



**DİAZONYUM METODU İLE MODİFİYE EDİLMİŞ  
GC ELEKTROT ÜZERİNDE METAL  
NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE  
ELEKTROKATALİTİK AKTİVİTELERİ**

**Ömer Faruk ÜNAL**

**Danışman: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ  
Kimya Ana Bilim Dalı  
Doktora Tezi**

**2022**

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANA BİLİM DALI

**DİAZONYUM METODU İLE MODİFİYE EDİLMİŞ GC ELEKTROT ÜZERİNDE  
METAL NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE ELEKTROKATALİTİK  
AKTİVİTELERİ**

(Synthesis of Metal Nanoparticles on GC Electrode Modified With the Diazonium Method  
and Their Electrocatalytic Activities)

DOKTORA TEZİ

Ömer Faruk ÜNAL

Danışman: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

Erzurum

Eylül, 2022

T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**DİAZONYUM METODU İLE MODİFİYE EDİLMİŞ GC ELEKTROT ÜZERİNDE  
METAL NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ**

Prof. Dr. Duygu EKİNCİ danışmanlığında, Ömer Faruk ÜNAL tarafından hazırlanan bu çalışma, 14/09/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır.
Danışman:	Prof. Dr. Duygu EKİNCİ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır.
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Ezgi TOPÇU <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır.
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Ali YEŞİLDAĞ <i>Kafkas Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır.
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Bünyamin ÖZGERİŞ <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır.

Enstitü Yönetim  
Kurulunun .../.../... tarih  
ve ..... sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

**Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN**  
**Enstitü Müdürü**

Bu çalışma BAP projesi kapsamında desteklenmiştir.  
BAP Proje No: FHD-2021-8434

Aslı Islak İmzalıdır.

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.



**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
Graduate School of Natural and  
Applied Sciences

**T.C.**  
**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ**

**ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU**

Doktora Tezi olarak *Prof. Dr. Duygu EKİNCİ* danışmanlığında sunulan “DİAZONYUM METODU İLE MODİFİYE EDİLMİŞ GC ELEKTROT ÜZERİNDE METAL NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE ELEKTROKATALİTİK AKTİVİTELERİ” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	19	30
Kuramsal Temeller	11	30
Materyal ve Metot	18	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	12	20
Sonuçlar ve Öneriler	16	20
Tezin Geneli	14	25

**Not:** Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Ömer Faruk ÜNAL	Prof. Dr. Duygu EKİNCİ
16.9.2022	16.9.2022
İmza: Aslı Islak İmzalıdır.	İmza: Aslı Islak İmzalıdır.

\* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayımlanmasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

- Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve ..... sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.
- Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve ..... sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

Not: Bu form, Tezin son şekline uygun olarak bilgisayar ortamında doldurulmalı, çıktısı imzalanıp Tezin sonuna eklenmelidir.

## TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu alıŐma, Sayın Prof. Dr. Duygu EKİNCİ danışmanlığında Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Doktora eğitimim boyunca tez danıŐmanlıđımı üstlenen, çalıŐmalarımın her safhasında ilgi ve alakasını eksik etmeyen, engin bilgi birikimiyle çalıŐmalarımda eşsiz katkıları bulunan, akademisyenliği ile bana örnek olan ve kendileriyle çalıŐmaktan gurur duyduğum saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Duygu EKİNCİ'ye derin minnet ve Őukranlarımı sunarım.

Tez İzleme Komitesinde bulunan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN, Sayın Prof. Dr. Murat ALANYALIOğLU, Sayın Doç. Dr. Kader DAğCI KIRANŐAN ve Sayın Doç. Dr.Ezgi TOPÇU'ya katkılarından dolayı teşekkür ederim.

ÇalıŐmalarımı yürüttüğüm Analitik kimya laboratuvarı imkânlarından faydalanmamı sağlayan Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e, Analitik Kimya Anabilim dalındaki tüm hocalarıma ve laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalıŐmalarım boyunca öneri ve desteklerini eksik etmeyen Sayın Doç. Dr. Ali YEŞİLDAğ ve laboratuvar çalıŐmalarım esnasında desteklerini ve yardımlarını gördüğüm Sayın Dr. Züleyha KUDAŐ'a ve grup arkadaşlarıma teŐekkürü bir borç bilirim.

Bu meŐakkatli yolda bütün sıkıntılara ortak olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen eŐime, çocuklarıma ve aileme emeklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Ömer Faruk ÜNAL

## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

## DİAZONYUM METODU İLE MODİFİYE EDİLMİŞ GC ELEKTROT ÜZERİNDE METAL NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE ELEKTROKATALİTİK AKTİVİTELERİ

Ömer Faruk ÜNAL

Danışman: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

**Amaç:** Bu tez çalışmasında, piridin tip heteroaromatik moleküller ile kovalent olarak modifiye edilmiş camsı karbon (GC) elektrotlar üzerinde altın (AuNP), platin (PtNP) ve paladyum (PdNP) nanopartiküller içeren yeni bir elektrokimyasal sensör platformu geliştirilmesi amaçlanmıştır.

**Yöntem:** Öncelikle diazonyum yüzey modifikasyon metodu kullanılarak camsı karbon (GC) elektrot yüzeyleri piridin ve fenantrolin halkaları ile kovalent bir şekilde kaplandı. Daha sonra, piridin ve fenantrolin molekülleri ile modifiye edilmiş GC yüzeylerine önceden adsorbe edilen  $AuCl_4^-$ ,  $PtCl_4^-$  ve  $PdCl_4^-$  iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi yoluyla AuNP, PtNP ve PdNP'lerin oluşumu sağlanarak yeni kompozit elektrotlar elde edildi. Karşılaştırma yapmak için nanopartiküller in-situ üretilen benzendiazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesiyle elde edilen polifenilen filmler (PPh) üzerinde de hazırlandı. Metal nanopartiküllerin varlığı, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışını kırınımı (XRD) gibi spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edildi. Ayrıca kompozit elektrotlar üzerinde nitrobenzen (NB) ve hidrazin hidratın (HH) bireysel tayini dönüşümlü voltametri (CV) ve diferensiyel puls voltametri (DPV) yöntemleri ile araştırıldı.

**Bulgular:** AuNP, PtNP ve PdNP'ler ile modifiye edilmiş elektrotların, boş GC ve piridin ve fenantrolin molekülleri ile modifiye GC elektrotlarına kıyasla hidrazin/nitrobenzene karşı mükemmel oksidasyon/indirgeme kabiliyeti sergilediği belirlenmiştir. Nanopartikül dağılımının homojenliğinin, organik filmin doğasına güçlü bir şekilde bağlı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, oluşturduğumuz yeni kompozit elektrotların düşük tayin sınırı ve geniş konsantrasyon aralığında NB ve HH'in tayini için yüksek hassasiyet gösterdiği gözlenmiştir.

**Sonuç:** Bu çalışmayla, elde edilen yeni kompozit elektrot materyallerin, yeni sensörlerin imalatına basit ve nispeten ucuz bir yaklaşım sunan malzemeler olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Metal nanopartiküller, diazonyum modifikasyon yöntemi, heteroaromatik filmler, elektrokimyasal kataliz, nitrobenzen, hidrazin hidrat

Eylül 2022, 183 sayfa

## ABSTRACT

### DOCTORAL DISSERTATION

#### SYNTHESIS OF METAL NANOPARTICLES ON GC ELECTRODE MODIFIED WITH THE DIAZONIUM METHOD AND THEIR ELECTROCATALYTIC ACTIVITIES

Ömer Faruk ÜNAL

Supervisor: Prof. Dr. Duygu EKİNCİ

**Purpose:** This thesis aims to develop a new electrochemical sensor platform based on composite electrodes formed of gold (AuNP), platinum (PtNP) and palladium (PdNP) nanoparticles on the electrodes covalently modified with pyridine type heteroaromatic molecules.

**Method:** Firstly, GC electrode surfaces were covered covalently with pyridine and phenanthroline rings by using the diazonium surface modification method. Then, new composite electrodes were obtained by electrochemical reduction of  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{PtCl}_4^-$  and  $\text{PdCl}_4^-$  ions pre-adsorbed on to GC surfaces modified with pyridine and phenanthroline molecules. In order to make comparison, nanoparticles were also prepared on polyphenylene films (PPh) obtained by electrochemical reduction of in-situ produced benzenediazonium salts. The presence of metal nanoparticles was characterized by using spectroscopic techniques such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD). Furthermore, the determination of nitrobenzene (NB) and hydrazine hydrate (HH) on composite electrodes were investigated by cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) methods.

**Findings:** The electrodes modified with AuNP, PtNP and PdNPs exhibited excellent oxidation/reduction ability to hydrazine hydrate/nitrobenzene compared to bare GC and modified GC by pyridine and phenanthroline molecules. The homogeneity of the nanoparticle distribution was determined to be strongly dependent on the nature of the organic film. In addition, it was observed that the new composite electrodes showed high sensitivity for the determination of NB and HH in a low detection limit and wide concentration range.

**Results:** In the light of this study, it is determined that the obtained new composite electrode materials are the ones that offer a simple and relatively low-cost approach to the production of new sensors.

**Keywords:** Metal nanoparticles, diazonium modification method, heteroaromatic films, electrochemical catalysis, nitrobenzene, hydrazine hydrate

September 2022, 183 pages

## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xix
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ .....	xx
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	20
MATERYAL ve YÖNTEM .....	65
Materyaller .....	65
Kullanılan kimyasal maddeler.....	65
Elektrokimyasal Hücreler.....	65
Elektrotlar.....	66
Referans elektrotlar .....	66
Çalışma elektrotları .....	69
Karşıt elektrotlar.....	71
İn-sitü şartlarda diazonyum tuzu sentezi ve GC yüzeylerinin modifikasyonu .....	71
Modifiye filmler üzerinde metal nanopartiküllerin (AuNP, PtNP, PdNP) oluşumu.....	72
Çözücü ve destek elektrolit .....	73
Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat).....	73
Yöntemler.....	74
Elektrokimyasal yöntemler .....	74
Spektroskopik yöntemler .....	79
ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....	85
Elektrot Yüzeylerin Modifikasyonu İçin Kullanılan Moleküller.....	85
İn-sitü Ortamda Elektrot Yüzeylerinin Kovalent Modifikasyonu .....	86
Heteroaromatik Halkalar ile Modifiye Edilmiş GC Elektrotlar Yüzeyinde Altın	
Nanopartiküllerin Sentezi .....	88
Modifiye Elektrotların Yüzey Analizi .....	89
Modifiye Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu .....	93

Yüzeide Oluşturulan AuNP'lerin XPS Analizi.....	95
Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu .....	97
Modifiye Filmlerin ve AuNP'lerin Elektroaktif Redoks Türlerine Karşı Davranışı .....	99
Kompozit Elektrotlarda Hidrazin Hidratın Elektrokatalitik Oksidasyonu.....	101
Hidrazin Hidrat İçin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması .....	104
Gerçek Numune Analizinde Hidrazin Hidratın Belirlenmesi .....	107
Modifiye Elektrotların Hidrazin Hidrat İçin Seçicilik Çalışması .....	108
Modifiye Elektrotların Nitrobenzen Çözeltisindeki Katalitik Davranışının İncelenmesi .....	109
Nitrobenzen İçin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması.....	112
Gerçek Numune Analizinde Nitrobenzenin Belirlenmesi.....	115
Modifiye Elektrotların Nitrobenzen İçin Seçicilik Çalışması.....	116
Elektrot Yüzeyinde Platin Nanopartiküllerin Sentezi .....	117
Modifiye Edilmiş Platin Elektrotların Yüzey Analizi.....	118
Modifiye Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu .....	119
Yüzeide Oluşturulan Platin Nanopartiküllerin XPS Analizi.....	119
Hidrazin Hidrat İçin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması .....	122
Gerçek Numune Analizinde Hidrazin Hidratın Belirlenmesi .....	124
Modifiye Elektrotların Hidrazin Hidrat İçin Seçicilik Çalışması .....	126
Nitrobenzen İçin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması.....	127
Gerçek Numune Analizinde Nitrobenzenin Belirlenmesi.....	129
Modifiye Elektrotların Nitrobenzen İçin Seçicilik Çalışması.....	131
Elektrot Yüzeyinde Palladyum Nanopartiküllerin Sentezi .....	132
Modifiye Edilmiş Palladyum Elektrotun Yüzey Analizi .....	133
Modifiye Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu .....	134
Yüzeide Oluşturulan Palladyum Nanopartiküllerin XPS Analizi.....	134
Hidrazin Hidrat İçin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması .....	137
Gerçek Numune Analizinde Hidrazin Hidratın Belirlenmesi .....	140
Modifiye Elektrotların Hidrazin Hidrat İçin Seçicilik Çalışması .....	141
Nitrobenzen İçin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması.....	142
Gerçek Numune Analizinde Nitrobenzenin Belirlenmesi.....	145
Modifiye Elektrotların Nitrobenzen İçin Seçicilik Çalışması.....	146
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	148
KAYNAKLAR.....	150
ÖZGEÇMİŞ.....	160

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Hidrazinin kimyasal formülü. ....	1
Şekil 2. Nitrobenzenin kimyasal yapısı. ....	2
Şekil 3. Modifiye edilmiş yüzeyler. ....	3
Şekil 4. Langmuir-Blodgett film oluşumunun şematik gösterimi. ....	4
Şekil 5. Cam/silikon, altın ve metal oksit substratlar üzerinde substrata bağlı baş grubu içeren kendi kendine biriken tek tabakaların oluşumunun temsili gösterimi. ....	5
Şekil 6. Altın üzerine alkanetiyollerin kendi kendine birikme mekanizmasının şematik gösterimi. ....	6
Şekil 7. Aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile elektrot yüzeylerin modifikasyonu. ....	7
Şekil 8. Ex-situ olarak sentezlenmiş diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile yüzeylerin modifikasyonu. ....	8
Şekil 9. İn-sitü ortamda oluşturulmuş diazonyum tuzlarının redüksiyonu ile yüzeylerin modifikasyonu. ....	8
Şekil 10. Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar. ....	13
Şekil 11. Bulk bir çözelti içindeki metal iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile metal nanoparçacıkların (M <sup>0</sup> ) <sub>n</sub> oluşum şeması ....	14
Şekil 12. Mikroemülsiyon yaklaşımı ile metal nanopartiküllerin oluşumunun şematik gösterimi. ....	15
Şekil 13. Kimyasal indirgeme yöntemi ile metal nanopartikül sentezinin şematik gösterimi. ....	16
Şekil 14. Hidrotermal yöntemle substrat üzerinde nanopartikül üretim süreci. ....	17
Şekil 15. GC elektrot yüzeylerinin heteroaromatik halkalarla modifiye edilmesi ve metal nanopartiküllerinin oluşumu. ....	18
Şekil 16. GC elektrot yüzeyine 4-nitrofenildiazyonyum tuzunun kovalent bağlanması. ....	21
Şekil 17. Diazyonyum tuzu içeren (a) ve GC yüzeyi modifiye edildikten sonra (—) ve 6 ay bekleme sonrası (----) diazyonyum tuzu içermeyen 0,10 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /ACN çözeltisi içerisinde (b) GC elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. ....	21
Şekil 18. 0,1 M TEABF <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CN çözeltisi içerisinde 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında 1 mM (4- nitrofenil) diazyonyum tetrafloroborat kaplanmış camı karbon elektrotta alınmış dönüşümlü voltamogramlar: ilk tarama (- -); altıncı tarama (—). ....	23
Şekil 19. (a) 1 mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> ve (b) 1 mM Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> içeren 0,1 M KCl/fosfat tamponu (pH 7) çözeltisinde boş (—), 4-karboksifenil (--), 4-nitrofenil (-o-) modifiye edilmiş GC elektrot için kaydedilmiş CV cevapları. ....	23

