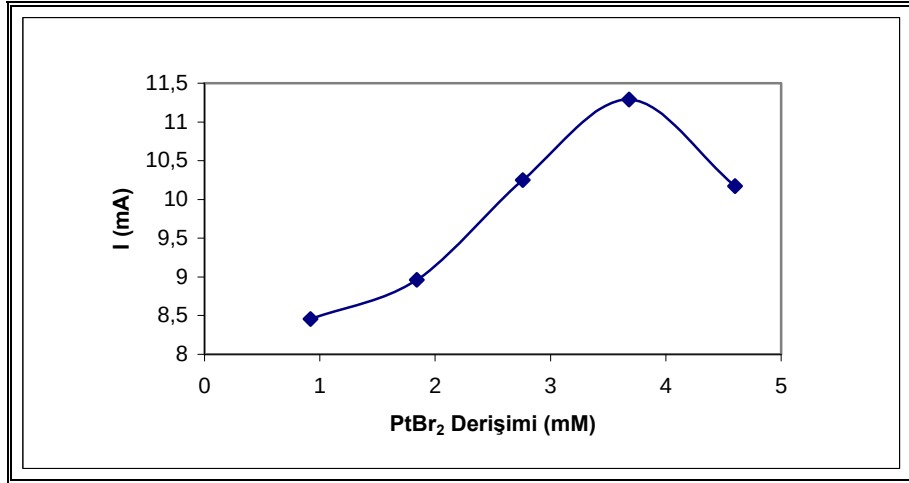
Şekil 5.36. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta 0 V – +0,8 V bölgesinde (I) hidrojen peroksitsiz ortam, (II) 11,6 mM hidrojen peroksitli ortamda alınan dönüşümlü voltamogramlar (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)



Şekil 5.37. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta +0,8 V – -0,6 V bölgesinde (I) hidrojen peroksitsiz ortam, (II) 11,6 mM hidrojen peroksitli ortamda alınan dönüşümlü voltamogramlar (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , v:100 mV/s, 25°C)

5.3.2.1. PtBr_2 Derişiminin Etkisi

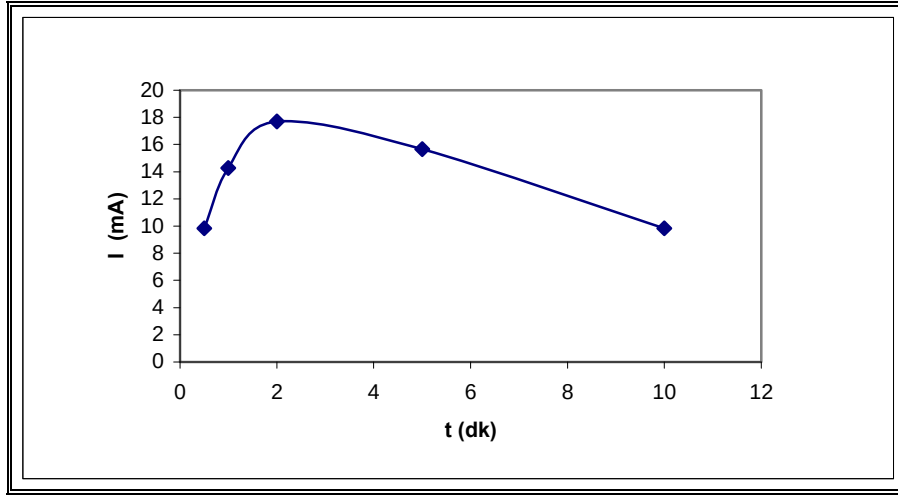
Hazırlanan PVF-Pt-Pt elektrodunda, hidrojen peroksit için alınan yükseltgenme ve indirgenme pik akımını etkileyen parametrelerden birincisi PtBr_2 'nin derişimidir. 0,92 mM ile 4,6 mM arasında değişen derişimlerde pik akımları incelenmiştir. Çalışmalar sırasında 0,1M pH 7,40 fosfat tamponu kullanılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlardan alınan sonuçlar kullanılarak PtBr_2 derişimine karşı maksimum akım değerleri grafiğe geçirilmiştir: Şekil 5.38'de görüldüğü gibi akım değeri 3,68 mM a kadar artmakta bu değerden sonra azalmaktadır. Bundan sonra yapılan çalışmalarda 3,68 mM çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 5.38. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta PtBr₂ derişiminin hidrojen peroksitin yükseltgenme pik akımına etkisi (0,1M fosfat tamponu, pH 7.40, 25°C)

5.3.2.2. PtBr₂ Çözeltisinde Bekletme Süresinin Etkisi

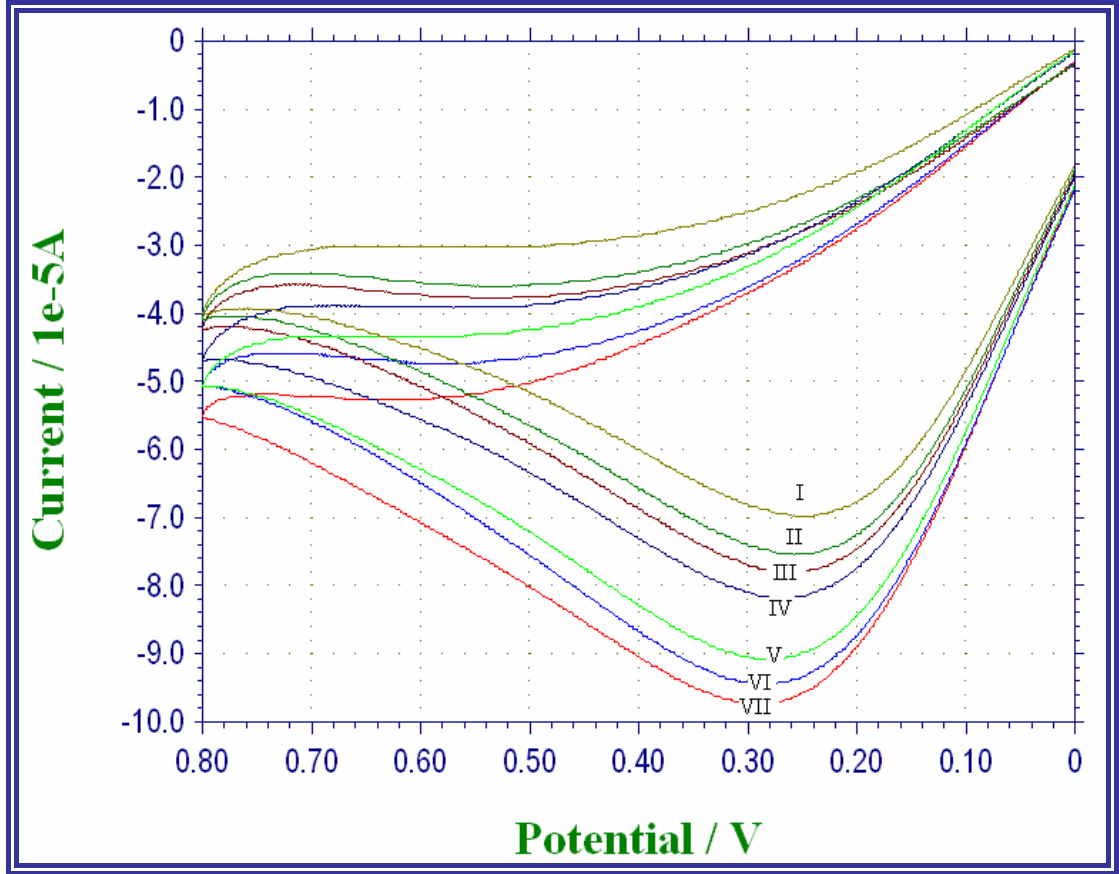
PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrodundan hidrojen peroksit için alınan yükseltgenme ve indirgenme pik akımını etkileyen parametrelerden ikincisi elektrodun PtBr₂ çözeltisinde bekletme süresidir. PtBr₂ de bekletme süresi 30 s ile 10 dakika arasında değiştirilmiş ve PtBr₂'de bekletme süresi için alınan değerler incelenmiştir. Hidrojen peroksit ilavesinden sonra gözlenen maksimum akım değerleri PtBr₂ çözeltisinde bekletme süresine karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil 5.39'da görüldüğü gibi PtBr₂'de bekletme süresinin artması ile gözlenen akım değeri giderek artmış ve 2 dakika bekletme süresinde en yüksek akım elde edilmiştir. Bundan sonraki yapılan çalışmalarda PtBr₂'de bekletme süresi 2 dakika olarak belirlenmiştir.



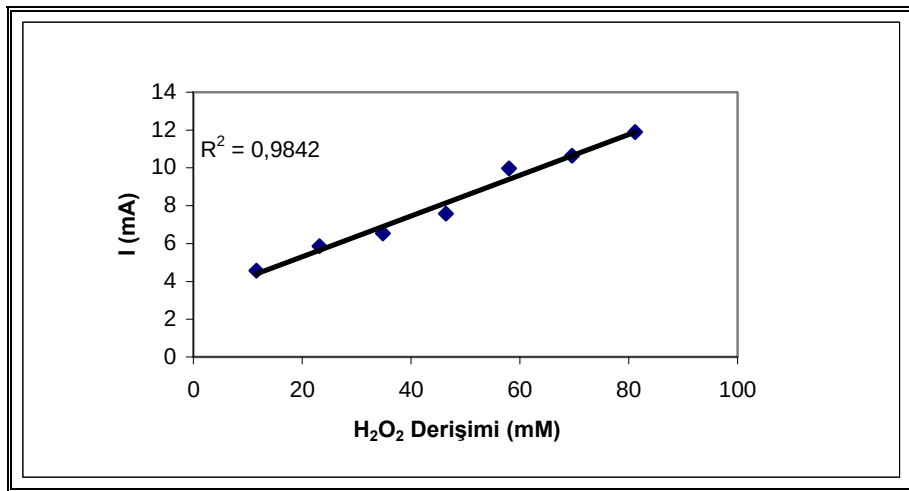
Şekil 5.39. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta, PtBr_2 'de kaplama süresinin hidrojen peroksitin yükseltgenme pik akımına etkisi (0,1M fosfat tamponu, pH 7.40, 25°C)

5.3.2.3. PVF Kaplanmış ve Pt Biriktirilmiş Elektrotta Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi

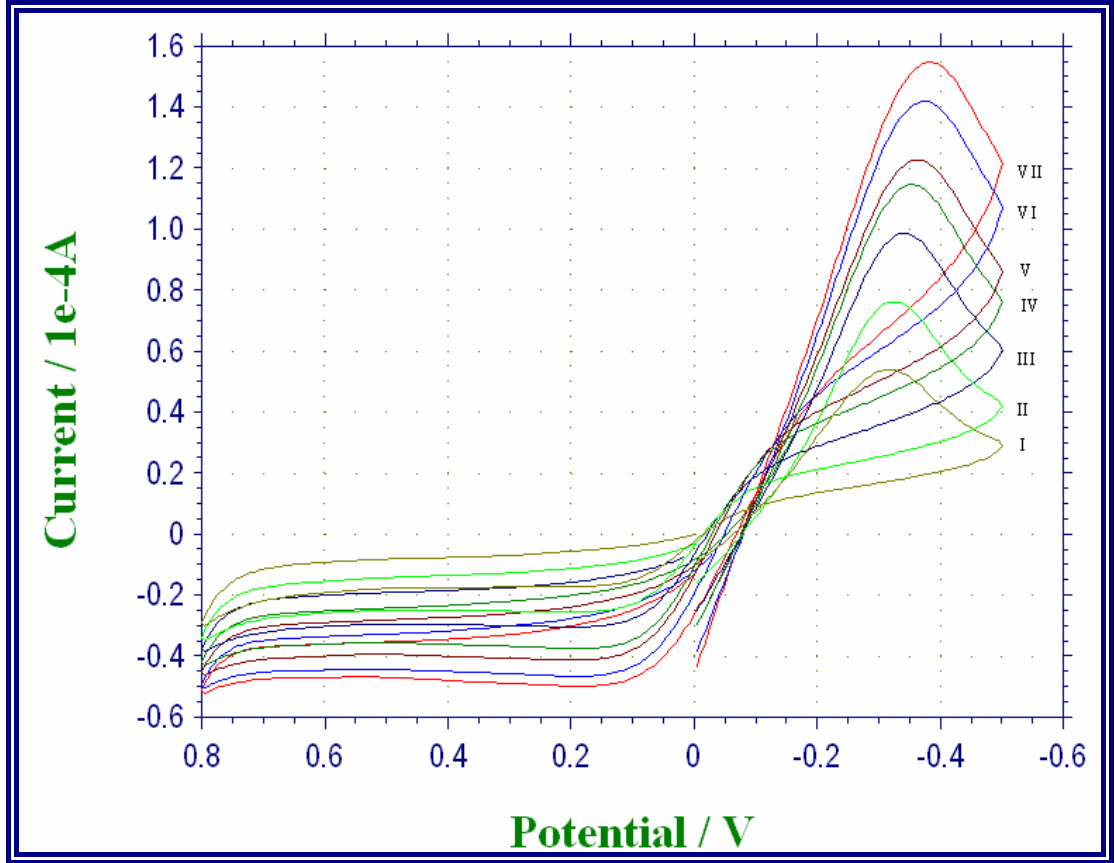
PVF İle kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta, 0,1 M fosfat tamponuna eklenen hidrojen peroksit miktarının giderek artırılması ile ortamdaki hidrojen peroksit derişimi değiştirilerek dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiş, yükseltgenme ve indirgenme pik akımının H_2O_2 derişimi ile orantılı olarak değiştiği gözlemlenmiştir (Şekil 5.40). Hidrojen peroksitin artan derişimine karşı alınan akım değerleri grafiğe geçirilmiş ve doğrusallık gözlenmiştir (Şekil 5.41). Negatif bölgede artan hidrojen peroksit derişimyle akım değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.42), artan akım değerleri hidrojen peroksit derişimine göre grafiğe geçirildiğinde doğrusallık gözlenmiştir (Şekil 5.43). PVF kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta (PVF-Pt-Pt), 0,1 M fosfat tamponunda kaydedilen hidrojen peroksitin yükseltgenme pik akımlarının, az da olsa PVF ile kaplanmış Pt elektrotta göre daha pozitif potansiyellere (+0,3V) kaydığı ve pik akımlarının PVF-Pt elektrotta göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. İndirgenme pik potansiyelinde PVF-Pt-Pt elektrotta, PVF kaplı elektrotta ve kaplanmış Pt elektrotta göre daha negatif değerlere (-0,34V) kaydığı gözlenmiştir.



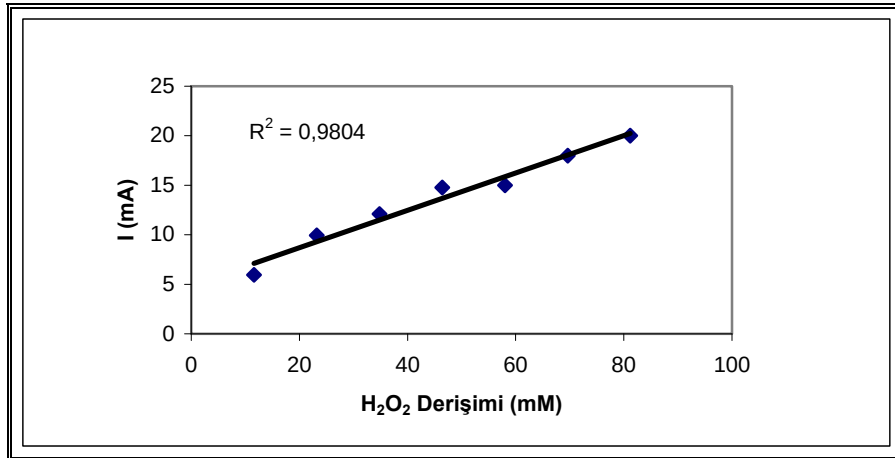
Şekil 5.40. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için H_2O_2 'nin artan derişimiyle (I) $1\mu\text{M}$, (II) $2\mu\text{M}$, (III) $3\mu\text{M}$, (IV) $4\mu\text{M}$, (V) $5\mu\text{M}$, (VI) $6\mu\text{M}$, (VII) $7\mu\text{M}$, $0\text{ V} - +0,8\text{ V}$ bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramlar. ($0,10\text{ M NaH}_2\text{PO}_4$, pH: 7,40, A: $0,0201\text{ cm}^2$, v: 100 mV/s , 25°C)



Şekil 5.41. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için H_2O_2 derişimiyle yükseltgenme akım değerlerinin değışimi



Şekil 5.42. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için H_2O_2 artan derişimiyle (I) $1\mu\text{M}$, (II) $2\mu\text{M}$, (III) $3\mu\text{M}$, (IV) $4\mu\text{M}$, (V) $5\mu\text{M}$, (VI) $6\mu\text{M}$, (VII) $7\mu\text{M}$, $+0,8\text{ V} - -0,6\text{ V}$ bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramlar. ($0,10\text{ M NaH}_2\text{PO}_4$, pH: 7,40, A: $0,0201\text{ cm}^2$, v: 100 mV/s , 25°C)