<b>Şekil 20.</b> 0,1 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CN çözeltisinde 1,0 mM hidrokinon varlığında boş (—) 4-karboksifenil (--) ve 4-nitrofenil modifiye edilmiş (-o-) GC elektrotta alınan voltamogramlar. ....	24
<b>Şekil 21.</b> 0,5 mM diazo-N,N-dietilenanilin içeren 0,1 M Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CN çözeltisi içerisinde grafit elektrotta 100 mV s <sup>-1</sup> 'de kaydedilen dönüşümlü voltamogram. ....	25
<b>Şekil 22.</b> Grafit elektrot yüzeyinde A) 0,5 mM DDEA çözeltisinde 2 dönüşümlü tarama sonrası kaydedilen STM görüntüsü, B) 5,0 mM DDEA içeren çözeltide 1 dönüşümlü tarama sonrası kaydedilen SFM görüntüsü. ....	25
<b>Şekil 23.</b> Çözelti içerisinde bulunan serbest radikallerin substrata bağlı aril gruplar ile reaksiyonunun şeması. ....	26
<b>Şekil 24.</b> Ru merkez atomlu organometalik kompleksleri ile camsı karbon elektrot yüzeylerin modifikasyonu. ....	27
<b>Şekil 25.</b> (a) 3-APy, (b) 6-AQn ve (c) 5-APhen içeren asidik çözeltilere BuNO <sub>2</sub> ilave edildikten sonra -4 °C'de, 0,2 V s <sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. ....	28
<b>Şekil 26.</b> Heteroaromatik moleküller ile modifiye edilmiş GC elektrotlarının N1s bölge spektrumları. ....	29
<b>Şekil 27.</b> 3-aminopiridin molekülünün diazonyum tuzuna dönüşmesi ve elektrokimyasal indirgenme ile GC yüzeyine modifikasyonu. ....	29
<b>Şekil 28.</b> 0,5 M HCl içerisinde 1 dk reaksiyon sonrası kaydedilen 3-aminopiridin indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar. ....	30
<b>Şekil 29.</b> -0,5 V ve -0,8 V potansiyelde 30 ve 240 saniye süresince potansiyostatik depozit edilmiş 3-aminopiridin modifiye elektrotların 5 mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. ....	31
<b>Şekil 30.</b> a) 0,5 M HCl içerisinde 3-aminopiridin + 2 eşdeğer sayıda NaNO <sub>2</sub> farklı konsantrasyonlarda (0,5-10 mM) indirgenmesine ait voltamogramlar; b) 3-aminopiridin ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrotların 5,0mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> çözeltisinde alınan EIS ölçümlerinin R <sub>CT</sub> grafiği. ....	31
<b>Şekil 31.</b> 5 mM 3-aminopiridin ve 10 mM NaNO <sub>2</sub> /0.5 M HCl'in 1 dakika reaksiyonu sonucunda modifiye edilmiş GC elektrotun N1s çekirdek seviyesi spektrumu. Boş ve piridin ile modifiye edilmiş GC elektrodun genel XPS spektrumu. ....	32
<b>Şekil 32.</b> A) İn-situ ortamda oluşturulan 5-diazo-1,10-fenantrolin katyonunun, B) 1,10-fenantrolinin elektrokimyasal indirgenmesi ile camsı karbon elektrotların modifikasyonunun şematik gösterimi. ....	33

- Şekil 33.** 5-amino-1,10-fenantrolin (1 mM) içeren sulu 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında camı karbon elektrot için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar; a) 2 mM NaNO<sub>2</sub> varlığında ve b) NaNO<sub>2</sub> eklenmeden. 1. tarama (siyah düz çizgiler) ve 2. den 10. taramaya kadar (gri düz çizgiler) alınan voltamogramlar. ...34
- Şekil 34.** 5 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>/0,1 M KCl (pH 7) çözeltisi içerisine daldırılmış boş (gri kesikli çizgi) ve 1,10-fenantrolin kaplı (siyah düz çizgi) camı karbon elektrot için 20 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. ....34
- Şekil 35.** Altın nanopartikül modifiye edilmiş GC yüzeylerin fabrikasyonu..... 36
- Şekil 36.** Boş GC (mavi), GC-Ph-NH<sub>2</sub> (siyah) ve GC-Ph-AuNP (kırmızı) elektrotlarının 1 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> 0.05 M KCl, 0.05 M fosfat tamponu (pH 7) çözeltisi içerisinde 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.....37
- Şekil 37.** (a) GC-Ph-NH-AuNP ve (b) GC-Ph-AuNP'nın SEM görüntüleri. ....37
- Şekil 38.** GCE-ERGO/PD-NH<sub>2</sub> modifiye elektrot yüzeyinde Au-NPs'in hazırlanması..... 38
- Şekil 39.** ERGO elektrotları üzerinde in-situ oluşturulan aril diazonyum tuzuna ait dönüşümlü voltamogramlar. .... 39
- Şekil 40.** (A) ERGO/Au-NPs ve (B) ERGO/PD-NH/Au-NPs'e ait SEM görüntüleri.....39
- Şekil 41.** 1 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> çözeltisinde 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında alınan GCE (siyah), GCE-ERGO (yeşil), GCE-ERGO/PD-NH<sub>2</sub> (mavi) ve GCE-ERGO/PD-NH/Au-NP'ler (kırmızı) elektrotlar için alınan dönüşümlü voltamogramlar. ....40
- Şekil 42.** (a) 10 mM NBD + 0,1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN içinde HOPG'nin birbirini izleyen üç dönüşümlü voltamogramı (siyah, 1.; kırmızı, 2.; mavi, 3.); (b) 2 mM DPPH ile 1 mM NBD + 0,1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN'de HOPG'nin birbirini izleyen sekiz dönüşümlü voltamogramı. ....41
- Şekil 43.** Yük yoğunluğu Q = 1 mC cm<sup>-2</sup> 'ye karşılık uygulanan farklı puls potansiyelleri (E<sub>d</sub>) için AFM görüntüleri (1 µm x 1 µm). (a) E<sub>d</sub> = 0,4 V, (b) E<sub>d</sub> = 0 V ve (c) E<sub>d</sub> = -0,4 V. Her görüntü, yüzey profilini gözlemlemek için bir kesit içerir. ....42
- Şekil 44.** A) 1.0 mM hidrazin içeren 0.1 M PBS'de Pd/CNF-GCE kompozit elektrotu için farklı tarama hızlarında 1) 20, 2) 40, 3) 60, 4) 80, 5) 100 mV s<sup>-1</sup> kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. B) Tarama hızlarının kareköküne karşı pik akımlarının değişimi. C) Pik potansiyellerine karşı tarama hızının logaritmasının değişimi. ....43
- Şekil 45.** Pd/CNF-GCE kompozit elektrotu için 0,1 M PBS'de farklı konsantrasyonlarda hidrazin içeren 1) 10, 2) 50, 3) 100, 4) 500, 5) 750, 6) 1000, 7) 2000, 8) 4000 µM çözeltilerde kaydedilen DPV'leri ve kalibrasyon eğrisi grafiği.....44

- Şekil 46.** a) GCE/nanoPd-MWCNT'ler için 5 mM hidrazin içeren tampon çözeltisinde 25 ile 200  $\text{mV s}^{-1}$  aralığında farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar, b)  $E_p$ 'ye karşı tarama hızının logaritması grafiği, c)  $I_p$ 'ye karşı tarama hızının karekökü grafiği. ....45
- Şekil 47.** GCE/nanoPd-MWCNT elektrotu için 1 mM olası girişim yapabilecek türler varlığında 10  $\mu\text{M}$  hidrazine ait amperometrik akım değerlerindeki değişim.....46
- Şekil 48.** 0,5 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  çözeltisi içerisinde 0, 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 100 ve 150  $\mu\text{M}$  hidrazinin standart ilavesiyle Pd/CB/GC kompozit elektrot için 50  $\text{mV s}^{-1}$  tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. ....47
- Şekil 49.** Pd/CB/GC elektrotu için hidrazin konsantrasyonunun 5  $\mu\text{M}$  ile 500  $\mu\text{M}$  aralığında art arda ilaveleri ile hidrazinin oksidasyonuna ait kronoamperogram. Ek: hidrazin konsantrasyonuna karşı akım grafiği.....47
- Şekil 50.** A) PNMPC/Nafion/GC elektrotu için nitrobenzenin (a  $\rightarrow$  h): 1, 10, 20, 40, 100, 150, 175 ve 200  $\mu\text{M}$  kademeli artan konsantrasyonlarının fosfat tamponunda (0,1 M, pH 7,0) DPV eğrileri. Sol ek: farklı NB konsantrasyonu ile akım cevabının doğrusal bağımlılığı. Sağ ek: NB için dedeksiyon limitinin DPV yanıtı. (B) Yüksek konsantrasyonlarda olası girişim yapabilecek türler varlığında 50  $\mu\text{M}$  NB için PNMPC/Nafion/GC elektrotunun standartlaştırılmış akımı.....48
- Şekil 51.** A) (a) NB yokluğunda Au-NPs modifiye elektrot için PBS'de (b) Boş ve (c) Au-NPs modifiye elektrotlar için 300  $\mu\text{M}$  NB varlığında 50  $\text{mV s}^{-1}$  tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar. B) PBS içeren 50  $\mu\text{M}$  NB'de (a) boş ve (b) Au-NPs modifiye camsi karbon elektrot için diferansiyel puls voltametri cevapları. ....50
- Şekil 52.** Au-NP modifiye elektrot için farklı tarama hızlarında (10-500  $\text{mV s}^{-1}$ ) PBS'de 300  $\mu\text{M}$  NB varlığında dönüşümlü voltamogramları. Ek,  $I_{pc}$ 'ye karşı tarama hızının kareköküne ait grafiği. ....51
- Şekil 53.** Au-NP'ler ile modifiye edilmiş elektrotta farklı NB konsantrasyonlarının (0,1-700  $\mu\text{M}$ ) diferansiyel puls voltametri cevapları. Ek, NB'ye karşı [NB]'nin redüksiyon pik akımı cevabının kalibrasyon eğrisi grafiği.....51
- Şekil 54.** Pd-GG-g-PAM-silika materyalinin A) SEM görüntüsü, B) TEM görüntüsü, C) Pd 3d çekirdek seviyesi XPS spektrumu ve D) (a) GG-g-PAM-silica ve (b) Pd-GG-g-PAM-silica XRD spektrumları. ....53
- Şekil 55.** GC/Pd-GG-g-PAM-silika nanokompozit materyali için 0,1 M PBS (pH 7.0) çözeltisi içersinde A) HZ'in art arda (50  $\mu\text{M}$ 'dan 200,0 mM'a kadar) ilavesiyle

20 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlardan İpa'ya karşı [HZ] grafiği. Ek; 50 µM ile 0,6 mM arasındaki kalibrasyon grafiğinin doğrusal aralığını gösterir. B) NB'nin art arda eklenmesi ile kaydedilen diferansiyel puls voltamogramları. Ek (i); 0,0 ile 75 µM NB arasındaki diferansiyel puls voltamogramlarının büyütülmüş görünümü, (ii); NB konsantrasyonuna karşı pik akımlarının grafiği.....	54
<b>Şekil 56.</b> GC/Pd-GG-g-PAM-silika materyali için olası girişim yapabilecek türlerin yüksek konsantrasyonu ile 1,0 mM NB varlığında 0,1 M PBS çözeltisinde akım sinyalindeki değişim yüzdesi. ....	55
<b>Şekil 57.</b> 0,1 M PBS'de 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında (a) 300 µM hidrazin varlığında boş GCE, ErGO/GCE, CNTs-ErGO/GCE, AuNPs/CNTs ErGO/GCE, AuNPs/GCE ve AuNPs/ErGO/GCE elektrotları için; (b) AuNPs/CNTs-ErGO/GCE kompozit elektrotu için 0, 50, 100, 200 ve 300 µM hidrazin konsantrasyonları varlığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.....	56
<b>Şekil 58.</b> (a) AuNPs/CNTs-ErGO/GCE'nin 0,21 V'luk potansiyelde 0,1 M PBS'de (pH 7,4) 0,3 µM'dan 2419 µM arasında art arda hidrazin ilavesi için kaydedilen amperometrik akım cevabı; (i): 0,3 µM'dan 18,8 µM'a kadar çok düşük bir hidrazin konsantrasyonunun amperometrik akım cevabı; (b) hidrazin konsantrasyonuna karşı oksidasyon akımı değerinin lineer grafiği; (i): 0,3–18,8 µM'lık düşük konsantrasyon için doğrusal çizim. ....	57
<b>Şekil 59.</b> GC/Au-MSM elektrotunda farklı HZ ilaveleri için amperometrik akım-zaman eğrileri. (i), düşük HZ konsantrasyonlarında (5,0-200,0 µM) büyütülmüş görünümü gösterir. (ii), amperometrik akım-zaman eğrisi için karşılık gelen doğrusal kalibrasyon grafiğini gösterir. ....	58
<b>Şekil 60.</b> GC/Au-MSM modifiye elektrota ait çeşitli NB eklemeleri için kaydedilen DPV voltamogramları. (i), düşük NB konsantrasyonunda (0,1-20,0 µM) büyütülmüş görünümü, (ii), DPV voltamogramları için doğrusal kalibrasyon grafiğini gösterir. ....	59
<b>Şekil 61.</b> GC/Au-MSM modifiye elektrodu için A) 1,0 mM HZ, B) 0,1 mM NB ile 100 kat fazla farklı yabancı bileşikler varlığında akım sinyalindeki yüzde değişimin grafiği.....	60
<b>Şekil 62.</b> 100 mV s <sup>-1</sup> Tarama Hızında 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisi İçerisinde AuNPs-MWCNTs/GCE'nin Dönüşümlü Voltamogramı. ....	61

<b>Şekil 63.</b> 0,1 M fosfat tamponu içerisinde + 0,350 V potansiyelde a) 0,1-100 $\mu$ M ve b) 0,2-1,0 mM aralığında hidrazin konsantrasyonlarına karşı amperometrik akım yoğunluğu cevapları. ....	61
<b>Şekil 64.</b> 0,1 M fosfat tamponunda (pH = 7) 0,06-1,0 mM aralığında farklı konsantrasyonlarda hidrazin içeren çözeltide AuNP-MWCNT/GCE'nin diferansiyel puls voltamogramları (Ek: N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> konsantrasyonuna karşı pik akım yoğunluğunun grafiği).....	62
<b>Şekil 65.</b> (a) Boş Au, (b) AuNPs/Au, (c) ERGO/Au ve (d) AuNPs/ERGO/Au elektrotlarında 0.1 M PBS'de 5 mM hidrazin içeren çözeltide kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (e) Yalnızca 0,1 M PBS'de boş Au elektrota ait dönüşümlü voltamogramı. ....	63
<b>Şekil 66.</b> 0,1 M PBS'de 0,8 $\mu$ M ile 8000 $\mu$ M aralığında çeşitli hidrazin konsantrasyonlarında AuNPs/ERGO/Au elektrotu için kaydedilen diferansiyel puls voltamogramları. ..	64
<b>Şekil 67.</b> a) İki elektrotlu ve b) üç elektrotlu hücrelerin şematik gösterimi.....	66
<b>Şekil 68.</b> Standart hidrojen referans elektrotun şematik gösterimi .....	67
<b>Şekil 69.</b> Doygun kalomel elektrotun şematik gösterimi .....	68
<b>Şekil 70.</b> Gümüş-gümüş klorür referans elektrotun şematik gösterimi.....	69
<b>Şekil 71.</b> (a) Disk ve (b) levha GC çalışma elektrotları. ....	70
<b>Şekil 72.</b> Farklı tipte platin tel karşıt elektrotlar.....	71
<b>Şekil 73.</b> 4-aminopiridin ve 5-amino (1,10) fenantrolin moleküllerinin kimyasal yapıları. ....	71
<b>Şekil 74.</b> İn-sitü şartlarda elektrot yüzeylerinin modifikasyonu. ....	72
<b>Şekil 75.</b> Heteroaromatik halkalarla modifiye edilmiş GC yüzeylerinde metal nanopartikül (AuNP, PtNP, PdNP)'lerin hazırlanmasının şematik gösterimi. ....	73
<b>Şekil 76.</b> Bir işlemsel yükselteçli potansiyostatın şematik gösterimi. ....	74
<b>Şekil 77.</b> Voltametri de kullanılan uyarma sinyalleri.....	76
<b>Şekil 78.</b> a) Dönüşümlü voltametri deneyinde çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel dalga biçimi, b) akıma karşı potansiyel grafiği ile elde edilen bir dönüşümlü voltamogram örneği. ....	77
<b>Şekil 79.</b> a) Dönüşümlü, b) yarı dönüşümlü ve c) dönüşümsüz voltamogramlar .....	77
<b>Şekil 80.</b> a) Bir genlik üzerine bindirilmiş pulsların ve b) DPV taramasından elde edilen voltametrik kesitin şematik gösterimi. ....	79
<b>Şekil 81.</b> XPS'de gözlenen olayların şematik gösterilişi. ....	80
<b>Şekil 82.</b> Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi .....	81
<b>Şekil 83.</b> X-ışını kırınımı (XRD) yönteminin şematik gösterimi.....	82
<b>Şekil 84.</b> X-ışını tüpünün şeması.....	83

<b>Şekil 85.</b> X-ışınları oluşumu ve Bragg kanunu. ....	84
<b>Şekil 86.</b> Modifikasyonda kullanılan ligandlar. ....	85
<b>Şekil 87.</b> Elektrot yüzey modifikasyonunun şematik gösterimi. ....	86
<b>Şekil 88.</b> İn-situ ortamda (a) 5-APhen, (b) 4-APy moleküllerini içeren asetonitril çözeltisinde, 200 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında GC elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar. ....	87
<b>Şekil 89.</b> Yüzeyde oluşturulan metal nanopartiküllerinin şematik gösterimi. ....	88
<b>Şekil 90.</b> A) 5-Phen/GC ve B) 4-Py/GC elektrot yüzeylerine üzerine adsorbe edilen AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi için kaydedilen LSV voltamogramları. Tarama hızı 0,1 V s <sup>-1</sup> . Eğri a: 1. çevrim, eğri b: 2. çevrim. ....	89
<b>Şekil 91.</b> Elektrot yüzeylerinde oluşturulan AuNP'lere ait SEM görüntüleri a) Au/4-Py/GC-10 tarama b) Au/4-Py/GC-60 tarama c) Au/5-Phen/GC-10 tarama d) Au/5-Phen/GC-60 tarama. ....	90
<b>Şekil 92.</b> 4-Py/GC-240 elektrot yüzeyinde oluşturulan AuNP'lerine ait SEM görüntüsü. ....	91
<b>Şekil 93.</b> Anilin diazonyum tuzun ile GC elektrot yüzey modifikasyonunun şematik gösterimi. ....	91
<b>Şekil 94.</b> Anilin diazonyum tuzundan oluşturulan AuNP'ler. ....	92
<b>Şekil 95.</b> a) 4-Py/GC elektrot yüzeyinde oluşturulan AuNP'ler ve b) 9 gün bekletildikten sonra tekrardan alınan SEM görüntüsü. ....	93
<b>Şekil 96.</b> a) Boş GC b) Au/4-Py/GC-10 tarama c) Au/4-Py/GC-60 tarama elektrotlarına ait XRD grafikleri. ....	94
<b>Şekil 97.</b> a) a) Boş GC b) Au/5-Phen/GC-10 tarama c) Au/5-Phen/GC-60 tarama elektrotlarına ait XRD grafikleri. ....	94
<b>Şekil 98.</b> a) Au/4-Py/GC ve b) Au/5-Phen/GC elektrotları için kaydedilen Au4f bölge XPS spektrumları. ....	95
<b>Şekil 99.</b> a) Au/4-Py/GC ve b) Au/5-Phen/GC elektrotlar için kaydedilen N1s bölge XPS spektrumları. ....	96
<b>Şekil 100.</b> a) Au/4-Py/GC ve b) Au/5-Phen/GC elektrotlar için kaydedilen N1s bölge XPS spektrumları. ....	97
<b>Şekil 101.</b> 4-Py/GC (A, eğri a), Au/4-Py/GC (A, eğri b ve eğri c), 5-Phen/GC (B, eğri a) ve Au/5-Phen/GC (B, eğri b ve eğri c) elektrotları için 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı 0,1 V s <sup>-1</sup> . Eğri b: 1. tarama ve eğri c: 100. ....	98

<b>Şekil 102.</b> a) boş GC, b) 4-Py/GC c) 5-Phen/GC, d) Au/4-Py/GC ve e) Au/5-Phen/GC elektrotları için 0,1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içinde 1 mM ferrosenin dönüşümlü voltametri sonuçları.....	99
<b>Şekil 103.</b> a) boş GC, b) 4-Py/GC c) 5-Phen/GC, d) Au/4-Py/GC ve e) Au/5-Phen/GC elektrotları için 1 mM K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ve 0,1 M KCl çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. ....	100
<b>Şekil 104.</b> a) boş GC, b) 4-Py/GC c) 5-Phen/GC, d) Au/4-Py/GC ve e) Au/5-Phen/GC elektrotları için 1 mM Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> ve 0,1 M KCl çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. ....	101
<b>Şekil 105.</b> 0,1 M fosfat tamponu içerisinde (pH 7,0) 2 mM HH varlığında (a) boş GC, (b) 4-Py/GC, (c) 5-Phen/GC, (d) Au/4-Py/GC ve (e) Au/5-Phen/GC elektrotları için kaydedilen dönüşümlü voltametri eğrileri. ....	102
<b>Şekil 106.</b> 0,1 M fosfat tamponu çözeltisi içerisinde 2 mM HH varlığında a) Au/5-Phen/GC ve b) Au/4-Py/GC elektrotları için farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.....	102
<b>Şekil 107.</b> A) Au/5-Phen/GC ve B) Au/4-Py/GC elektrotları için tarama hızının logaritmasının bir fonksiyonu olarak pik akımlarının logaritmasının değişimi. C) Au/5-Phen/GC (•) ve Au/4-Py/GC (▪) elektrotlarının yüzeyinde tarama hızının karekökü ile anodik pik akımlarının değişimi. (D) Au/5-Phen/GC (•) ve Au/4-Py/GC (▪) elektrotlarının yüzeyinde tarama hızının logaritması ile anodik pik potansiyellerinin değişimi. ....	103
<b>Şekil 108.</b> Au/5-Phen/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7.06) konsantrasyonu artan HH çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ , $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ). ....	105
<b>Şekil 109.</b> Au/4-Py/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) konsantrasyonu artan HH çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ , $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ). ....	105
<b>Şekil 110.</b> A) Au/4-Py/GC ve B) Au/5-Phen/GC elektrotları için 0,25-40 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği. ....	106
<b>Şekil 111.</b> Au/4-Py/GC (▪) ve Au/5-Phen/GC (•) elektrotları için 0,25-2,5 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği. ....	106
<b>Şekil 112.</b> Au/5-Phen/GC elektrot üzerinde 1,0 mM HH için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması. ....	108

<b>Şekil 113.</b> Au/4-Py/GC elektrot üzerinde 1,0 mM HH için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması. ....	109
<b>Şekil 114.</b> 0,1 M fosfat tamponu içerisinde (pH 7,0) 0,5 mM NB varlığında (a) boş GC, (b) 4-Py/GC, (c) 5-Phen/GC, (d) Au/4-Py/GC ve (e) Au/5-Phen/GC elektrotları için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. ....	110
<b>Şekil 115.</b> A) Au/5-Phen/GC ve B) Au/4-Py/GC elektrotları için 2 mM NB çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar. ....	111
<b>Şekil 116.</b> Au/5-Phen/GC-60 (•) ve Au/4-Py/GC-60 (▪) elektrotlarının NB çözeltisi içerisinde A) pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi B) pik potansiyeline karşı tarama hızının logaritması. ....	112
<b>Şekil 117.</b> Au/5-Phen/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) artan farklı konsantrasyonlarda NB çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ , $v = 20 \text{ V s}^{-1}$ ). ....	113
<b>Şekil 118.</b> Au/4-Py/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) artan farklı konsantrasyonlarda NB çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ , $v = 20 \text{ V s}^{-1}$ ). ....	113
<b>Şekil 119.</b> A) Au/4-Py/GC ve B) Au/5-Phen/GC elektrotlarında 20-4000 $\mu\text{M}$ aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği. ....	114
<b>Şekil 120.</b> Au/4-Py/GC (▪) ve Au/5-Phen/GC (•) elektrotları için 20-80 $\mu\text{M}$ aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği. ....	114
<b>Şekil 121.</b> Au/5-Phen/GC elektrotu üzerinde 50 $\mu\text{M}$ NB için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması. ....	116
<b>Şekil 122.</b> Au/4-Py/GC elektrot üzerinde 50 $\mu\text{M}$ NB için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması. ....	117
<b>Şekil 123.</b> Yüzeyde oluşturulan PtNP'lerin şematik gösterimi. ....	117
<b>Şekil 124.</b> Yüzeylerde oluşturulan PtNP'lere ait SEM görüntüleri a) ve b) Pt/5-Phen/GC-120 tarama c) ve d) Pt/4-Py/GC-120 tarama. ....	118
<b>Şekil 125.</b> a) Boş GC b) Pt/4-Py/GC ve c) Pt/5-Phen/GC elektrotlarına ait XRD grafikleri. ....	119
<b>Şekil 126.</b> a) Pt/4-Py/GC ve b) Pt/5-Phen/GC elektrotları için kaydedilen Pt4f bölge XPS spektrumları. ....	120
<b>Şekil 127.</b> a) Pt/4-Py/GC ve b) Pt/5-Phen/GC elektrotları kaydedilen N1s bölge XPS spektrumları. ....	121
<b>Şekil 128.</b> a) Pt/5-Phen/GC ve b) Pt/4-Py/GC elektrotları için kaydedilen C1s bölge XPS spektrumları. ....	122

<b>Şekil 129.</b> Pt/5-Phen/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) konsantrasyonu artan HH çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ , $v = 20 \text{ V s}^{-1}$ ). 123	123
<b>Şekil 130.</b> Pt/4-Py/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) konsantrasyonu artan HH çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ , $v = 20 \text{ V s}^{-1}$ ). ..... 123	123
<b>Şekil 131.</b> A) Pt/4-Py/GC ve B) Pt/5-Phen/GC elektrotları için 0,25-40 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği. .... 124	124
<b>Şekil 132.</b> Pt/4-Py/GC (•) ve Pt/5-Phen/GC (•) elektrotları için 0,25-2,5 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği. .... 124	124
<b>Şekil 133.</b> Pt/5-Phen/GC elektrot üzerinde 1,0 mM HH için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması. .... 126	126
<b>Şekil 134.</b> Pt/4-Py/GC elektrot üzerinde 1,0 mM HH için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması. .... 127	127
<b>Şekil 135.</b> Pt/5-Phen/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) artan farklı konsantrasyonlarda NB çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ , $v = 20 \text{ V s}^{-1}$ ). .... 127	127
<b>Şekil 136.</b> Pt/4-Py/GC elektrotunun 0.1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) artan farklı konsantrasyonlarda NB çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ , $v = 20 \text{ V s}^{-1}$ ). .... 128	128
<b>Şekil 137.</b> A) Pt/4-Py/GC ve B) Pt/5-Phen/GC elektrotlarında 20-4000 $\mu\text{M}$ aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği. .... 129	129
<b>Şekil 138.</b> Pt/4-Py/GC (•) ve Pt/5-Phen/GC (•) elektrotları için 20-80 $\mu\text{M}$ aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği. .... 129	129
<b>Şekil 139.</b> Pt/5-Phen/GC elektrot üzerinde 50 $\mu\text{M}$ NB için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması. .... 131	131
<b>Şekil 140.</b> Pt/4-Py/GC elektrot üzerinde 50 $\mu\text{M}$ NB için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması. .... 132	132
<b>Şekil 141.</b> Yüzeyde oluşturulan PdNP'lerin şematik gösterimi. .... 132	132
<b>Şekil 142.</b> Yüzeyde oluşturulan Pd nanopartiküllerine ait SEM görüntüleri a) ve b) Pd/5-Phen/GC-120 c) ve d) Pd/4-Py/GC-120. .... 133	133
<b>Şekil 143.</b> a) Boş GC b) Pd/4-Py/GC ve c) Pd/5-Phen/GC elektrotlarına ait XRD grafikleri. .... 134	134
<b>Şekil 144.</b> a) Pd/4-Py/GC ve b) Pd/5-Phen/GC elektrotları için kaydedilen Pd3d bölge XPS spektrumları. .... 135	135

<b>Şekil 145.</b> a) Pd/4-Py/GC ve b) Pd/5-Phen/GC elektrotlar için kaydedilen N1s bölge XPS spektrumları. ....	136
<b>Şekil 146.</b> a) Pd/4-Py/GC ve b) Pd/5-Phen/GC elektrotlar için kaydedilen C1s bölge XPS spektrumları. ....	137
<b>Şekil 147.</b> Pd/5-Phen/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) konsantrasyonu artan HH çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ , $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ). ....	138
<b>Şekil 148.</b> Pd/4-Py/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) konsantrasyonu artan HH çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ , $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ). ....	138
<b>Şekil 149.</b> A) Pd/4-Py/GC ve B) Pd/5-Phen/GC elektrotları için 0,25-40 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği. ....	139
<b>Şekil 150.</b> Pd/4-Py/GC (▪) ve Pd/5-Phen/GC (•) elektrotları için 0,25-2,5 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği. ....	139
<b>Şekil 151.</b> Pd/5-Phen/GC elektrot üzerinde 1,0 mM HH için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması. ....	141
<b>Şekil 152.</b> Pd/4-Py/GC elektrot üzerinde 1,0 mM HH için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması. ....	142
<b>Şekil 153.</b> Pd/5-Phen/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) artan farklı konsantrasyonlarda NB çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ , $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ). ....	143
<b>Şekil 154.</b> Pd/4-Py/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) artan farklı konsantrasyonlarda NB çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ , $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ). ....	143
<b>Şekil 155.</b> A) Pd/4-Py/GC ve B) Pd/5-Phen/GC elektrotlarında 20-4000 $\mu\text{M}$ aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği. ....	144
<b>Şekil 156.</b> Pd/4-Py/GC (▪) ve Pd/5-Phen/GC (•) elektrotları için 20-80 $\mu\text{M}$ aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği. ....	144
<b>Şekil 157.</b> Pd/5-Phen/GC elektrot üzerinde 50 $\mu\text{M}$ NB için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması. ....	146
<b>Şekil 158.</b> Pd/4-Py/GC elektrot üzerinde 50 $\mu\text{M}$ NB için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması. ....	147

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> Diazonyum Tuzlarının İndirgenmesi İle Modifiye Edilmiş Farklı Substratlar .....	9
<b>Tablo 8.</b> 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisinde Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC Elektrotları İçin Tarama Sayısının Bir Fonksiyonu Olarak AuNP Yüzeylerinde Oluşan Oksit Tabakasının İndirgeme Yüğü ve Yüzey Alanı.....	98
<b>Tablo 9.</b> Au/5-Phen/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde HH Miktarının Belirlenmesi	107
<b>Tablo 10.</b> Au/4-Py/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde HH Miktarının Belirlenmesi ..	107
<b>Tablo 11.</b> Au/5-Phen/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde NB Miktarının Belirlenmesi .....	115
<b>Tablo 12.</b> Au/4-Py/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde NB Miktarının Belirlenmesi ..	115
<b>Tablo 13.</b> Pt/5-Phen/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde HH Miktarının Belirlenmesi .....	125
<b>Tablo 14.</b> Pt/4-Py/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde HH Miktarının Belirlenmesi....	125
<b>Tablo 15.</b> Pt/5-Phen/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde NB Miktarının Belirlenmesi .....	130
<b>Tablo 16.</b> Pt/4-Py/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde NB Miktarının Belirlenmesi ....	130
<b>Tablo 17.</b> Pd/5-Phen/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde HH Miktarının Belirlenmesi .....	140
<b>Tablo 18.</b> Pd/4-Py/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde HH Miktarının Belirlenmesi ...	141
<b>Tablo 19.</b> Pd/5-Phen/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde NB Miktarının Belirlenmesi .....	145
<b>Tablo 20.</b> Pd/4-Py/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde NB Miktarının Belirlenmesi ...	145

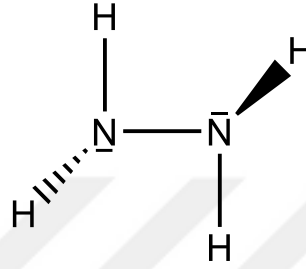
## KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

A	: Elektrot yüzey alanı
ACN	: Asetonitril
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AuNP	: Altın Nanopartikül
C	: Konsantrasyon
CB	: Karbon siyahı
D	: Difüzyon katsayısı
DKE	: Doygun kalomel referans elektrotu
DPV	: Diferensiyel puls voltametri
E	: Potansiyel
e	: Elektron yükü
E	: Potansiyel
E0	: Standart elektrot potansiyeli
E1/2	: Yarı pik potansiyeli
Eb	: Bağlanma enerjisi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
Ek	: Kinetik enerji
Ep	: Pik potansiyeli
Epa	: Anodik pik potansiyeli
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
Epc	: Katodik pik potansiyeli
ERGO	: Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit
GC	: Camsı karbon
GO	: Grafen oksit
HH	: Hidrazin Hidrat
HOPG	: Yüksek oryantasyon pirolitik grafit
Ip	: Pik akımı
Ipa	: Anodik pik akımı
Ipc	: Katodik pik akımı
LB	: Langmuir-Blodgett film
LOD	: En düşük tayin limiti
LSV	: Lineer sweep voltametrisi
mM	: Milimolar

MNP	: Metal nanopartiküller
NB	: Nitrobenzen
nm	: Nanometre
PBS	: Fosfat tamponu çözeltisi
PdNP	: Paladyum nanopartikül
PPF	: Pirolize fotoresist elektrot
PtNP	: Platin nanopartikül
Q	: Yük
SAM	: Kendi kendine biriken tek tabakalar
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SHE	: Standart hidrojen referans elektrotu
t	: Zaman
V	: Potansiyel fark
XPS	: X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışınları kırınım spektroskopisi
$\alpha$	: Yük transfer katsayısı
$\Delta E_p$	: Pik potansiyelleri arasındaki fark
$\lambda$	: Dalga boyu
$\lambda$	: Dalga boyu
$\mu\text{M}$	: Mikromolar
v	: Tarama hızı
$\Gamma$	: Yüzey kaplanma miktarı

## GİRİŞ

Hidrazin hidrat (HH),  $N_2H_4 \cdot H_2O$  formülü ile inorganik bir bileşiktir ve molekül ağırlığı 32.05 g/mol'dür (Şekil 1). Güçlü indirgeme özelliği ile HH, suda çözünen ve amonyak benzeri bir kokuya sahip renksiz, yağlı, yanıcı bir tür kimyasaldır (Isa *et al.* 2016).