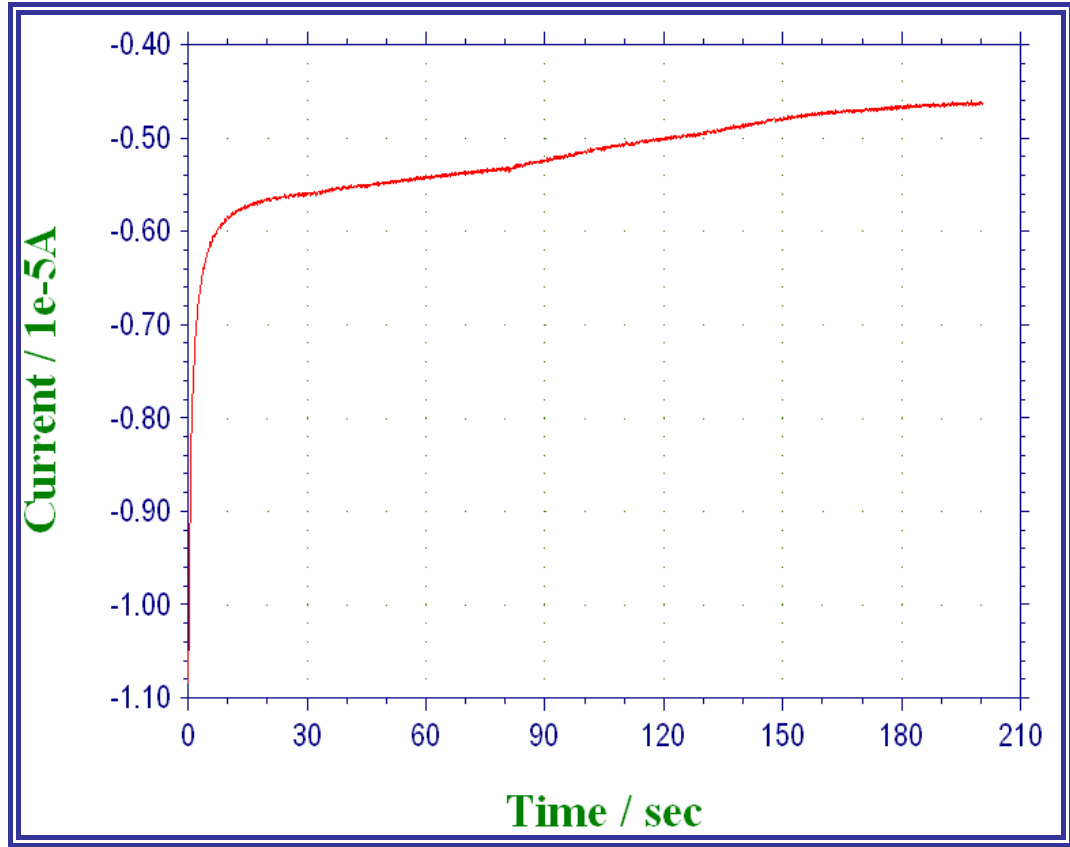


Şekil 5.43. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için H_2O_2 derişimiyle indirgenme akım değerlerinin değışimi

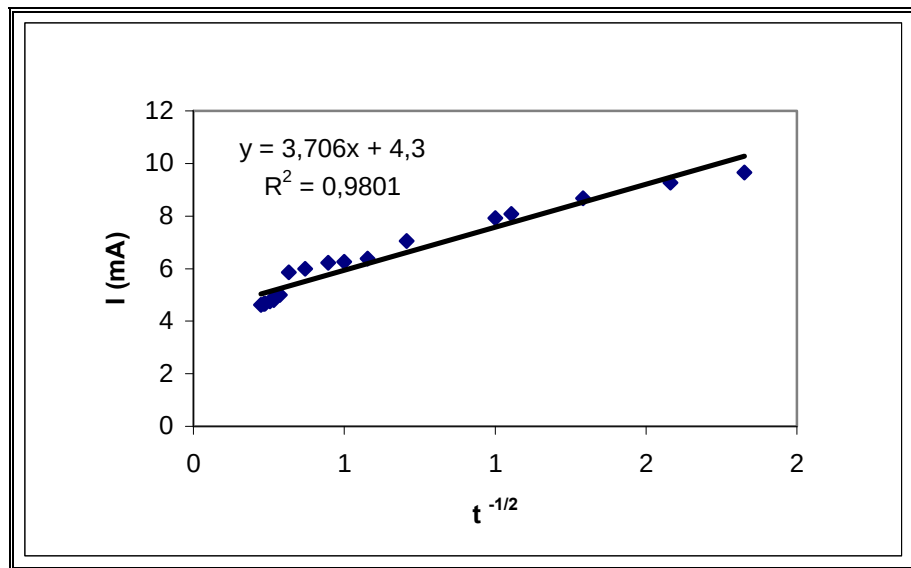
5.3.2.4. PVF ile Kaplanmış ve Pt Biriktirilmiş Pt Elektrotta Kronoamperometrik Çalışma

Hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenmesi kronoamperometrik yöntemle PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrottada da incelenmiştir. Pt elektrot için yükseltgenme piki +0,3V ötesinde gerilim sabit tutularak H_2O_2 'nin yükseltgenmesine ait kronoamperometrik cevap eğrisi kaydedilmiştir (Şekil 5.44). Elde edilen sonuçlar kullanılarak Cottrell grafiği ($t^{-1/2}$ e karşı I) çizilmiştir (Şekil 5.45). Cottrell grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi elektrot tepkimesinde aktarılan mol sayısı ile orantılıdır. Grafikten elde edilen eğim değeri $3,706 \mu A/s^{1/2}$ kullanılarak cottrell eşitliğiyle (3) aktarılan elektron mol sayısı hesaplanmıştır. PVF-Pt-Pt elektrotta hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenmesi sırasında aktarılan mol sayısı $n = 2,81 \text{ mol}/e^-$ olarak bulunmuştur. PVF-Pt-Pt elektrotta -0,34 V sabit gerilimde kronoamperometrik cevap eğrisi alınmıştır (Şekil 5.46). Elde edilen sonuçlar yardımıyla cottrell grafiği çizilmiştir (Şekil 5.47). Cottrell grafiğinin eğiminden hidrojen peroksitin elektrokimyasal indirgenmesinde aktarılan elektron mol sayısı $n = 2,21 \text{ mol}/e^-$ dur.

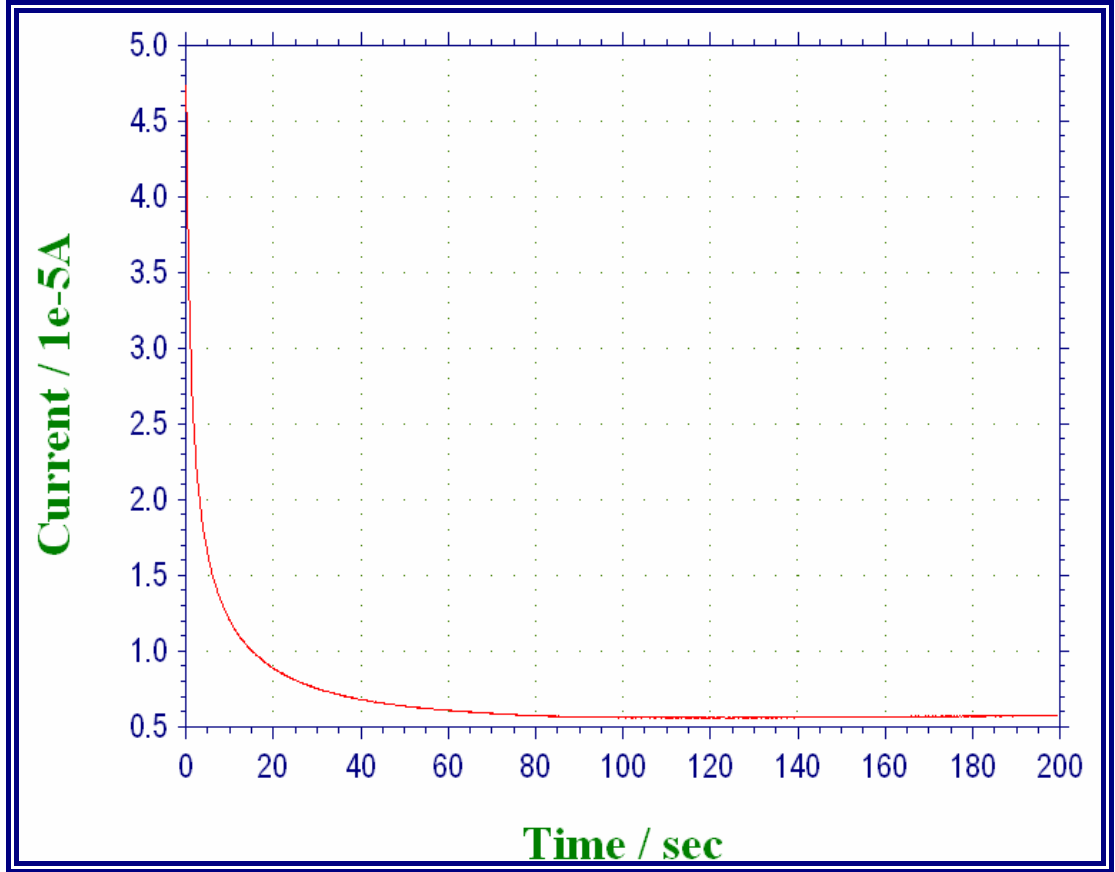
H_2O_2 'in PVF-Pt-Pt elektrotteki elektrokimyasal yükseltgenmesi ve indirgenmesi sırasında aktarılan elektron mol sayısının, kaplanmamış Pt elektrottaki ve PVF ile kaplanmış elektron mol sayısı ile karşılaştırılması sonucunda en fazla elektron akımının PVF-Pt-Pt elektrotta olduğu belirlenmiştir.