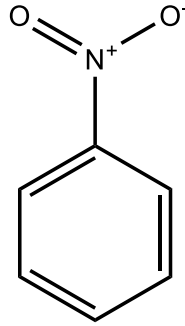
**Şekil 1.** Hidrazinin kimyasal formülü.

Bir oksijen tutucu olan HH, korozyon inhibitörleri, plastik şişirme maddeleri, patlayıcılar, herbisitler, böcek öldürücüler, boyalar, antioksidanlar, emülgatörler, fotoğraf kimyasalları ve katalizörler gibi çeşitli endüstriyel ve farmasötik alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, elektro-oksidasyon süreci çevre dostu azot ve su üreten yakıt hücresi sistemi için ideal bir materyaldir (Azizi *et al.* 2016). Bununla birlikte hidrazin oldukça toksik bir kimyasaldır ve karaciğer, böbrekler ve merkezi sinir sistemine zarar vererek ciddi sağlık sorunlarına neden olur. Ayrıca, Çevre Koruma Ajansı (EPA), bu bileşiği insanlara karşı kanserojenliği nedeniyle öncelikli bir kirletici olarak sınıflandırmıştır (Jiang *et al.* 2016).

Nitrobenzen (NB), benzen halkasındaki hidrojen atomlarından birinin yerine nitro grubunun geçmesiyle oluşan ve saflık derecesine bağlı olarak açık veya koyu sarı renkte, acı badem kokusuna sahip yağlı bir bileşiktir. Nitrobenzenin yapısı Şekil 2'de gösterilmektedir.

Nitrobenzen, organik endüstrilerde, petrol rafinerilerinde, patlayıcı, boya, parfüm, sentetik reçine, herbisit ve böcek ilacı üretiminde yaygın olarak kullanılan önemli bir hammaddedir (Sang *et al.* 2014). Petrol sızıntıları, endüstriyel atıklar, kentsel atıklar ve atmosferik girdiler gibi farklı yollarla yılda yaklaşık 9 bin ton nitrobenzenin çevreye salındığı tahmin edilmektedir. Atıktaki konsantrasyonu 2 mg/L'yi aşarak tehlikeli atık olarak ilan edilen nitrobenzen, toksisitesi nedeniyle 129 öncelikli kirleticiden biri olarak kabul edilmektedir. Düşük miktarlarda bile insan vücuduna girmesi durumunda, kusmaya, cilt ve gözlerde tahrişe ve baş ağrısına neden olur. Sürekli maruz kalınması durumunda ise sinir ve kan sistemi

tahribatına, anemiye, hatta karaciğer kanseri gibi ciddi hastalıklara yol açabilir (Liang *et al.* 2007; John and Arul 2018).



**Şekil 2.** Nitrobenzenin kimyasal yapısı.

Nitrobenzen ve hidrazin hidrat vücuda yutma, deri emilimi, teneffüs etme gibi yollarla kolaylıkla geçebildiği için hem toksikolojik özellikleri hem de endüstriyel önemi nedeniyle, bu tür tehlikeli kimyasalların nicel olarak hızlı ve doğru bir şekilde belirlenmesi, halk sağlığı sorunları ve çevresel tehditlerle ilgili konuların ele alınması hususunda oldukça önem teşkil etmektedir. Bu nedenle, potansiyel tehlikeli çevresel kirletici olan hidrazin ve nitrobenzen'in nicel olarak hızlı ve doğru bir şekilde belirlenmesi, halk sağlığı sorunları ve çevresel tehditlerle ilgili konuların ele alınması açısından oldukça önemlidir.

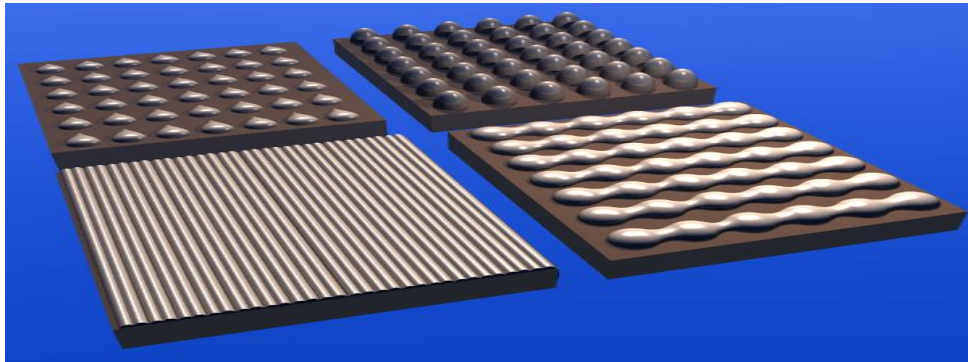
Şimdiye kadar nitrobenzen ve hidrazinin belirlenmesi için floresans, kromatografi, kolorimetri, spektrofotometri ve elektrokimyasal yöntemler gibi çeşitli teknikler geliştirilmiştir (Guo *et al.* 2014). Ancak geliştirilen bu geleneksel yöntemler karşılaştırıldığında, elektrokimyasal yöntemler dışındaki yöntemlerde hidrazin ve nitrobenzenin doğrudan tayini için, çözeltilerin renklendirmeye, türevlendirmeye ve örnek hazırlama basamağına ihtiyaç duyulması, gerçek numune çalışmalarında yüksek oranda enterferans etkisi, analizin karmaşık olması, fazla çözücü kullanımı, uzun zaman ve pahalı ekipmanlara gereksinim duyulması gibi kısıtlamalarla karşılaşmaktadır (Barathi and Kumar, 2014; Kim *et al.* 2011; Madhu *et al.* 2014; Shamsipur *et al.* 2014; Wu *et al.* 2010). Elektrokimyasal yöntemler, üstün hassasiyet, hızlı analiz, kullanım kolaylığı, düşük maliyet, yüksek seçicilik ve olağanüstü uzun vadeli kalibrasyon kararlılığı gibi avantajları nedeniyle uzun süredir inorganik ve organik bileşiklerin tespiti için güçlü teknikler olarak kabul edilmektedirler ve son yıllarda bu teknikler daha fazla tercih edilmektedirler (Ganesan *et al.* 2014; Guo *et al.* 2012).

Elektrokimyasal teknikler bir adım öne çıkmasına rağmen modifiye edilmemiş elektrotlarda nitrobenzen ve hidrazinin redoks tepkileri, zayıf elektrokimyasal kinetikleri ve büyük aşırı potansiyelleri nedeniyle sınırlıdır. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için, yoğun ilgi farklı malzemeler kullanılarak elektrot yüzeylerinin modifikasyonu üzerinde odaklanmıştır.

Modifikasyon ile iletken bir taban malzeme yüzeyi, belirli bir amaç doğrultusunda farklı özelliklere sahip yeni bir yüzey haline getirilir. Bu nedenle modifiye edilmemiş yüzeye kaplanacak malzeme ve modifikasyon yöntemi, hazırlanan modifiye yüzeyin kullanım amacına uygun olarak seçilmelidir. Günümüzde çeşitli yöntemlerle hazırlanabilen modifiye elektrotlar ile çoğu elektroanalitik problemi çözmek, yeni analitik uygulamaların temellerini atmak ve farklı sensörler tasarlamak mümkün olabilmektedir. Ayrıca modifiye elektrotlar kullanılarak, elektron transfer reaksiyonlarının hızlandırılması, seçici biriktirme çalışmalarının yapılabilmesi ve seçici membranların hazırlanabilmesi mümkündür. Modifiye elektrotlar, bilinen klasik elektrotlara kıyasla pek çok avantaja sahiptirler. Bu avantajlardan bazıları;

- Elektrot yüzeyi film veya tabakalar ile modifiye edilerek elektron aktarım hızı değiştirilebilir,
  - Elektrokatalitik özelliği yüksek olan yüzeyler elde edilerek, belirli türlere karşı elektrotun duyarlılığı artırılabilir,
  - Modifikasyon ile malzeme yüzeyi korozyona ve dış etmenlere karşı daha dirençli hale getirilebilir,
  - Yüzey modifikasyonu neticesinde elektron aktarım mekanizması açıklanabilir,
  - Elektrot çeşitliliği artırılabilir,
- şeklinde sıralanabilir.

Elektrot yüzeylerinin modifikasyonu, onların mikroelektronik teknolojisi, enerji depolama ve dönüşüm, kimyasal ve biyokimyasal algılama, kataliz ve diğer pek çok alanlardaki potansiyel uygulamalarından dolayı yoğun ilgi görmektedir (Galyna *et al.* 2015) (Şekil 3).

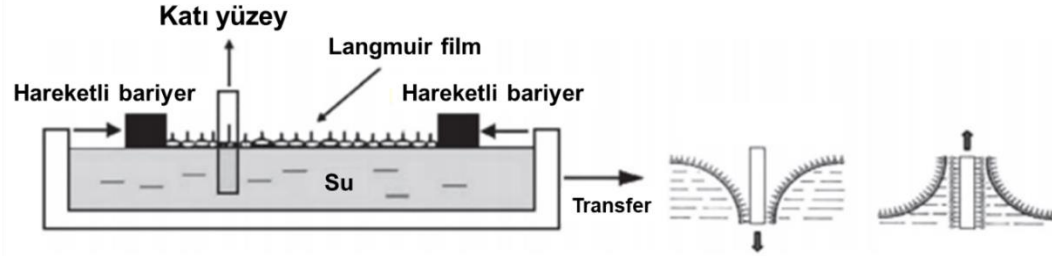


**Şekil 3.** Modifiye edilmiş yüzeyler.

Yüzey modifikasyonu için birçok farklı teknik geliştirilmiştir ve geliştirilmeye devam edilmektedir. Bu teknikler arasında; Langmuir-Blodgett (LB) film, kendi kendine biriken tek tabakalar (Self-Assembled Monolayers, SAMs) ve diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu literatürde sıklıkla tercih edilen, ön plana çıkan ve bilinen tekniklerdir.

Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği (LB);

LB ince film yöntemi, su-hava ara yüzeyinde yüzen organik moleküllerin oda sıcaklığında ve moleküle özgü yüzey basıncında katı bir yüzeye aktarılmasıyla organik tek katmanlı filmlerin üretimine dayanmaktadır (Şekil 4).



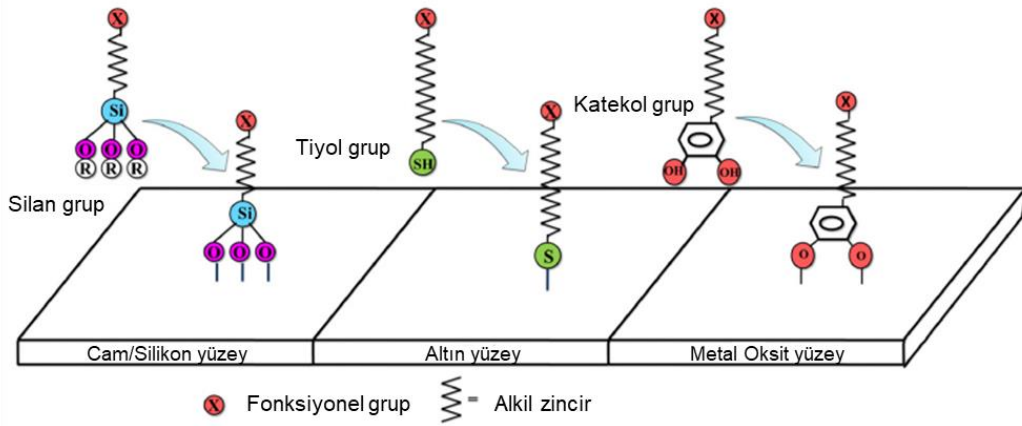
Şekil 4. Langmuir-Blodgett film oluşumunun şematik gösterimi (Pisco et al. 2015).

Organik ince filmler ilk olarak 1935 yılında Irving Langmuir ve Katharine Blodgett tarafından incelenmiştir. Langmuir ve Blodgett yaptıkları bu çalışmada su yüzeyinde yağ asitleri gibi tek katmanlı amfifilik moleküller hazırladılar. Daha sonra, katı bir levhayı önceden uzun zincirli karboksilik asitlerden oluşan tek tabaka ile kaplanmış suya daldırarak katı bir yüzey üzerine filmleri biriktirdiler. Organik ince filmlerle ilgili sistemler üzerine sistematik araştırma daha sonra Zisman tarafından gerçekleştirildi. Bu çalışmalarda, ilginin çoğu, yüzey gerilimi ve ıslanma özellikleri gibi makroskopik özelliklere odaklıydı (Azzam 2003).

Genellikle LB filmi, hidrofobik (suyu sevmeyen) ve hidrofilik (suyu seven) kuyruk veya baş gruplarına sahip moleküllerden oluşur (Peterson 1990; Petty 1996). Materyalin bir tek tabakası ilk olarak moleküllerin bir çözelti şeklinde bir alt fazın yüzeyine şırınga yardımıyla serilmesiyle oluşturulur. Çözücü buharlaşır ve moleküller su yüzeyi boyunca dağılmış halde kalır. Başlangıçta düzensiz bir şekilde hidrofobik kısım yukarı yönlü, hidrofilik kısım ise su içinde olacak şekilde yönlendirilir ve havada asılı bir tek tabaka oluşturur. Hareketli bariyerler vasıtasıyla yüzey alanını küçülten moleküller, yüzey basıncını değiştirerek birbirlerini itmeye başlarlar (Peterson 1991). İlk sıkıştırımda, moleküller rastgele yönlendirilir ve birbirleriyle zayıf etkileşim yaşarlar. Daha fazla sıkıştırma üzerine, yüzeyden kaldırmak için etkileşime giren moleküllerin hidrofobik kuyruklarıyla birbirine daha yakın bastırılırlar. Moleküller, yüzey basıncında keskin bir yükselme ile birlikte gaz fazından sıvı-yoğun faz geçişine uğrarlar. Ek sıkıştırma, her molekülün kesit alanına yakın kapladığı yüzey alanını azaltır ve moleküllerin sıralı bir dizide paketlendiği katı bir faz üretir. Bu aşamadan sonra moleküller, LB filminin oluşturulması için yoğunlaştırılmış Langmuir katmanından geçirilerek uygun şekilde temizlenmiş ve hazırlanmış katı bir alt-tabakaya aktarılabilir (Peterson 1990; Petty 1996). Aynı substratın çözeltiliye tekrar tekrar daldırılıp çıkarılmasıyla çoklu tabaka elde etmek mümkündür.

Bu yöntem yardımıyla yüksek çözünürlüklü, moleküler mimarisi kontrol edilebilen ve film kalınlığının katman başına yaklaşık 1-3 nanometre seviyesinde düzenli yapıya sahip organik ince filmler elde edilebilir. LB tekniğinin bir diğer avantajı, tek tabakaların hemen hemen her türlü katı alt tabakaya transfer edilebilmesidir (Pisco *et al.* 2015).

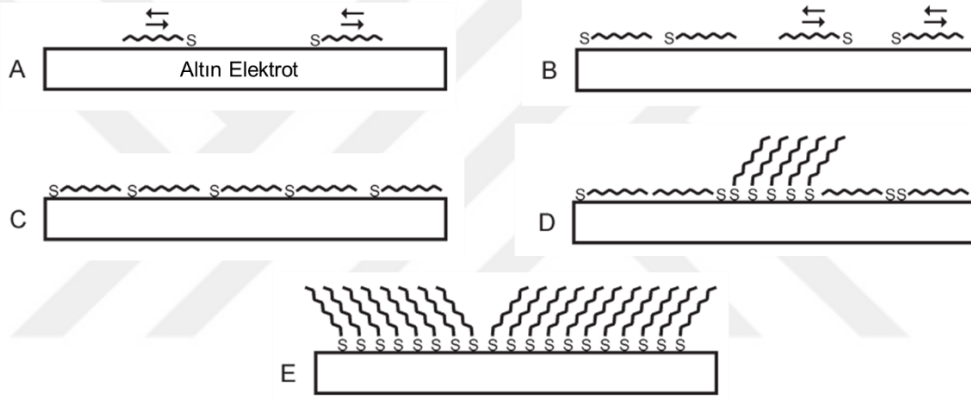
Film oluşumu için yaygın olarak kullanılan bir diğer yöntem ise kendi kendine biriken tek tabakalar (Self Assembled Monolayers, SAMs) tekniğidir. Kendi kendine birikme (self-assemble) yüzey aktif madde moleküllerinin yüzeylerde kendiliğinden bir araya gelmesiyle tek tabakaların oluşması anlamına gelir. SAM, adından da anlaşılacağı gibi, kendiliğinden biriken yalnızca birkaç nanometre kalınlığında bir katmandır. SAM'ler, genellikle bir substratın aktif baş gruba sahip moleküllerinin adsorpsiyonu ile tamamen düzenli bir moleküler tek tabaka oluşana kadar kendiliğinden düzenlenmesi sonucu elde edilir (Watcharinyanon 2008). 1946 yılında Bigelow tarafından bu konu ile ilgili yapılan ilk sistematik çalışmada, çözültiden temiz bir metal substrat üzerine moleküllerin adsorpsiyonu ile tek tabakaların hazırlanması için bir yöntem yayınlamıştır (Bigelow *et al.* 1946). Ardından Kuhn, bu yöntemi cam yüzeyi üzerine klorosilan türevlerinin adsorpsiyonu ile tek bir tabaka oluşturmak için kullanmıştır (Kuhn *et al.* 1973). Nuzzo ve Allara'nın seyreltik bir çözültiden iki fonksiyonel gruba sahip organik disülfidın adsorpsiyonu ile altın üzerinde alkanetiyol SAM'lerinin hazırlanabileceğini keşfetmesi ile bu konu üzerine çalışmalar devam etmiştir (Nuzzo and Allara 1983).



**Şekil 5.** Cam/silikon, altın ve metal oksit substratlar üzerinde substrata bağlı baş grubu içeren kendi kendine biriken tek tabakaların oluşumunun temsili gösterimi (Hasan and Pandey 2015).

Böyle yapıları hazırlayabilmek için kapsamlı bir şekilde araştırılan SAM sistemlerinde, metal oksitler üzerinde alkilsilanlar veya karboksilik asitler (Schlotter *et al.* 1986), soy metaller üzerinde tiyoller veya disülfidler (Bain *et al.* 1989) ve hidrosillenmiş yüzeyler üzerinde ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cam vb.) organosilanlar (Sagiv 1980, Gun and Sagiv 1986) gibi farklı birçok yapı kullanılabilmektedir (Şekil 5). Bunların içerisinde altın üzerinde uzun zincir alkanetiyoller, kontrol edilebilen kalınlık ve istenilen fonksiyona sahip tek tabakalar

oluşturabilmek için mükemmel model sistemler olarak ortaya çıkmıştır (Swalen *et al.* 1987). Bu kararlı tek tabakalar pahalı ekipmanlar gerektirmeksizin bir altın substratın, alkanetiyol çözeltisine daldırılmasıyla kolayca hazırlanabilir. Alkanetiyollerin sıvı fazdan altın yüzeyler üzerinde kendiliğinden birikmesine ait genelleştirilmiş bir mekanizma Şekil 6'da gösterilmektedir. Alkanetiyollerin altın yüzeyler üzerine adsorpsiyon işlemi iki farklı aşama ile karakterize edilir (Bain *et al.* 1989). İlk aşamada, tiyol baş grubunun Au yüzeyine eğilimi sonucu yüzeyde düzensiz bir tabaka oluşur ve bu aşama boyunca yüzey, yüzeye paralel yönelmiş moleküllerle doygun hale gelir ve tam tabaka kalınlığına ulaşmaz (Şekil 6 A-C). İkinci aşama ise, daha uzun bir zaman ölçeğinde ilerler ve ara zincir ile kuyruk grupları arasındaki etkileşimler (van der Waals kuvvetleri) tarafından yönlendirilir. Bu yanal etkileşimler, molekülleri yüzeye daha dik bir şekilde yönlendirerek, kaplamanın ve kalınlığın sınırlı bir seviyeye kadar yükselmesine izin verir (Şekil 6 D-E).

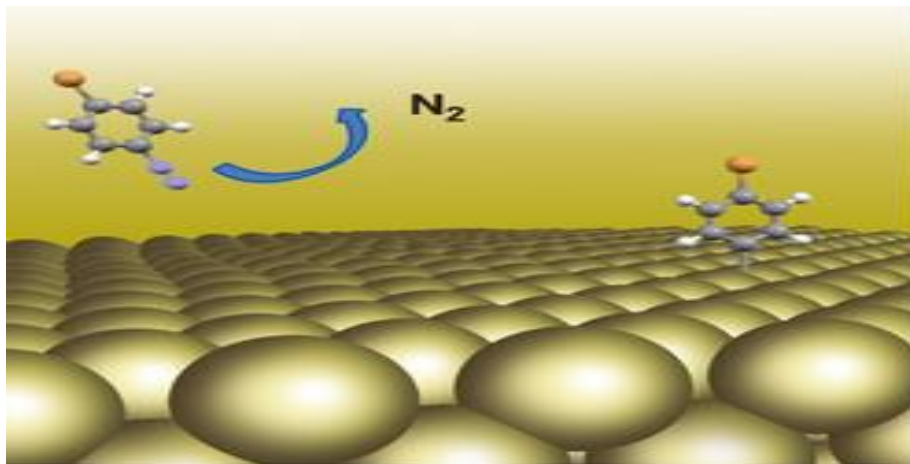


**Şekil 6.** Altın üzerine alkanetiyollerin kendi kendine birikme mekanizmasının şematik gösterimi (Poirier and Pylant, 1996).

SAMs ve LB teknikleri, nanobilim ve teknoloji çalışma alanları için uygun yöntemler olması, organik tek tabakalı filmin kalınlığı kontrol edilerek 5-10 nm arasında değişen kalınlıkta filmlerin oluşturulabilmesi, tek tabakaların bütün yüzey üzerinde homojen depozisyonu, yüksek bir şekilde düzenli ve sık istiflenmiş tek veya çoklu tabakalar üretilebilmesi gibi avantajlara sahiptir. Bu iki yöntemin en önemli avantajı ise ultra yüksek vakum gerektirmeksizin (moleküler ışın epitaksi ve kimyasal buhar depozisyonu gibi) kolayca hazırlanabilmeleridir. Her iki yöntemin avantajları olduğu gibi bazı dezavantajları da vardır. Kendi kendine biriken tek tabakalarda Au-S bağ enerjisi ortalama 20-40 kcal/mol arasında değişirken; LB filmlerde substrat ile molekül arasında, Au/tiyol bağına göre çok daha zayıf bir elektrostatik etkileşme ( $\leq 10$  kcal/mol) olduğu bilinmektedir (Brooksby and Downard 2005; McCreedy *et al.* 2004). Diğer yandan, son zamanlarda yapılan çalışmalar bu tip tek tabakaların kararlılığının uzun sürmediğini ve zamanla yapılarında değişiklikler meydana geldiğini göstermiştir (Delomorche *et al.* 1994). Ayrıca LB ince film ve SAM tekniklerinde, molekül ile substrat arasındaki

etkileşim kimyasal bağlanma ile karşılaştırıldığında, ekseriyetle hidrojen bağı veya Van der Waals etkileşimi gibi fiziksel etkileşimlerden ibaret olup oksidasyon ve bozunmaya yatkındır (Lee *et al.* 2003, Green *et al.* 2007). Dahası her iki yöntem ile elde edilen filmler büyük ölçekli bir substrata aktarıldığında filmlerin gözle görünür bir şekilde kusurlar içerdiği ve büyük ölçekli substrat uygulamalarında verimin %20'nin altında olduğu gözlenmiştir. Böyle düşük verimli LB ve SAM metotları ile elde edilen ince filmler ticari uygulamalar için kullanışsızdır (Obeng and Bard 1991, Honciuc *et al.* 2005). Bu alanda çalışmalar yapan bilim insanları, LB ve SAM tekniklerinde karşılaşılan önemli problemleri elimine etmek için alternatif bir modifikasyon metodu arayışına girmişlerdir. Bu alternatif modifikasyon yönteminin, tek tabakayı oluşturan moleküller ile elektrot yüzeyi arasında, sıcaklık değişimlerinden etkilenmeyen, -2,0 V ile 1,8 V aralığında geniş bir potansiyel penceresine sahip ve daha kararlı bir kovalent bağ oluşumunu sağlayabilecek özellikte olması gerekir. Bu bağ hem kuvvetli (80-100 kcal/mol) hem de kovalent karaktere sahip olan karbon-karbon veya karbon-silisyum bağı olabilir. Elektrot yüzeylerinin aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile modifikasyonu, son zamanlarda ortaya çıkan ve bu tür kritik sorunları ortadan kaldıracak en iyi yöntemlerden biridir.

Yüzey modifikasyonu için SAM'ler ve LB ye alternatif olarak gitgide popüleritesi artan arildiazonyum tuzlarının elektrokimyasal olarak indirgenmesi ile yüzeylerin kaplanması, atmosfer ortamında filmlerin uzun süre depolanması açısından daha yüksek kararlılık sağlar. Diazonyum modifikasyon metodu için mekanizma, N<sub>2</sub> molekülünün ayrılmasına yol açan diazonyum tuzunun indirgenmesini takiben yüzeyin çevresinde aril radikallerinin oluşumunu içermektedir (Şekil 7).

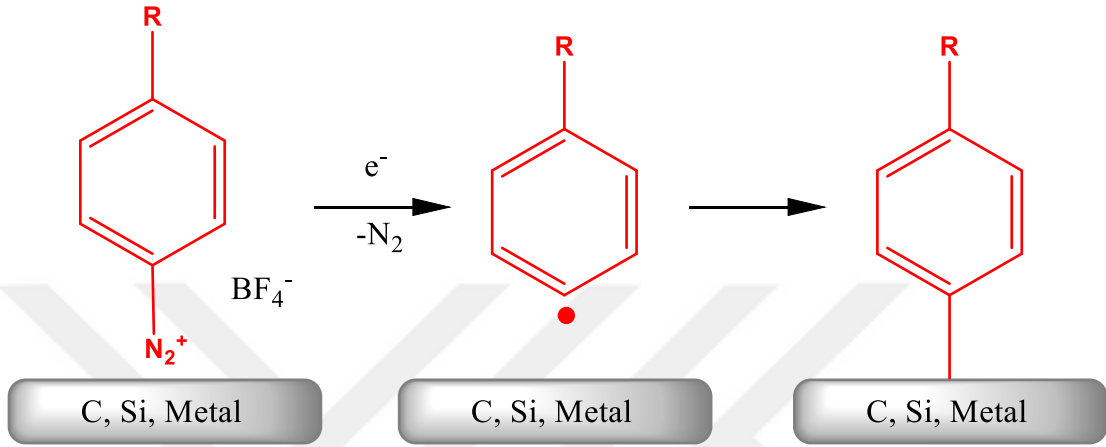


**Şekil 7.** Aril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile elektrot yüzeylerin modifikasyonu.

Substratın bir atomu ve aril grubu arasında bir kovalent bağı oluşumunu sağlayan sonraki adım tabakanın güçlü bir şekilde kaplanmasına izin verir. Bu teknik aynı zamanda kaplanmış

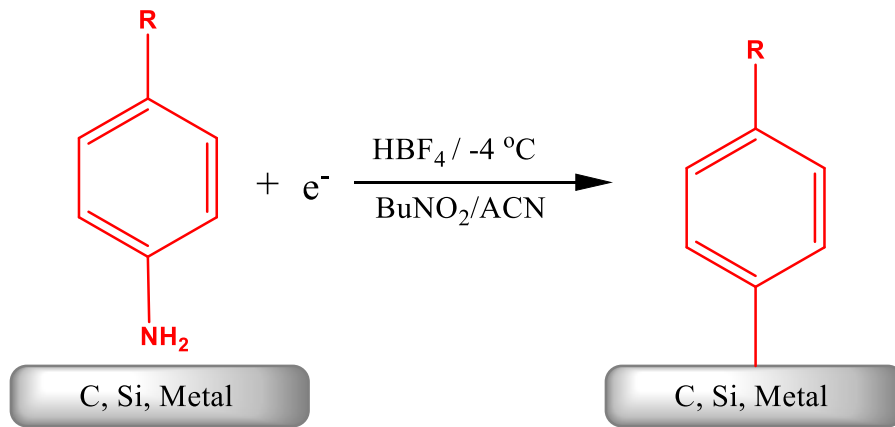
molekülün para pozisyonunda fonksiyonel grubun uygun seçimi ile yüzeyin fonksiyonel hale getirilmesi açısından avantaja sahiptir (Gehan *et al.* 2010).

Aromatik diazonyum tuzları, sulu asidik ortamda ( $\text{HBF}_4$  veya  $\text{HCl}$ ), sodyum nitrit varlığında kolay bir şekilde sentezlenebilir. Daha sonraki aşamada ise ex-situ olarak sentezlenmiş olan diazonyum tuzları sulu ya da susuz bir elektrolit çözeltisinde indirgenerek elektrot yüzeylerinin modifikasyon işlemleri gerçekleştirilebilir (Şekil 8).



**Şekil 8.** Ex-situ olarak sentezlenmiş diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile yüzeylerin modifikasyonu.

Diğer yandan elektrot yüzeylerinin modifikasyonu in-situ yöntemi kullanılarak yapılabilmektedir. Bu yöntem t-butilnitritin varlığında aprotik (susuz) ortamda ( $\text{CH}_3\text{CN} + \text{HBF}_4$ ) gerçekleştirilebilir (Baranton and Belanger 2005; Smith and March 2001) (Şekil 9). Elektrot yüzeylerinin modifikasyonu genellikle dönüşümlü voltametri tekniği ile çok döngülü olacak şekilde yapılabilir. Çünkü ilk döngüde elektrot üzerinde boşluklar oluşabilir ve tam olarak kaplanma sağlanamayabilir. İlk taramada tam olarak kaplanamayan elektrot, ikinci ve daha sonraki taramalarda kaplanır ve modifiye elektrot adını alır.



**Şekil 9.** İn-situ ortamda oluşturulmuş diazonyum tuzlarının redüksiyonu ile yüzeylerin modifikasyonu.

Oldukça kolay ve düşük maliyetli diazonyum tuzlarının elektrokimyasal modifikasyon metoduyla, altın, karbon, silisyum, bakır, demir, ITO, nikel, çinko gibi çok çeşitli yarı iletken veya metal elektrotların oldukça kararlı ve kuvvetli bir bağ ile modifikasyonu gerçekleştirilebileceği kanıtlanmıştır (Maldonado *et al.* 2006; Hurley and McCreery 2004; Combellas *et al.* 2008).

Camsı karbon (GC) elektrotlar başta olmak üzere silisyum ve altın elektrotlar diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonu ile modifiye edilen ilk substratlardır. O günden bu yana diazonyum modifikasyon metodu ile modifiye edilebilen substratlar üzerine yapılan çalışmalar oldukça artmış ve bütün substrat kategorilerine ulaşmıştır. Literatürde şimdiye kadar diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesinin bir sonucu olarak modifiye edilen farklı substratların örnekleri ayrıntılı olarak Tablo 1’de listelenmiştir.