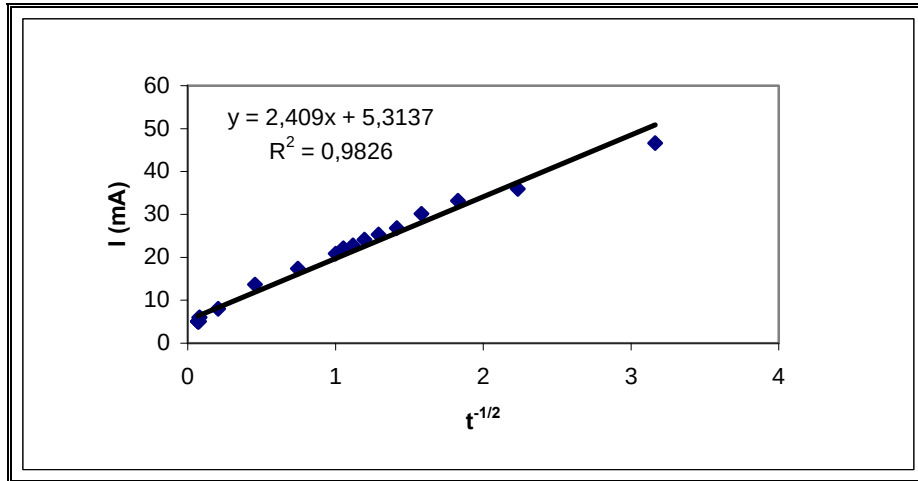
Şekil 5.44. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta +0,3 V sabit gerilimde alınan kromamperometrik cevap eğrisi.



Şekil 5.45. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta +0,3 V sabit gerilimde kromamperometrik cevap eğrisine ait Cottrell grafiği.



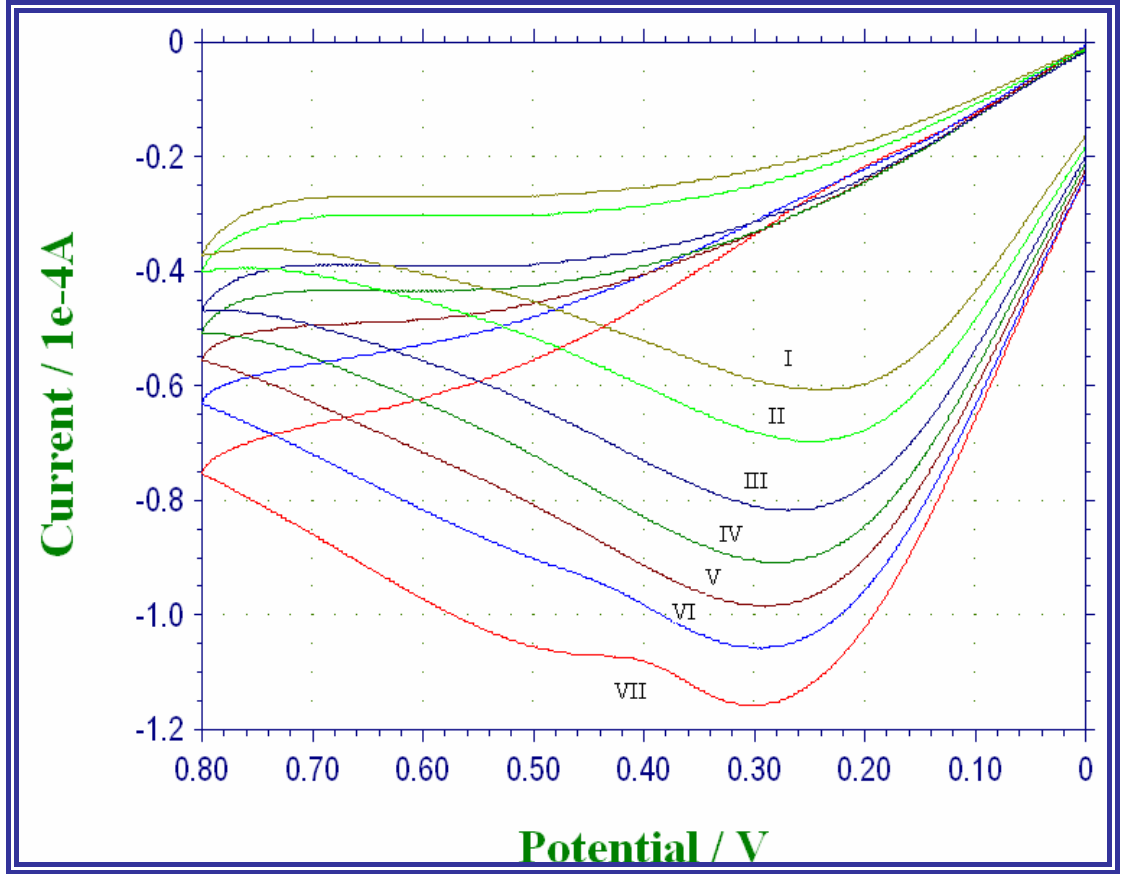
Şekil 5.46. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta -0,34 V sabit gerilimde alınan krontamperometrik cevap eğrisi.



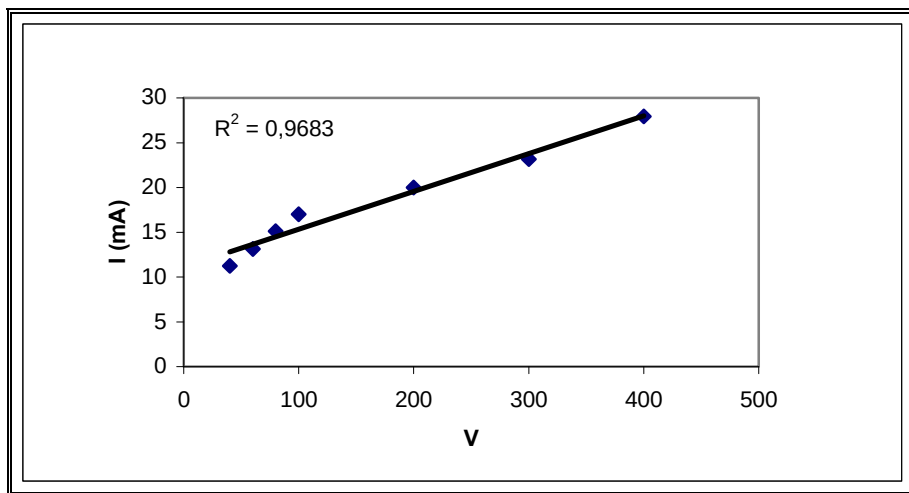
Şekil 5.47. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta -0,34V sabit gerilimde krontamperometrik cevap eğrisine ait Cottrell grafiği

5.3.2.5. PVF Kaplanmış ve Pt Biriktirilmiş Elektrot için Tarama Hızının Etkisi

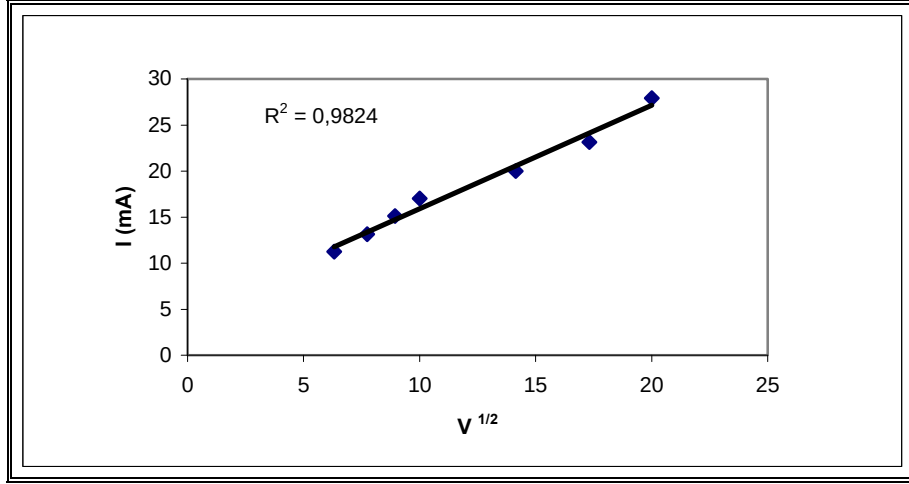
PVF-Pt-Pt elektrotta H_2O_2 elektrokimyasal yükseltgenmesine tarama hızının etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla PVF ile modifiye edilmiş platin elektrotta farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 5.48). Gerilim tarama hızı ile hidrojen peroksitin yükseltgenmesine ait pik gerilimleri daha pozitif değerlere kayarken pik akımlarında arttığı gözlenmiştir. Gerilim tarama hızının karaköküne karşı hidrojen peroksitin yükseltgenmesine ait pik akımları grafiği geçirilmiş ve bu grafiğin oldukça doğrusal olduğu belirlenmiştir. Grafiğin doğrusal olması PVF-Pt-Pt elektrotta hidrojen peroksitin yükseltgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir (Şekil 5.50). Tafel eşitliğinin eğiminden faydalanılarak elektron transfer katsayısı bulma metodlarından biri olan Şekil 5.51’ da elde edilen E_p -log*v* grafiğinin eğiminden yararlanılarak hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonunda, elektron transfer katsayısı $\alpha = 0,96$ olarak bulunmuştur.