**Tablo 1.** Diazonyum Tuzlarının İndirgenmesi İle Modifiye Edilmiş Farklı Substratlar

Substratlar	Referanslar
<b>Elmas</b> (Boron doplanmış elmas, Hidrojen sonlu elmas, Nano elmaslar)	[Kuo et al.1999; Wang et al. 2004; Yang et al.2005; Uetsuke et al. 2007; ; Szunerits et al. 2008; Yeap et al. 2009; Chehimi et al. 2013; Renault et al. 2015; Pariente et al. 2020]
<b>HOPG</b>	[Allongue et al. 1997; Kariuki and McDermott 1999; Schiffrin et al. 2008; Bartlett et al. 2013; Liu et al. 2016]
<b>Grafen</b> (Grafen, Grafen oksit ve Grafen nano şeritler)	[Han et al. 2013; Huang et al. 2012; Tour et al. 2009; Lim et al.2010; Zhu et al. 2009; Belanger and Ososonon 2017; Shervedani and Sadeghi 2016; Zhao et al. 2014]
<b>Karbon nanotüpler</b>	[Bahr and Tour 2001; Chenevier et al. 2009; Bidan et al. 2008; Tour et al. 2006; Tour and Dyke 2003; Compton et al. 2004; Karousis et al.2010; Kooi et al. 2002]
<b>Pyrolyzed photoresist (PPF)</b>	[McCreery 2004; Anariba et al. 2003, 2006; Liang et al. 2007; Nowak and Downard et al. 2006]
<b>Camsı karbon</b> (Levha GC ve Çubuk GC)	[Delamar et al. 1992; Pinson and Andrieux 2003; Combellas et al. 2005; Yeşildağ and Ekinici 2010; Gautier et al. 2020; Ekinici et al. 2018; Rostami and Khoshroo 2008; Belanger and Baranton 2005; Allongue et al. 1997]
<b>Karbon fiberler</b> (Karbon fiberler, Nano fiberler ve Karbon keçeler)	[Barroso et al. 2007; Huang et al. 2014; Pinson et al. 1997; Hermans et al. 2006; Geneste et al. 2005; Matrab et al. 2008; Coulon et al. 2001, 2002]
<b>Porlu karbonlar</b>	[Li et al. 2005; Liu et al. 2010, 2008; Li and Dai 2005; Wang et al. 2007]
<b>Karbon siyahı</b>	[Belanger and Toupin 2007]
<b>Yarıiletkenler</b> (Hidrojen sonlu silisyum, Porlu silisyum, Silisyum nanoparçacıklar, AsGa, InAs/GaAs kuantum datlar ve Ge nanoteller)	[Haight et al.2009; Hunger et al. 2006; Allara et al. 2003; Henry et al. 1997; Valenti et al. 2010; Flavel et al. 2001,2010; Wang and Buriak 2006; Stewart et al. 2004]
<b>Metaller</b> (Altın, Platin, Palladyum, Gümüş, Bakır, Nikel, Demir, Çelik ve Alüminyum)	[Moloney et al.2020; Vautrin et al. 2017; Deniau et al. 2012; Jousselme et al. 2010; Benedetto et al. 2008; Hapiot et al. 2005; McCreery et al. 2004; Tour et al. 2003; Downard et al. 2007; Gehan et al. 2010; Laforgue et al. 2005; Janin et al. 2009; Berger et al. 2008; Kullapere et al. 2007; Combellas et al. 2005; Adenier et al. 2001; Boukerma et al. 2003]

**Tablo 1.** (devamı)

<b>Oksitler</b> (ITO (indiyum kalay oksit), FTO (Flor katkılı kalay oksit) SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , SiOC ve Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacıklar)	[Bureau and pinson 2008; Sandomierski et al. 2019; Zhao et al. 2010; Rawson et al. 2017; Mesnage et al. 2011; Maldonado et al. 2006; Manganey et al. 2011]
<b>Nitritler</b> (TiN, TaN) ve <b>Karbidler</b> (SiC)	[Bureau and Pinson 2008]
<b>Polimerler</b> (Polianilin, Poliüretan, Polietilen, Polipropilen, Polieterketon ve Teflon)	[Combellas et al. 2003; Jlassi et al. 2016; Chun and Han 2014; Bureau and pinson 2008]

Organik molekül, anorganik molekül veya polimerler ile modifiye edilmiş katı elektrot yüzeylerinin nanopartiküller gibi materyaller ile birleştirilmesi sonucu kompozit malzemeler elde edilebilir. Bir başka ifade ile farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip en az iki materyalin birleştirilmesi sonucu oluşan yeni malzemeler kompozit malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Bu malzemeler, kendilerini oluşturan materyallerden farklı ve daha üstün özellikler göstermektedirler. Kompozit yapı içerisinde bulunan bileşenler ayrı ayrı bulunabildiği gibi birbirleriyle etkileşim halinde de bulunabilirler (Raghatate 2020). Matris tipine bağlı olarak; metal matrisli, seramik matrisli, organik veya polimerik film matrisli v.b. gibi farklı türde kompozit malzemeler mevcuttur (Mahbub 2022). Farklı türler arasında film matrisli kompozit malzemeler, katkılama yapılacak türlerin dahil edileceği matris olarak bilinen bir ana filmden oluşur. Kompozit film elde etmenin amacı, filmlerin geleneksel özelliklerini geliştirmek ve sıradan filmlerde mümkün olmayan bazı istisnai sonuçlara ulaşmaktır. Bu amaç doğrultusunda hazırlanan kompozit film materyalleri fotovoltaik, biyomedikal ve yarı iletken endüstrisi gibi farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Usman 2007). Ayrıca ince filmlerden oluşan nanokompozit yapılar, çok yönlülükleri ve çeşitli uygulamadaki kullanımları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu konu üzerine yapılan çalışmalar, nanoparçacıklarla birleştirilmiş ince film nanokompozit yapıların, güneş pillerinde ve hidrojen üretiminde, manyetik ve dielektrik uygulamalarda, protein ve ilaç dağıtımında, elektrokatalitik uygulamalarda ve elektrokimyasal sensör çalışmalarında kullanılabilirliğini göstermiştir (Mahbub 2022).

Kompozit filmler üretmek için, yüzey modifikasyonu olarak doğrudan karıştırma, üçüncü bileşenlerin katkısı, kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon, kovalent bağlama, Van der Waals bağı vb. gibi bir dizi strateji geliştirilmiştir. Bu teknikler arasında daha önce de belirtildiği gibi diazonyum modifikasyon yöntemi son zamanlarda oldukça popüler olan en iyi yöntemlerden biridir. Diazonyum tuzları ile modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinin, nanoboyutlu malzemeler ile birleştirilmesi neticesinde farklı karakteristik özellik gösteren

kompozit materyaller elde edilebilir. Kompozit materyal bileşeni olarak nanoboyutlu malzemeler üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda önemli bir alan haline gelmiştir.

Bir nano nesneyi, fazlarından en az birinin en az bir boyutta nanometre boyutuna sahip olduğu bir nesne olarak ele alındığında, 1D nanometre boyutlu nesnelere (örneğin, ince filmler), 2D nanometre- boyutlu nesnelere (örneğin, nanoteller ve nanotüpler) veya 3D nanometre boyutundaki nesnelere (örneğin, nanopartiküller ve/veya nanokümelere) olmak üzere üç grupta sınıflandırmak mümkündür (Astruc 2008). Nanonesnelere, gözenekli materyaller (partikül boyutları nanometre aralığında), polikristal materyaller (nanometre boyutunda kristalitlerle) veya nanometre boyutunda metalik kümelere olabilir. Tüm bu nanonesnelere arasında zeolitler mikro ve nano gözenekli alüminosilikat mineraller, metal-organik yapılar, karbon bazlı nanonesnelere, enzimler veya dendrimerik yapılar günümüzde yaygın olarak kullanılanlardan bazılarıdır (Garcia 2014). Bu konuya her geçen gün ilginin artmasının temel nedeni maddelerin hacimsel yapılarından farklı olarak belli bir boyut aralığında sıra dışı özellik ve işlevsellikler sergilemeleridir (Goldstain 1997). Boyutları 100 nm ve altında olan tozlar olarak adlandırılan nanopartiküller, nanoboyutlu malzemelerin dolayısıyla nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadırlar. Bu nanopartiküller diğer ticari malzemelerden genelde farklı ve üstün kabul edilen özellikler göstermektedirler. Sıklıkla bahsedilen nanopartikül özelliklerinin çekiciliğinin nedenleri arasında yüksek yüzey/hacim oranı, elektronik yapılarının boyuta bağımlılığı, kuantum boyut etkileri ve yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ön plana çıkan özelliklerdir (Liveri 2006).

Nanopartikül veya nano temelli materyaller, içerdikleri atomlar ve malzemenin büyük bir kısmı arasında var olan bileşen özelliklerine sahiptir. Birçok mikro temelli yapılandırılmış malzeme, sonuçta ortaya çıkan malzemelerin büyük bir kısmı ile ilgili özelliklere sahip olmasına rağmen, nanomalzemelerin karakteristik özellikleri, atomların ve bulk malzemelerin özelliklerinden ayrı olarak önemli ölçüde uç kısımlarıdır. Bu, bu tür materyalleri oluşturan malzemenin nanometre boyutundan kaynaklanır: (i) yüzey atomlarının büyük kısmı; (ii) yüzeyin yüksek enerjisi; (iii) uzamsal hapsedme; (iv) malzemelerin daha büyük bir kısmında mevcut olmayan daha az eksiklik. Nanomateryaller, küçük boyutlarının bir sonucu olarak muazzam derecede geniş yüzey alanı/hacim oranına sahiptir. Geniş yüzey alanı, daha “yüzeğe” bağımlı özelliklere sahip olmalarını sağlar ve daha da önemlisi, uzunluk ile karşılaştırılabilir olduğunda, nano ölçekli materyallerin yüzey özellikleri tüm materyali etkileyecektir. Dolayısıyla bu, bulk materyallerin karakteristik özelliklerini geliştirecek veya değiştirecektir. Örneğin, metalik nanomateryaller çok aktif katalizör olarak kullanılabilir. Sensör seçiciliği ve

hassasiyeti, nanoteller ve nanopartiküllerden gelen kimyasal sensörler tarafından iyileştirilir (Dan-ıya 2017).

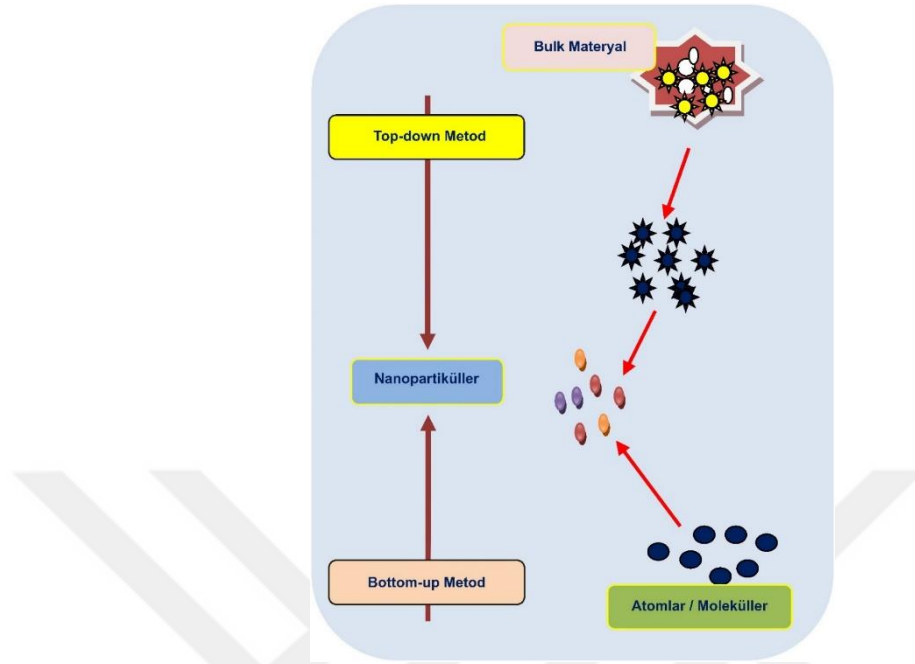
Nanomalzemelerin en ilginç ve en önemli kısmı optiksel özellikleridir. Optiksel özelliklerini içeren nanomateryallerin uygulamalarından bazıları fotokataliz, görüntüleme, biyotıp, optik algılama, lazer uygulamaları, görüntü, fosfor, güneş pilleri ve fotoelektrokimyasal uygulamaları içerir. Nanomateryalin özellikleri boyut, şekil, yüzey özellikleri ve diğer değişkenler optiksel özelliklerini belirler (Zhang 2009).

Nanopartikülün elektriksel özelliği, nanotüplerde ve nanorodlarda elektriksel iletkenliğin temellerini, nanorodların foto iletkenliğini, karbon nanotüpleri ve nano temelli kompozitlerin elektriksel iletkenliğini açıklar. İletkenlik aşamalarını göstermede yardımcı olabilecek büyüleyici bir teknik, nano ölçekli telin mekanik inceltilmesi ve uygulanan voltajda sabit bir elektrik akımının ölçülmesidir. Önemli olan, telin genişliğini azaltarak, elektriksel iletkenliği destekleyen elektron dalgası biçimlerinin sayısı, iyi tanımlanmış nicel adımlarla giderek daha az ortaya çıkıyor olmasıdır.

Gözenekliliğin etkisi, tane büyüklüğünün etkisi, polimer kompozitler, nanokompozit polimerler, karbon nanotüplerin kompozitleri dahil olmak üzere tüm metalik ve seramik malzemeleri tartışan nanopartikül özelliklerinin yönü, nanopartikülün mekanik özelliği olarak adlandırılır. Nanopartiküller, mikropartiküllere ve bulk malzemelere göre farklı mekanik özellikler göstererek, mekanik mukavemette birçok cihazın yüzey modifikasyonu için daha etkili seçenekler sunar veya nanopartikül üretim kalitesini artırır. 100 nm'den daha düşük bir aralıkta yüksek yoğunluklu ve tane boyutuna sahip makroskopik malzemeler üretmek zordur, bu, nanomateryallerin mekanik özelliklerinin tartışılmasının bir dereceye kadar oldukça temel ilginin neden olduğunu haklı çıkarır.

Nanopartikül sentezi bu yapıların sergiledikleri özellikler sebebiyle yüksek aktiviteli katalizörler, optik uygulamalar için özel teknolojik malzemeler ile birlikte süper iletkenler, aşınmaya karşı katkılar, yüzey aktif maddeler, ilaç taşıyıcılar ve özel teşhis aletleri gibi birçok teknolojik ve farmakolojik ürünlerin hazırlanmasının yolunu açmıştır. Bunların yanı sıra, malzemelerin nanoboyut seviyesinde kontrolü nanotaşıyıcılar, sensörler, nanomakinalar ve yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri gibi kendine özgü işlevselliğe sahip minyatürleştirilmiş aygıtların gerçekleştirilmesine izin vermektedir (Liveri 2006). Açıkça görülmektedir ki, nanoyapılı malzemelerin ve cihazların tasarlanmasını, üretimini ve işlevsel olarak kullanımını kapsayan nanoteknoloji alanındaki yeni gelişmeler için vazgeçilemez ilk adım nanopartiküllerin üretimidir.

Nanopartiküllerin üretimi için kullanılan sentez yöntemleri genel olarak; yukarıdan aşağıya “Top Down” ve aşağıdan yukarıya “Bottom Up” olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir (Şekil 10).