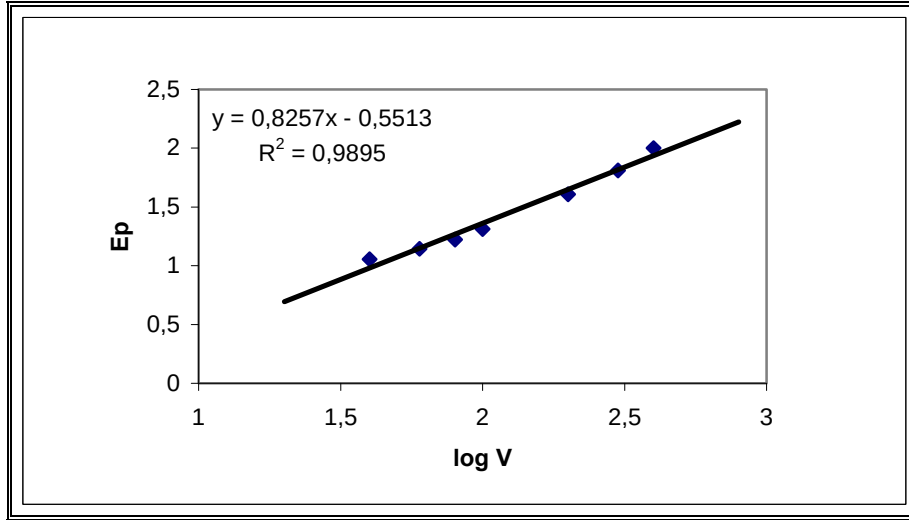
Şekil 5.48. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için (40mV/s, 60mV/s, 80mV/s, 100mV/s, 200mV/s, 300mV/s, 400mV/s) alınan dönüşümlü voltamogramlar (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A: 0,0201 cm^2 , 25°C)



Şekil 5.49. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta pik akımlarının tarama hızı ile değişimi (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A: 0,0201 cm^2 , 25°C)



Şekil 5.50. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A: 0,0201 cm^2 , 25°C)

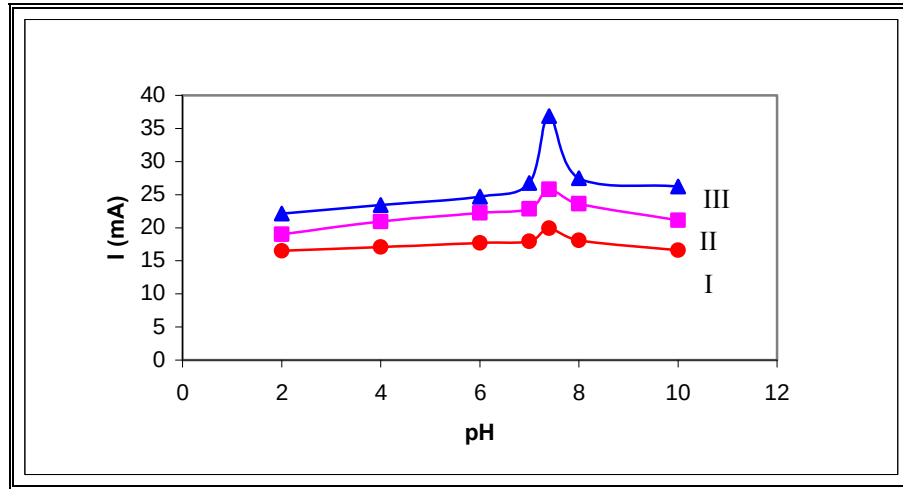


Şekil 5.51. PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta elde edilen dönüşümlü voltagramlar için pik potansiyellerinin tarama hızının logaritmasıyla ile değişimi (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A: 0,0201 cm^2 , 25 °C)

5.4. Çalışma pH'nın Etkisi

Bu çalışmada, kaplanmamış Pt elektrot, PVF kaplanmış, PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş elektrotlarda pH'nın etkisini araştırmak amacıyla pH 2,0 ile pH 10,0 arasında değişen 0,1M tampon çözeltilerinde dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir.

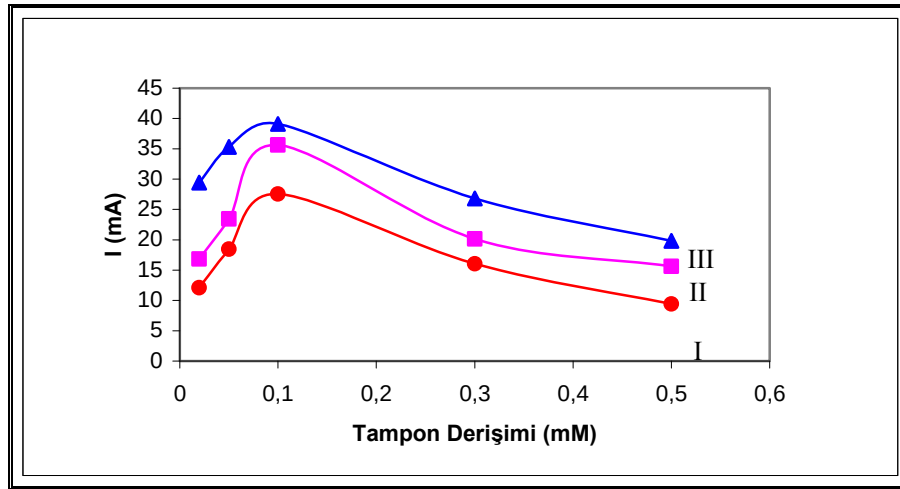
Çalışmanın daha önceki aşamalarında belirlenen ve sabitlenen PVF derişimi 2,5 mg/mL bekletme süresi 10 dk, PVF İle kaplanmış ve Pt biriktirilmiş elektrot için PtBr₂ derişimi 3,68 mM bekletme süresi 2 dk, değerleri kullanılarak 11,6 mM hidrojen peroksitli ve hidrojen peroksitsiz ortamlarda pH 2 ile pH 10 arasında yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen akım değerleri değişimi Şekil 5.52'de görülmektedir. Kaplanmamış Pt elektrot, PVF ile kaplanmış Pt elektrot, PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için en yüksek akım değerleri pH 7,4 fosfat tamponunda elde edilmiştir.



Şekil 5.52. Tampon çözelti pH'ına bağlı olarak elde edilen, (I) kaplanmamış Pt elektrotta alınan akım değerleri, (II) PVF ile kaplanmış Pt elektrotta alınan akım değerleri, (III) PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta alınan akım değerleri (0,10 M NaH₂PO₄, A:0,0201 cm², 25°C)

5.5. Tampon Derişimi Etkisi

H_2O_2 'nin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için hazırlanan elektrot için en uygun tampon derişimini belirlemek amacıyla 0,01 mM ile 0,5 mM arasında değişen tampon derişimlerinde dönüşümlü voltametrik çalışmalar yapılmıştır. Sabitlenen parametrelerde farklı tampon derişimlerinde kaplanmamış, PVF ile kaplanmış, PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için alınan akım değerleri Şekil 5.53'de görölmektedir. Bu grafikte, H_2O_2 'nin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde kullanılması gereken fosfat tamponu derişimi 0,1 mM olarak belirlenmiştir.

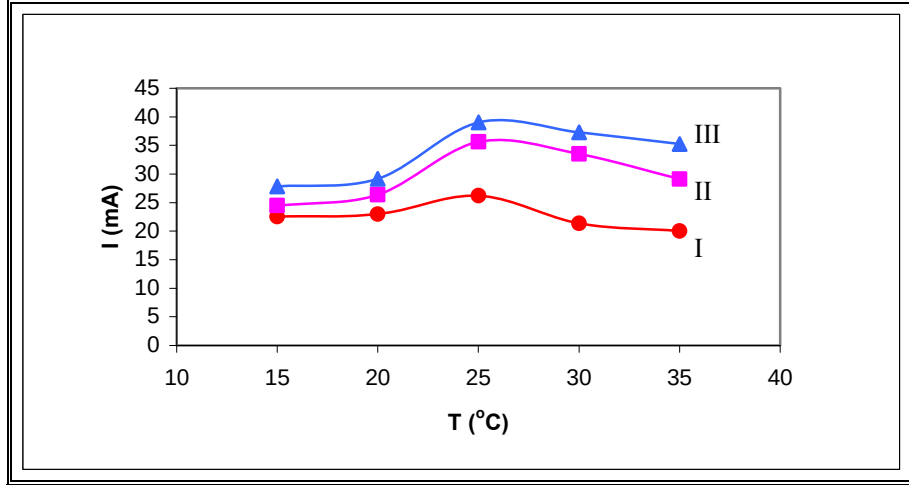


Şekil 5.53. Tampon çözelti derişimine bağlı olarak elde edilen, (I) kaplanmamış Pt elektrotta, (II) PVF ile kaplanmış Pt elektrotta, (III) PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta alınan akım değerleri (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , 25°C)

5.6. Sıcaklık Etkisi

H_2O_2 'nin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde değerlendirilecek parametrelerden biri de sıcaklıktır. Sabitlenen parametrelerde 15°C ile 40°C sıcaklıkları arasında kaplanmamış, PVF ile kaplanmış, PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için dönüşümlü voltametrik çalışmalar yapılmış ve alınan akım değerleri Şekil 5.54'de grafiğe geçirilmiştir. Kapanmamış Pt elektrot, PVF ile

kaplanmış Pt elektrot, PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için akım değerleri 25°C'ye kadar artmış bu değerden sonra azalmaya başlamıştır. 25°C her üç durum içinde en yüksek akımın alındığı sıcaklık olarak belirlenmiştir.

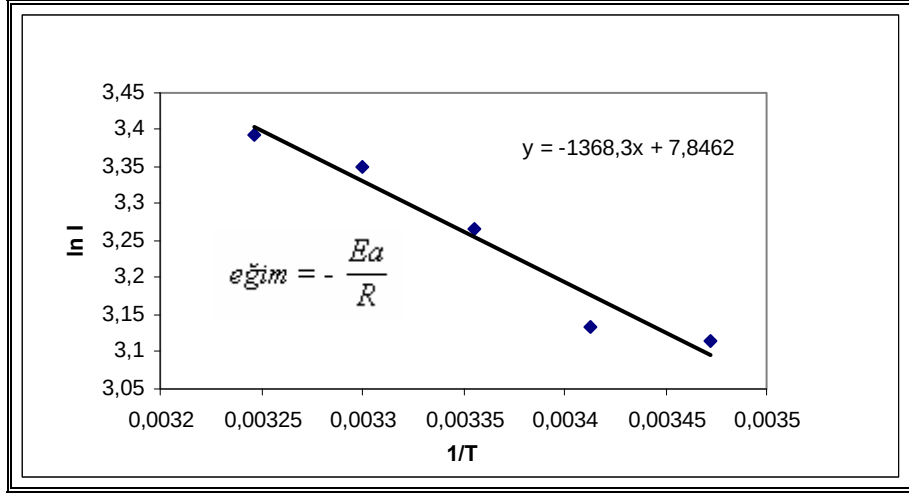


Şekil 5.54. 15°C ile 35°C sıcaklıkları arasında, (I) kaplanmamış Pt elektrotta (II) PVF ile kaplanmış Pt elektrotta (III) PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta alınan akım değerleri (0,10 M NaH₂PO₄, pH: 7,40, A:0,0201 cm²)

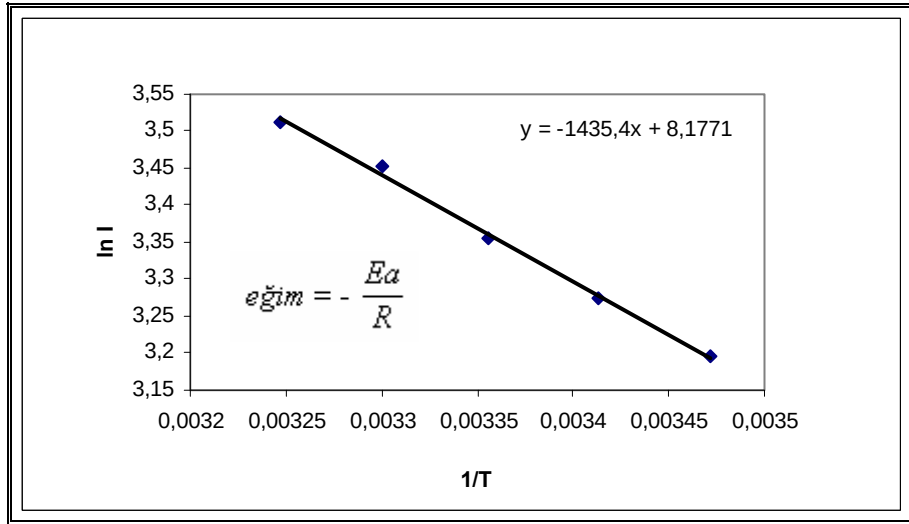
Reaksiyon hızının sıcaklıkla artış gösterdiği aralıktaki deneysel veriler kullanılarak hidrojen peroksitin kaplanmamış Pt elektrotta yükseltgenme reaksiyonunun aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak bulunmuştur. Bu amaçla 1/T ye karşılık ln I değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.55). Elde edilen doğrunun eğiminden kaplanmamış Pt elektrotta reaksiyonun aktivasyon enerjisi 16,26 kJ /mol olarak bulunmuştur.

PVF kaplanmış Pt elektrotta çizilen arrhenius grafiğinin eğiminden reaksiyonun aktivasyon enerjisi 17,05 kJ/mol olarak bulunmuştur (Şekil 5.56).

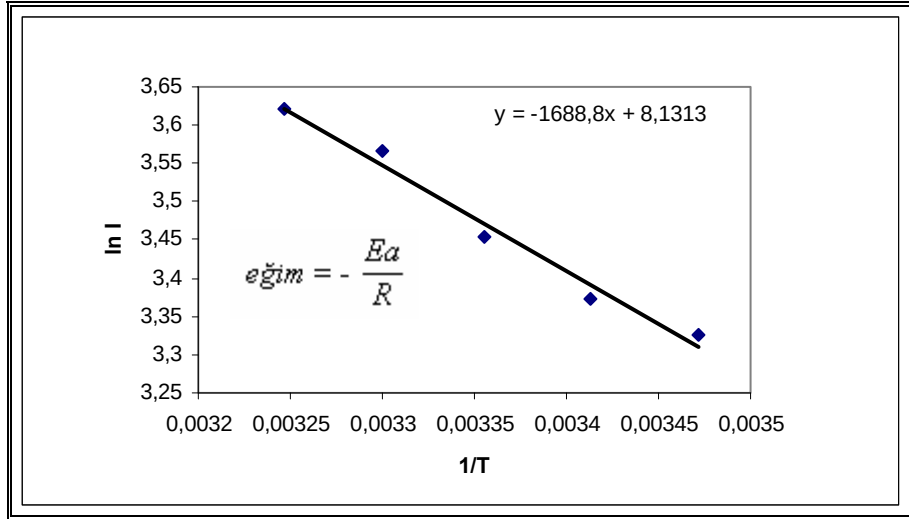
PVF-Pt-Pt elektrot için çizilen 1/T ye karşılık lnI grafiğinin eğiminden, bu elektrotta reaksiyonun aktivasyon enerjisi 20,68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.57).



Şekil 5.55. Kaplanmamış Pt elektrot için Arrhenius grafiği (0,1 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2)



Şekil 5.56. PVF kaplanmış Pt elektrot için Arrhenius grafiği (0,1 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2)



Şekil 5.57. PVF kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için Arrhenius grafiği (0,1 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2)

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışları kaplanmamış Pt elektrotta, PVF kaplanmış Pt elektrotta (PVF-Pt) ve PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrotta incelenmiş ve hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışları aydınlatılmıştır.

Hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışı ilk olarak kaplanmamış Pt elektrotta 0,1 M fosfat tamponunda 25°C sıcaklıkta ve pH 7,4'de dönüşümlü voltagramlar alınarak incelenmiş ve yükseltgenme potansiyeli +0,25 V indirgenme pik potansiyeli -0,3 V olarak belirlenmiştir. Yükseltgenme reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı kronoamperometrik çalışma ile 2,01 mol/e olarak, indirgenme reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı 1,92 mol/e bulunmuştur. Elektron transfer katsayısı $\alpha = 0,85$ ve aktivasyon enerjisi 16,26 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışları ikinci olarak PVF ile modifiye edilmiş Pt elektrot kullanılmıştır. PVF ile modifiye edilecek Pt elektrot için, PVF derişimi 2,5 mg/mL bu derişime karşılık gelen film kalınlığı $6,22 \cdot 10^{-8}$ mol PVF cm⁻², bu derişimde bekletme süresi 10 dk olarak, dönüşümlü voltametrik yöntemle bulunmuştur. PVF-Pt elektrotta hidrojen peroksitin yükseltgenme pik potansiyeli +0,285 V olarak belirlenmiş ve kaplanmamış Pt elektrotta göre pik potansiyelinin daha pozitif potansiyele kaydığı gözlenmiştir. İndirgenme pik potansiyeli -0,32 V'da gözlenmiş ve kaplanmamış Pt elektrotta göre daha negatif değerlere kaydığı belirlenmiştir. PVF-Pt elektrotta yapılan kronoamperometrik çalışma sonucunda hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenmesi için aktarılan elektron sayısı 2,67 mol/e olarak, indirgenmesi esnasında aktarılan elektron mol sayısı 2,13 mol/e olarak bulunmuştur. Elektron transfer katsayısı $\alpha = 0,92$ ve aktivasyon enerjisi 17,05 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

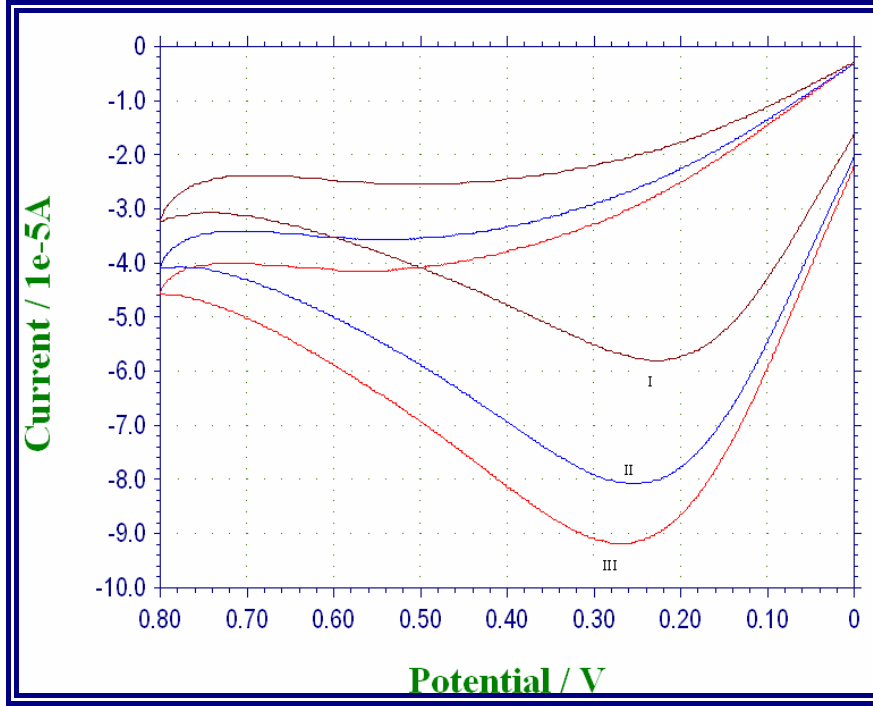
Hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde üçüncü olarak PVF ile modifiye edilmiş ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot kullanılmıştır. Sabitlenen parametrelerde hazırlanacak olan elektrot için kullanılacak PtBr₂ derişimi

3,68 μM , PtBr_2 'de bekletme süresi 2 dk olarak dönüşümlü voltametrik yöntemle belirlenmiştir. PVF-Pt-Pt elektrotta hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenmesi +0,3 V da gözlenmiş ve az da olsa PVF kaplı elektrota göre pik potansiyeli daha pozitif bir değere kaymıştır. PVF-Pt-Pt elektrotta indirgenme pik potansiyeli ise -0,34 V'da gözlenmiştir. PVF-Pt-Pt elektrotta yapılan kronoamperometrik çalışma sonucunda ise hidrojen peroksitin yükseltgenme mekanizmasında aktarılan elektron mol sayısı 2,81 mol/e olarak, indirgenmesi sırasında aktarılan elektron mol sayısı 2,21 mol/e belirlenmiştir. Elektron transfer katsayısı $\alpha = 0,96$ ve aktivasyon enerjisi 20,68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

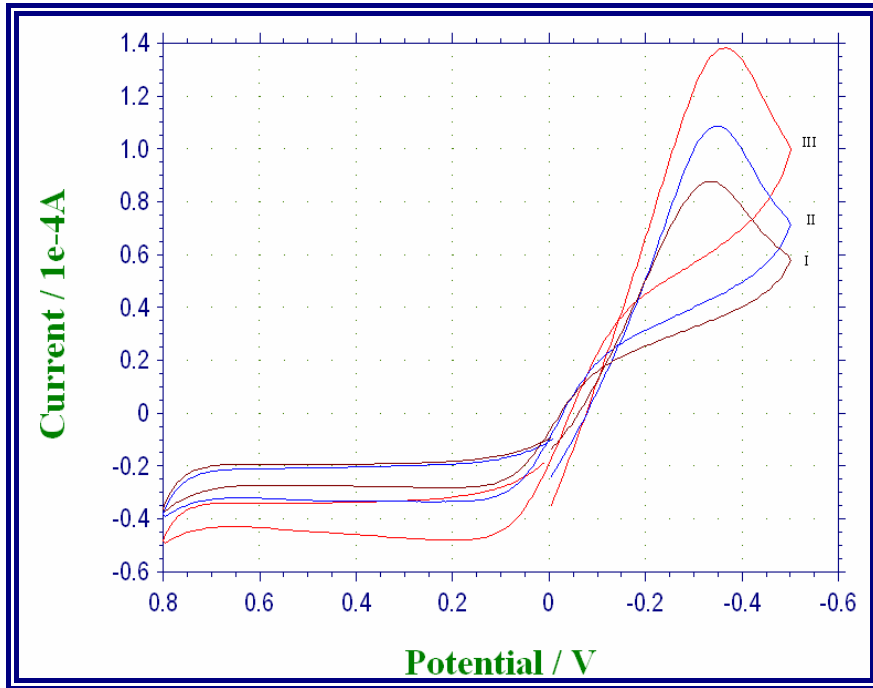
Tüm bu çalışmalar için tampon çözelti olarak kullanılan fosfat tamponu derişim ve pH parametrelerinin kaplanmamış Pt elektrot, PVF-Pt elektrot ve PVF-Pt-Pt elektrotta dönüşümlü voltagramlar alınmış ve en uygun derişimin 0,1 M, pH'nın ise 7,4 olduğu belirlenmiştir.

Hazırlanan elektrotlar için ortam sıcaklığının etkisi her üç elektrot içinde incelenmiş en yüksek akımın alındığı sıcaklığın 25°C olduğu bulunmuştur.

Yapılan bütün deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar değerlendirilerek hidrojen peroksitin elektrokimyasal yükseltgenmesi için en iyi elektrokatalitik aktiviteye sahip olan modifiye yüzey 0,1 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40 tamponunda 25°C'de PVF-Pt-Pt elektrot olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.1). Hidrojen peroksitin elektrokimyasal indirgenmesi için yapılan tüm deneylerden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve en iyi elektrokatalitik aktiviteye sahip olan modifiye yüzey 0,1M NaH_2PO_4 , pH: 7,40 tamponunda 25°C de PVF-Pt-Pt elektrot olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6.1. (I) Kaplanmamış Pt elektrot, (II) PVF ile kaplanmış Pt elektrot, (III) PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için 0V - +0,8V bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramlar (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , 25°C)



Şekil 6.2. (I) Kaplanmamış Pt elektrot, (II) PVF ile kaplanmış Pt elektrot, (III) PVF ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş Pt elektrot için -0,6V - +0,8V bölgesinde alınan dönüşümlü voltamogramlar (0,10 M NaH_2PO_4 , pH: 7,40, A:0,0201 cm^2 , 25°C)