**Şekil 10.** Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar (Jamkhande 2019).

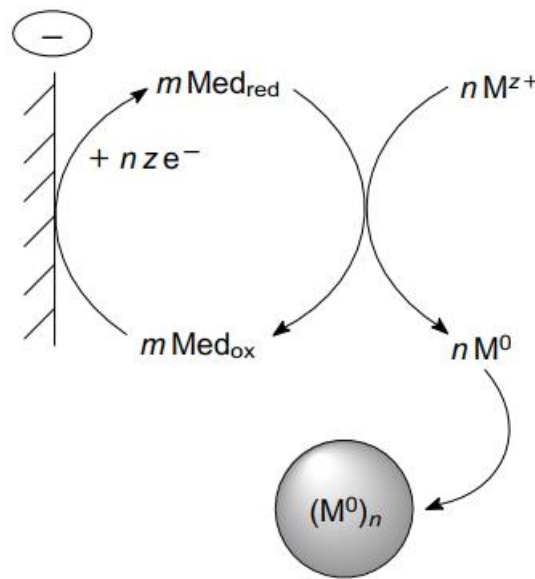
Yukarıdan aşağı yaklaşımı daha büyük yığınsal malzemelere belirli aletler kullanılarak dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi neticesinde malzemenin fiziksel olarak nano boyutlu ayrılması temeline dayanır ve birçok endüstriyel işlemde kullanılır. Bu yöntemlere verilebilecek en yaygın örnekler; mekanik öğütme ve aşındırma olabilir. Aşağıdan yukarı yaklaşımı, alttan nanoyapılı malzemelerin, yani atomların, moleküllerin veya kümelerin yapı taşları olarak oluşturulmasında rol oynar (Faramarzi and Sadighi 2013). Bulk malzeme parçasının kesilmesi, öğütülmesi, aşındırılması metal nanopartiküllerin üretimi için yukarıdan aşağıya yaklaşımlardan bazılarıdır. Dikkat çekici bir şekilde, yukarıdan aşağıya yaklaşımı, oldukça karmaşık yapıların sentezi için tercih edilen yöntemdir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımının ana dezavantajı ise, ortaya çıkan metal nanopartiküllerin özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilen yüzey yapısının kusurlu olmasıdır (Yan 2006). Bu sorunu çözmek için iyi bir strateji aşağıdan yukarıya yaklaşımıdır. Aşağıdan-yukarı yaklaşımı, özellikle metal nanopartiküllerin partikül boyutunu, şeklini ve fonksiyonelliğini kontrol etme kabiliyetine sahip homojen ve stabil metal nanopartikül süspansiyonları üreterek, çeşitli uygulamalar için uygun hale getiren kapaklama ajanları ile özellikle yukarıdan aşağıya yaklaşımının dezavantajlarından kaçınmak için kullanılmıştır (Gulrajani 2008). Aşağıdan yukarı yaklaşımları arasında gaz yoğunlaştırma, kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprey piroliz yöntemleri gibi birçok teknik yer almaktadır.

Faraday'ın 1800'lerde koloidal altın nanopartiküller hakkında araştırmalarına başlaması ile metal nanopartiküllerin üstün özellikleri fizik ve kimya alanında birçok araştırmaya konu olmuştur (Kelly *et al.* 2003). Metal nanotaneçiklerin özellikleri hacimsel yapının özelliklerine benzemeyip sahip oldukları yeni özellikler sayesinde günümüzde metal nanopartiküller elektronik, malzeme bilimi, nanotıp gibi yeni teknolojilerde geniş kullanım alanına sahip olmakla beraber bilim adamlarının yoğun ilgisini çekmektedir (Bar *et al.* 2009).

Metal nanotaneçiklerin bazı kullanım alanları; bilgisayar teknolojisi, hafıza kartları, hidrojen üretimi ve bataryalar, televizyon teknolojisi, elektronik cihazlar, mobil iletişim sistemleri, kimyasal kaplamalar, alaşımlar, akıllı malzemeler, sensörler, dedektörler, lazerler, filtre sistemleri, yapıştırıcılar, parlatici maddeler, boyalar şeklinde sıralanabilir.

Metallik nanoyapıların çözelti ortamında sentezi için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları elektrokimyasal sentez, ters misel/mikroemülsiyon metot, kimyasal indirgenme hidrotermal sentez v.b. teknikleridir (Rane *et al.* 2018; Jamkhande 2019) Bu çalışmaların genelinde elde edilen nanopartiküllerin belirli bir büyüklüğe ve morfolojiye sahip olmaları amaçlanmıştır.

Elektrokimyasal sentez, elektrokimyasal bir çözelti içerisinde bulunan metal iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi ve katotta bulunan elektrot yüzey üzerine biriktirilmesi ile metal nanopartiküllerin sentezlendiği metottur (Şekil 11). Elektrokimyasal yöntemin avantajı; elde edilen nanopartikülün istenilen boyutta ve yüksek saflıkta olmasıdır (Rodrigues ve Blanco 2000). Bu metot Reetz ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş olup, elementel haldeki metalin, okside olmasını ve çözeltiliye geçen metal iyonlarının katotta indirgenmesini içermektedir (Reetz 1994).

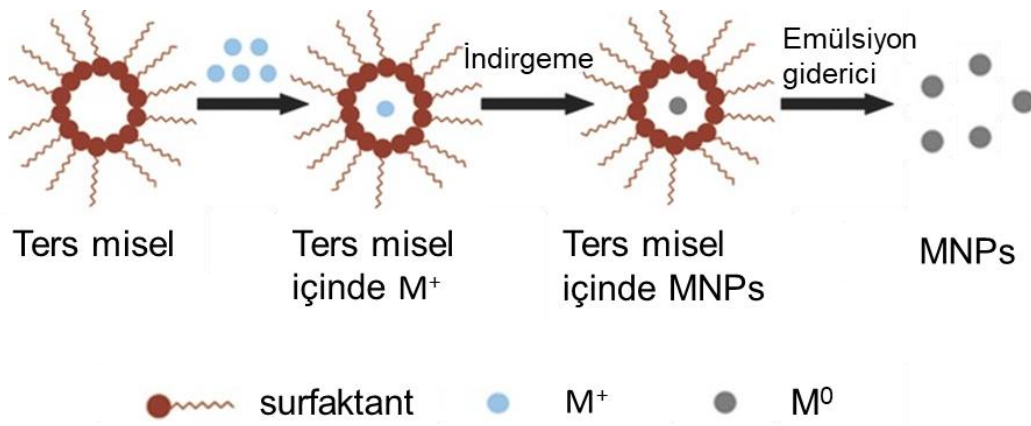


**Şekil 11.** Bulk bir çözelti içindeki metal iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile metal nanoparçacıkların  $(M^0)_n$  oluşum şeması (Yanilkin *et al.* 2018).

Reetz'in ilk denemesinde Pd nano metali,  $0,1 \text{ mA/cm}^2$  akım ve  $1,0 \text{ V}$  potansiyeline karşılık  $0,1 \text{ M}$  tetraoktilamonyumbromür içeren asetonitril/THF (4:1) karışımında elde edilmiştir. Bu çözeltide tetraoktilamonyum tuzu Pd partiküllerinin yığın oluşumunu engellemiş ve monodispers  $4-8 \text{ nm}$  boyutuna sahip partiküllerin oluşumu sağlanmıştır. Temelde bir kaplama prosesi olan bu metot, korozyona dayanıklılık, dekoratif uygulama ve fiziksel özelliklerin yüzeyde değiştirilmesi amacı ile uygulanır. Çok düşük kaplama hızları ve kalınlığın kontrol edilebilmesinin yanında kompleks kimyasallarla kaplama yapılabilir. En fazla kullanıldığı alan ise yarı iletken üretimidir.

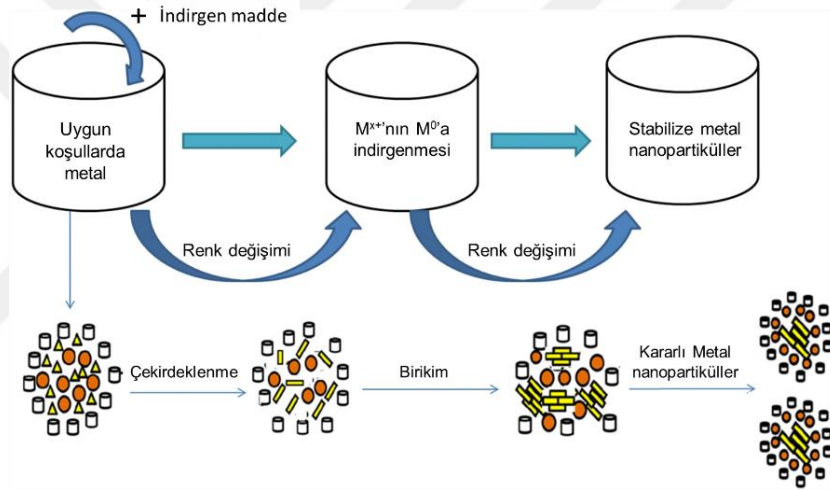
Ters misel/mikroemülsiyon ile metal nanopartikül sentez yönteminde; özel ekipmanlara, yüksek sıcaklık ve basınca gerek duyulmamakla birlikte proste hem tek tepkime hem de birden fazla tepkime kolaylıkla yürütülebilir. Bir mikroemülsiyon, su/yağ ara yüzeyinde yüzey aktif madde molekülleri tarafından stabilize edilmiş su ve yağ gibi iki karışmaz sıvının termodinamik olarak kararlı, şeffaf, izotropik bir dağılımıdır (Erol and Boccaccini 2011).

Metal nanopartiküllerin mikroemülsiyon işlemi altında sentezi basit iki aşamada gerçekleştirilir. İlk olarak, biri metal öncülü ve diğeri indirgeyici etken madde içeren iki ayrı mikrodamlacık gereklidir. Daha sonra, iki su/yağ mikroemülsiyonu karıştırıldığında mikrodamlacıkların sürekli bir çarpışması, birleşmesi ve kırılması meydana gelir. Bu olgu, reaktantların çekirdeklenmesine ve mikroemülsiyonlar içinde bir çökelti şeklinde büyüyen daha hızlı karışmasına yol açar. Son olarak, elde edilen nanoparçacıkları filtreleme, santrifüjleme veya bir manyetik alandan yararlanma yoluyla ekstrakte etmek için bir emülsiyon giderici madde eklenir (Şekil 12). Ters misel boyutunun belirlenmesi, su ile yüzey aktif maddenin molar konsantrasyon oranına bağlıdır. Bu oran  $15$ 'in altında ise ters misel, üstünde ise mikroemülsiyon sistem olarak tarif edilen sistemler oluşur. Mikroemülsiyon ile hazırlanan nanopartiküllerin boyutları kolayca kontrol edilir ve sonuç nanopartiküller boyut olarak homojen olma eğilimindedir (Kiyasatfar *et al.* 2017).



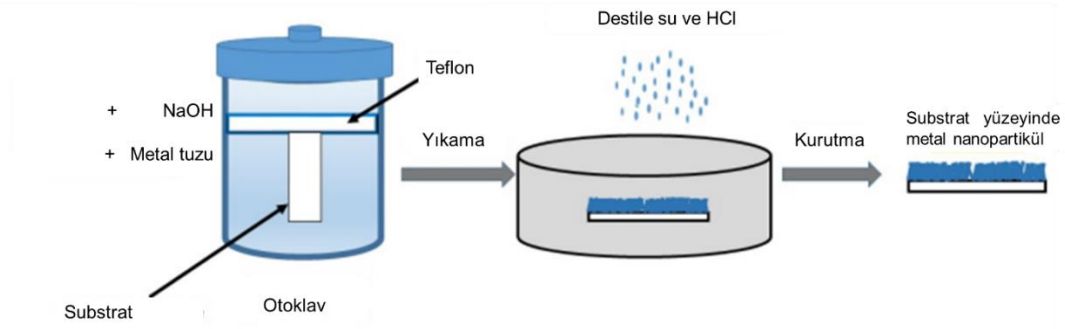
Şekil 12. Mikroemülsiyon yaklaşımı ile metal nanopartiküllerin oluşumunun şematik gösterimi.

Kimyasal yöntemler, nanopartiküllerin sentez alanında nispeten sıklıkla kullanılan, düşük maliyetli deney ve basit sentez yolu kullanarak çeşitli şekillerde nanopartiküllerin oluşumunu sağlayan indirgeme yöntemidir. Kimyasal indirgeme yönteminde iyonik tuz, farklı indirgeyici kullanılarak yüzey aktif madde varlığında uygun bir ortamda indirgenir (Şekil 13) (Guzman 2009). Sodyum borohidrit gibi indirgeyici madde, metal nanopartikülleri hazırlamak için sulu çözeltilerde kullanılır. Oluşan metal nanopartiküller, trisodyum sitrat (TSC) veya sodyumlaürilsülfat (SLS) kullanılarak kaplanır. Bazen stabilize edici ajan, indirgeyici madde ile birlikte kullanılır. Dispersiyondaki metal nanopartiküllerin stabilitesi, absorbans analizi ile gözlemlenir (Chattopadhyay and Patel 2014). Bu yöntem metal nanopartiküllerin hazırlanması için kullanılan en basit yöntem olmasına rağmen toksisite gibi indirgeyici ajanlarla ilişkili çeşitli sınırlamalar, zayıf indirgeme yeteneği, yüksek maliyetler ve safsızlıklar gibi dezavantajlara sahiptir (Zhang 2010).



**Şekil 13.** Kimyasal indirgeme yöntemi ile metal nanopartikül sentezinin şematik gösterimi.

Hidrotermal yöntem, metal tuzunun sulu çözelti buharları ile yüksek basınç ve sıcaklıkta reaksiyona girerek kristalleştirilmesi temeline dayanır. Kristal oluşumu, otoklav adı verilen çelik bir basınçlı kaptan oluşan bir malzeme içerisinde gerçekleştirilir (Şekil 14). Bu yöntemde kation polimerik hidroksit formunda çökelir ve daha sonra bu hidroksitler susuz kalır ve metal oksit kristal yapısının oluşumunu hızlandırır. Oluşan ikinci metal katyonu, metal tuzu çözeltisine baz eklendiğinde kompleks hidroksit oluşumunu önleyerek partikül oluşum sürecini kontrol etmek için faydalıdır.



**Şekil 14.** Hidrotermal yöntemle substrat üzerinde nanopartikül üretim süreci.

Hidrotermal yöntemin, istenilen boyut ve şekilde nanoparçacık hazırlanabilmesi, iyi kristalize toz oluşturulabilmesi ve yüksek kristallığe sahip nanokristal üretilebilmesi gibi avantajları varken süreçleri kontrol etmekteki zorluklar, güvenilirlik ve tekrarlanabilirliğin sınırlı olması gibi dezavantajlara da sahiptir (Tavakoli 2007).

Diğer taraftan metal nanopartiküller (Au, Pt ve Pd gibi) eşsiz elektriksel, optiksel, manyetiksel, termal ve katalitik nitelikleri nedeniyle, elektrik, optik, manyetik malzeme ve anti-kanser uygulamalarında ilgi odağı haline gelmişlerdir. Son yıllarda Au, Pt ve Pd nanopartiküller küçük boyutları, düşük toksisitelere sahip olmaları, hücresel alımları, biyofonksiyonel aktif gruplarla fonksiyonlandırılabilmeleri ve kolay hazırlanabilmeleri gibi avantajları nedeniyle birçok alanda sıklıkla kullanılmaktadırlar (Kumar *et al.* 2013; Parween *et al.* 2013; Yang *et al.* 2014).

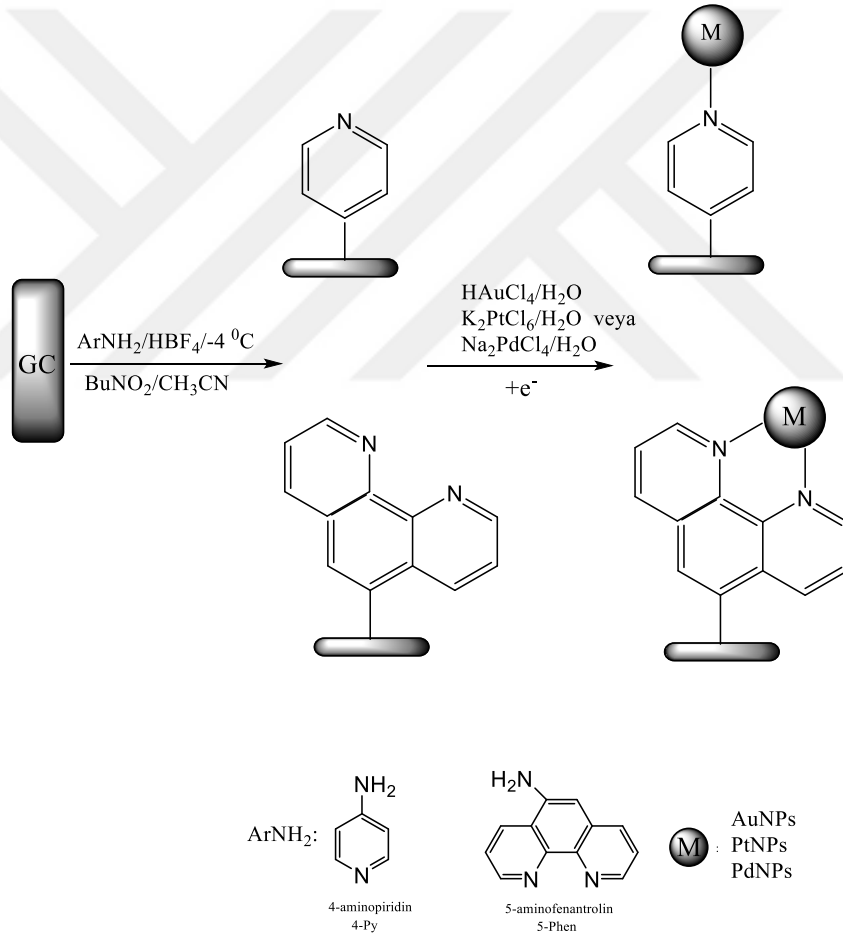
Au, Pt ve Pd nanopartiküllerin mümkün olduğu kadar; biyoyumluluk, toksin olmayan parçalanma ürünleri, kolay ve maliyet etkili (düşük maliyetli) hazırlanabilme, optimum boyut (10-100 nm), kontrollü ve tümöre spesifik ilaç özelliklerinin birçoğuna sahip olmaları dikkate alındığında, bu nanopartiküller malzeme bilimi ve antikanser ilaç uygulamaları gibi birçok uygulama için bir platform olarak kullanılabilirler (Zhang *et al.* 2011; Zhao *et al.* 2015).