KAYNAKLAR

- Aso, B.C., Kunitake, T., Nakashima, T. 1969. Cationic Polymerization and Copolymerization of Vinyiferrocene, *Die Makromolekulare Chemie* 124 : 232-240.
- Aydın, G., Çelebi, S.S., Özyörük, H., Yıldız, A. 2002. Amperometric Enzyme Electrode for L(+)-lactate Determination Using Immobilized L(+)-lactate Oxidase in Poly(vinylferrocenium) Film, *Sensors and Actuators* 87 : 8-12.
- Bard, A.J and Faulkner, L.R. 1980. *Electrochemical Methods (Fundamentals and Applications)*. John Wiley & Sons, hc. 5: 136-212.
- Dekanski, A., Stevanovic, J., Stevanovic, R. V., Jovanic, M. 2001. Glassy carbon electrodes II. Modification by immersion AgNO_3 , *Carbon* 39 :1207-1216
- Gülce, A., Gülce, H. 2005. Polyvinylferrocenium modified Pt electrode for anaerobic glucose monitoring *Biochemical and Biophysical Methods* 62 : 81-92.
- Gülce, H. 1993. Polivinilferrosen Modifiye Elektrodunun Sulu ve Susuz Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışı, Hacettepe Ün. Fen Bil. Enst, Doktora Tezi, 111s, Ankara.
- Gülce, H., Aktaş, Y.S., Gülce, A., Yıldız, A. 2003. Polyvinylferrocenium immobilized enzyme electrode for choline analysis, *Enzyme and Microbial Technology* 32 : 895-899.
- Gülce, H., Aktaş, Y.S., Gülce, A., Yıldız, A. 2003. Polyvinylferrocenium immobilized enzyme electrode for choline analysis, *Enzyme and Microbial Technology* 32 : 895-899.
- Gülce, H., Ataman. I., Gülce, A., Yıldız; A., 2002-b. A new amperometric enzyme electrode for galactose determination. *Enzyme and Microbial Technology* 30: 41-44.
- Gülce, H., Gülce, A., Kavanoz, M., Coşkun, H., Yıldız, A., 2002-c A new amperometric enzyme electrode for alcohol determination, *Biosensors & Bioelectronics* 17 : 517-521.
- Gülce, H., Gülce, A., Yıldız, A., 2002-a. A Novel Two-Enzyme Amperometric Electrode for Lactose Determination, *Analytical Sciences* 18: 1-3.
- Gülce, H., Özyörük, F., Yıldız, A., 1994-b. Electrochemical Oxidation of Anthracenes on Poly(vinylferrocenium) Coated Pt electrodes in Acetonitrile, *Phys. Chem* 98: 828-832.

- Gülce, H., Özyörük, H., Çelebi, S.S., Yıldız, A., 1995-a. Amperometric enzyme electrode for aerobic glucose monitoring prepared by glucose oxidase immobilized in Poly(vinylferrocenium), *Journal of Electroanalytical Chem.* 394: 63-70.
- Gülce, H., Özyörük, H., Yıldız, A., 1994-a. Electrochemical Reduction of Anthracenes on Poly(vinylferrocenium) Coated Pt electrodes in Acetonitrile, *Phys. Chem* 98: 228-233.
- Gülce, H., Özyörük, H., Yıldız, A., 1993. Electrochemical Response of Poly(vinylferrocenium)-coated Pt Electrodes to Some Anions in Aqueous Media, *Electroanalysis* 2 : 178-183.
- Gülce, H., Özyörük, H., Çelebi, S.S., Yıldız, A., 1995-b. Amperometric enzyme electrode for sucrose determination prepared from glucose oxidase and invertase co- immobilized in Poly(vinylferrocenium), *Journal of Electroanalytical Chem.* 397: 217-223.
- Gündoğan, M., Çelebi, S.S., Özyörük, H., Yıldız, A., 2002. Amperometric enzyme electrode for organic peroxides determination prepared from horseradish peroxidase immobilized in poly(vinylferrocenium) film, *Biosensors & Bioelectronics* 17: 875-881.
- Hall, S., Khudaish, E., Hart, A., 2000. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part V: Inhibition by chloride 10, 321-335
- Hall, S., Khudaish, E., Hart, A., 2000. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part II: Effect of Potential, 14, 401-425
- Hall, S., Khudaish, E., Hart, A., 2000. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part III: Effect of temperature, 18, 520-543
- Han, J., Boo, H., Park, S., Chung, T., 2005. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at nanoporous platinum electrodes and the application to glutamate microsensor 10 : 246 -257.
- Hare, Z., Memarzadeh, F., Ardakani, M., Namazian, M., Golabi, S., 2005. Norepinephrine-modified glassy carbon electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid, *Electroanalytical Chemistry* 62: 21-22

- Hao, Y., Lin, S., Jian, Z., 2006. Preparation, electrochemical behavior and performance of gallium hexacyanoferrate as electrocatalyst of H_2O_2 , Chem. Engineering Journal 18: 40-43
- Hillman, A.R., Hughes, N.A., 1992. Solvation Phenomena in polyvinylferrocene films: effect of history and redox state, J. Electrochem. Soc 139: 74-77.
- Hongjuan, Z., Yadong, J., Guangzhong, X., Junsheng, Yu., 2006. Polymer coated QCM sensor with modified electrode for the detection of DDVP, Electrochimica Acta 35: 8-9
- Hong, G., Yan, L., Li, F., Xiao, W., Man, G., 2006. Voltammetric behavior study of folic acid at phosphomolybdic-polypyrrole film modified electrode, J. Electroanal. Chem 23 : 1-5
- Inzelt, G., 1994. Mechanism of charge transport in polymer-modified electrodes, Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, vol.18, 89-241,
- Inzelt, G., Bacskaï, J. 1992. Electrochemical quartz crystal microbalance study of the swelling of poly(vinylferrocene) films, Electrochimica Acta 37 : 647-654.
- Iwakura, C., Kawai, T., Nojima, M., Yoneyama, H. 1987. A new electrode-active material for polymer batteries, J. Electrochem. Soc 134: 791-795.
- Li, J., Lin, X., 2007. Electrocatalytic reduction of nitrite at polypyrrole nanowire-platinum nanocluster modified glassy carbon electrode, Mic. Chemical Journal 37: 23-28
- Li, L., Zhang, Y., Drillet, J., Dittmeyer, R., Juttner, K., 2007. Preparation and characterization of Pt direct deposition on polypyrrole modified Nafion composite membranes for direct methanol fuel cell applications, Chem. Engineering Journal 41: 32-34.
- Marzouk, S., 1997. Novel approach for sensitive electrochemical determination of hydrogen peroxide, 2, 001- 003.
- Montilla, E. Morallo'n, I. Du, Ch. Comninellis, J.L. Va'zquez 2003. Platinum particles deposited on synthetic boron-doped diamond surfaces. Application to methanol oxidation, 25: 102-104
- Murray, R.W., 1984. Molecular design of electrode surfaces, Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, vol.13, 192-368.

- Petlicki, J., Ven, T., 1998. The equilibrium between the oxidation of hydrogen peroxide by oxygen and dismutation of peroxy or superoxide radicals in aqueous solutions in contact with oxygen 23: 300- 325.
- Peerce, P.J., Bard, A.J. (1980-a). Polymer films on electrodes, Part I The application of poly(vinylferrocene)-coated platinum electrodes as reference electrodes in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem* 108 : 11-125.
- Peerce, P.J., Bard, A.J. (1980-b). Polymer films on electrodes, Part II film structure and mechanism of electron transfer with electrodeposited poly(vinylferrocene), *J. Electroanal. Chem.* 112: 97-115.
- Pournaghi, M., Habibi, B., 2006. Electrocatalytic oxidation of methanol on poly(phenylenediamines) film palladized aluminum electrodes, modified by Pt micro-particles: Comparison of permselectivity of the films for methanol, *J. Shirota, Y., Kakuta, T., Mikawa, H.* 1984. Electrochemical oxidation of poly(vinylferrocene) with concurrent precipitation on the electrode; preparation of an electrically conducting polymer, *Makromol.Chem., Rapid Commun* 5 : 337-340.
- Skoog, A. D., Holler, F. C. and Nieman T. A. 1998. *Principles of Instrumental Analysis*, 52.
- Smith, T.W., Kuder, J.E., Wychick, D. 1976 *J. Polym. Sci* 14, 2433.
- Song, F.Y., Shiu, K.K., 2001. Preconcentration and electroanalyses of silver species at polypyrrole film modified glassy carbon electrodes, *J. Electroanalytical Chemistry*, 498 (1-2), 161-170.
- Şen, S., Gülce, A., Gülce, H. 2003. Polyvinylferrocenium modified Pt electrode for the design of amperometric choline and acetylcholine enzyme electrodes, *Biosensors & Bioelectronics* 19 : 1261-1268.
- Electroanal. Chem* 112: 97-115.
- Wang, L., Meyerhoff, M., 2007. Polymethacrylate polymers with appended aluminum(III)-tetraphenylporphyrins: Synthesis, characterization and evaluation as macromolecular ionophores for electrochemical and optical fluoride sensors, *Analytica* 127: 95-96.
- Wang, P., Li, F., Huang, X., Li, Y., Wang, L., 2007. In situ electrodeposition of Pt nanoclusters on glassy carbon surface modified by monolayer choline film and their electrochemical applications, *Elect. Chem. Communications* 52: 30-33.

- Takashi, K., Huroyuki, Ī., 2002. Electrochemical detection of hydrogen peroxide with ferrocene-immobilized diamond electrodes, *J. Electroanalytical Chemistry* 11 : 1-2.
- Tripathi, V., Knadimalla, V., Ju, H., 2006. Amperometric biosensor for hydrogen peroxide based ferrocene-bovine serum albumin and multiwall carbon nanotube modified omosil composite, 13, 271-284.
- Umana, M., Rolison, DR., Nowak, R., Daum, P., Murray, R.W. 1980. X-Ray photoelectron spectroscopy of metal, metal oxide, and carbon electrode surfaces chemically modified with ferrocene and ferrocenium, *Surface Science* 101 : 295-309.