Bu tez kapsamında, biz de NB ve HH'ın hassas ve eş zamanlı belirlenmesi için karbon destekli metal nanopartiküllere dayanan yeni tip kompozit elektrot materyallerini geliştirmeyi amaçladık. Bu amaç doğrultusunda, kompozit filmler iki adımdan oluşan bir prosedür kullanılarak hazırlandı (Şekil 15).

- Birinci aşamada, GC elektrot yüzeyleri, 4-aminopiridin ve 5-aminofenantrolin molekülleri kullanılarak diazonyum modifikasyon metodu ile in-situ olarak fonksiyonelize edildi ve böylece elektrot yüzeyleri üzerinde piridin ve fenantrolin halkalarından oluşan metal koordinasyonu için kararlı ligand merkezleri oluşturuldu.
- Sonraki aşamada ise fonksiyonelize elektrotlar Au, Pt ve Pd metal iyonları içeren çözeltilere daldırıldı ve elektrot yüzeyleri üzerine adsorplanmış olan metal

iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi destekleyici tuz çözeltisinde gerçekleştirildi. Böylece, metal nanopartikül-karbon kompozit modifiye elektrotlar hazırlandı.

Sonuç kompozit filmlerin elektrokimyasal ve morfolojik özellikleri X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışınları kırınım spektroskopisi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektrokimyasal teknikler ile karakterize edildi. Daha sonra modifiye elektrotlar üzerinde NB ve HH'ın bireysel ve eş zamanlı tayini dönüşümlü voltametri ve diferensiyel puls voltametri (DPV) teknikleri ile araştırıldı. Karbon filmlerinin büyük yüzey alanı ile altın, platin ve palladyum nanopartiküllerinin elektrokatalitik aktivitesi ile sonuç modifiye elektrotların düşük tayin sınırı ve geniş konsantrasyon aralığında NB ve HH'ın bireysel ve eş zamanlı tayini için yüksek selektivite ve sensitivite gösterdiği belirlendi.



**Şekil 15.** GC elektrot yüzeylerinin heteroaromatik halkalarla modifiye edilmesi ve metal nanopartiküllerinin oluşumu.

Literatürde piridin ve fenantrolin gibi azot atomu içeren heteroaromatik moleküllerin platin ve altın gibi katı elektrot yüzeyleri üzerinde fiziksel adsorpsiyonuna dair birkaç çalışma gerçekleştirilmiştir (Stewart *et al.* 2004; Lu *et al.* 2007; Laws *et al.* 2010). Ancak söz konusu bu moleküller ile yüzeylerin kovalent modifikasyonunu içeren sadece bir kaç çalışma hariç

(Yeşildağ ve Ekinci 2010; Belanger *et al.* 2012, 2014) rastlamak mümkün değildir. Dahası piridin ve fenantrolinin katı elektrot yüzeylerine direkt kovalent modifikasyonundan sonra metal nanopartikül (Au, Pt veya Pd) filmlerinin oluşumu ile ilgili de herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ayrıca bu tez kapsamında diazonyum modifikasyon yöntemi kullanılarak elde ettiğimiz yeni tip kompozit materyaller kullanılarak NB ve HH tayini ilk olacaktır.



## KURAMSAL TEMELLER

Diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu, uygulanan elektrota eşsiz özellikler kazandırması ve bunun sonucu olarak teknolojik uygulamalarda geniş potansiyeli sebebiyle son yıllarda hızlı gelişen bir alan olması ile birlikte bu konu üzerine yapılan çalışmalar artarak devam etmiştir. Bu çalışmaların temelini ve büyük bir çoğunluğunu “Aromatik diazonyum tuzlarının indirgenmesi ile yüzeylerin kovalent modifikasyonu” oluşturmaktadır. Diğer taraftan, “heteroaril diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile yüzeylerin kovalent modifikasyonu” ile ilgili oldukça az sayıda çalışma bulunmaktadır.

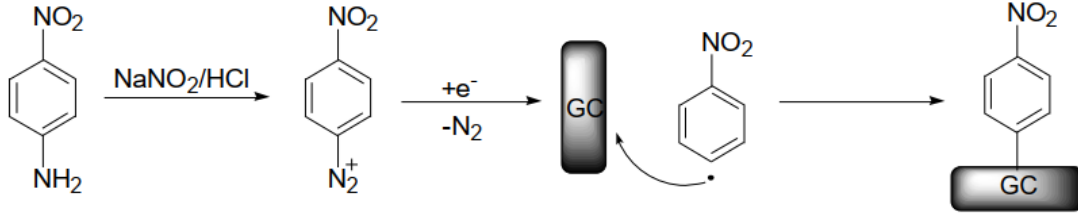
Tez kapsamında yapılan çalışmada, GC elektrot yüzeyleri diazonyum modifikasyon tekniği kullanılarak piridin ve fenantrolin molekülleri ile fonksiyonelize edilmiştir. Piridin tip moleküller ile fonksiyonelize edilmiş karbon elektrotlar üzerinde metal nanopartiküller oluşturulmuş ve sonuç elektrotlar nitrobenzen ve hidrazin hidratın eş zamanlı elektrokimyasal tayini için kullanılmıştır. Dolayısıyla tez çalışması ile ilgili kuramsal temeller;

- i.* Diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile GC yüzeylerinin kovalent modifikasyonu
- ii.* Aril diazonyum tuzları ile modifiye edilmiş elektrotlar üzerinde metal nanopartiküllerin (AuNP, PtNP, PdNP) sentezi
- iii.* Modifiye GC elektrotlar üzerinde oluşturulmuş metal nanopartiküller ile hazırlanan kompozit yapıların elektrokatalitik özelliklerinin incelenmesi

şeklinde üç madde halinde incelenecektir.

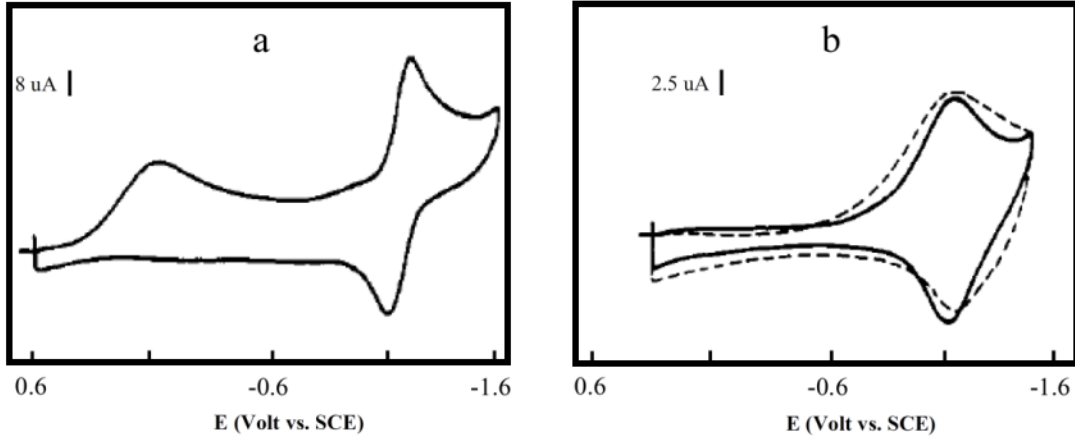
- i.* **Diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile GC yüzeylerin kovalent modifikasyonu;**

İlk olarak Pinson ve çalışma arkadaşları tarafından camsı karbon elektrot yüzeylerinin diazonyum tuzlarının elektrokimyasal redüksiyonuyla kovalent modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. 1992 yılında yapılan bu ilk çalışmada öncelikle aromatik amino bileşikleri kimyasal reaksiyon ile diazonyum tuzuna dönüştürülmüştür. Daha sonra diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesiyle oluşan oldukça reaktif aril radikallerinin kovalent bağlar yoluyla elektrot yüzeylerine bağlanması sonucu modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 16) (Delamar et al. 1992).



**Şekil 16.** GC elektrot yüzeyine 4-nitrofenildiazonyum tuzunun kovalent bağlanması.

Diazonyum tuzları üzerine yapılan çalışmada, 4-nitrofenil diazonyum tetrafloroborat tuzunun elektrokimyasal redüksiyonu, camsı karbon (GC) elektrot yüzeyinde 0,10 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ) içeren asetonitril çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak incelenmiştir (Şekil 17). Başlangıç potansiyel değeri 0.6 V ile geri dönüş potansiyel değeri -1.6 V aralığında katodik yönde tarama yapılmış ve -0.04 V potansiyelde dönüşümsüz, -1.2 V potansiyelde ise dönüşümlü birer pik görülmüştür. (Şekil 17.a). Birinci dönüşümsüz pikin diazonyum tuzlarının indirgenmesine karşılık geldiği, ikinci dönüşümlü pikin ise benzen halkasına bağlı nitro grubunun tipik redoks davranışından kaynaklandığı rapor edilmiştir. Hazırlanan modifiye camsı karbon elektrotun etanol ve benzonitril gibi çözücülerde ultrasonik banyoda temizlenmesinin ardından, filmin diazonyum tuzu içermeyen 0,10 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  içeren asetonitril çözeltisinde voltamogram alınmıştır. Voltamogram incelendiğinde yalnızca nitro grubuna ait dönüşümlü piklerin varlığı gözlenmiştir (Şekil 17.b).



**Şekil 17.** Diazonyum tuzu içeren (a) ve GC yüzeyi modifiye edildikten sonra (—) ve 6 ay bekleme sonrası (----) diazonyum tuzu içermeyen 0,10 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$  çözeltisi içerisinde (b) GC elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

Bunun yanında modifiye GC elektrot için, 6 ay boyunca atmosfer koşulları altında bekletilip tekrardan voltamogram alındığında, piklerde herhangi bir değişiklik olmaması nitrofenil grubunun camsı karbon yüzeyine adsorpsiyonundan ziyade, oldukça kararlı ve kuvvetli kovalent bağ oluşumuyla bağlandığını kanıtlamıştır.

GC yüzeyine 4-nitrofenil modifiye edilmiş elektrotun yapısal karakterizasyonu XPS tekniğinden faydalanılarak araştırılmıştır. Başlangıçta, boş GC elektrot yüzeyine 4-nitrofenil diazonyum tuzu içeren çözelti damlatılmış ve bu elektrot için XPS ölçümü alınmıştır. XPS sonuçları incelendiğinde, 402 ve 406 eV'da N1s bölgesinde sırasıyla diazonyum ve nitro grubu azot atomlarına karşılık gelen XPS pikleri gözlemlenmiştir. Diazonyum çözeltisinde elektroliz işleminin ardından modifiye GC elektrotların tekrardan XPS analizi yapılmıştır. Bu analiz sonrası 402 eV'da diazonyum tuzuna karşılık gelen pikin gözden kaybolduğu ve azot atomlarına karşılık gelen 406 eV'daki pik şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Bu XPS sonuçları, 4-nitrofenilin GC yüzeyine bağlandığını işaret etmektedir. Toz karbon, karbon fiber, ve yüksek bir şekilde yönelmiş pirolitik grafit (HOPG) elektrotlar için de benzer sonuçlar ortaya çıkmıştır (Delamar *et al.* 1992).

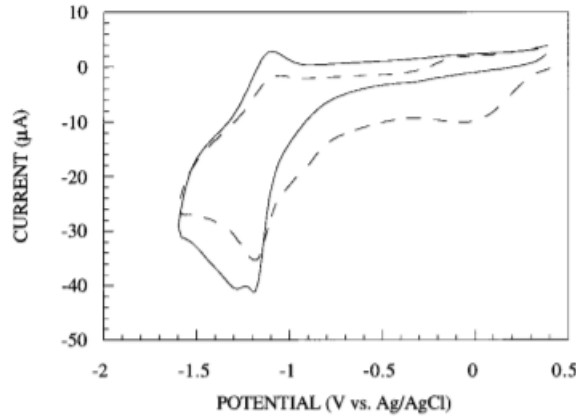
Bu çalışma ile birlikte başlayan diazonyum modifikasyon metodu ile ilgili çalışmalar daha çok karbon yüzeyleri üzerine, benzen ve benzen türevlerinin indirgenmesi şeklinde oldukça sınırlı kalmış olup bu konuya olan ilginin artması sebebiyle bilimsel yayınların sayısı gün geçtikçe artmakta ve çalışılan alan daha da genişlemektedir (Deleamar *et al.* 1997; Baranton and Belanger 2005).

Belanger ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, camı karbon elektrot yüzeyi üzerinde diazonyum modifikasyon yöntemi ile 4-karboksifenil ve 4-nitrofenil filmler oluşturulmuş ve bu filmlere ait bloke edici davranışı araştırılmıştır. 4-karboksifenil ve 4-nitrofenil filmlerinin elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve XPS tekniklerinden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında, modifiye elektrotların  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $Ru(NH_3)_6^{3+}$ , hidrokinon ve ferrosen olmak üzere dört farklı elektroaktif prob içeren çözeltilerde elektrokimyasal yanıtları kaydedilmiştir (Saby *et al.* 1997).

Yapılan çalışmada, 4-nitrofenil diazonyum tuzu için 0,1 M  $Bu_4NBF_4/CH_3CN$  çözeltisinde, GC elektrotun voltamogramı alınmıştır. İlk taramada, -0,05 V potansiyelde 4-nitrofenil diazonyum tuzunun redüksiyonuna atfedilen büyük bir pikin varlığı belirlenmiştir. İkinci taramada pikin azaldığı, altıncı taramada ise pikin tamamen kaybolduğu belirtilmiştir. Buradan 4-nitrofenil grubunun GC elektrot yüzeyine kovalent bağ ile bağlanarak kaplandığı sonucuna varılmıştır (Şekil 18).

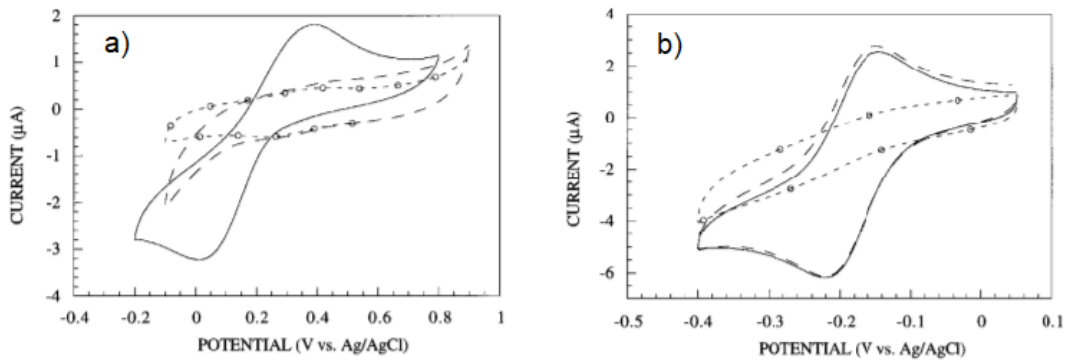
4-karboksifenil diazonyumtetrafloroborat için de benzer bir davranış gösterdiği, ancak  $-COOH$ ,  $-NO_2$ 'a göre daha zayıf elektron çeken bir grup olduğu için, indirgenme piki daha negatif bir potansiyelde (0.16 V) gözlemlendiği ifade edilmiştir. Elektrokimyasal empedans ölçümleri sonucunda, 4-nitrofenilin 0,1 M  $Bu_4NBF_4/CH_3CN$  çözeltisindeki voltamogramın

integrasyonundan elektrot yüzeyine kaplanma değeri  $\Gamma=18 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, karbon yüzeylerinde tek tabakanın oluştuğunu gösteren önceki çalışmalarla oldukça uyumludur.



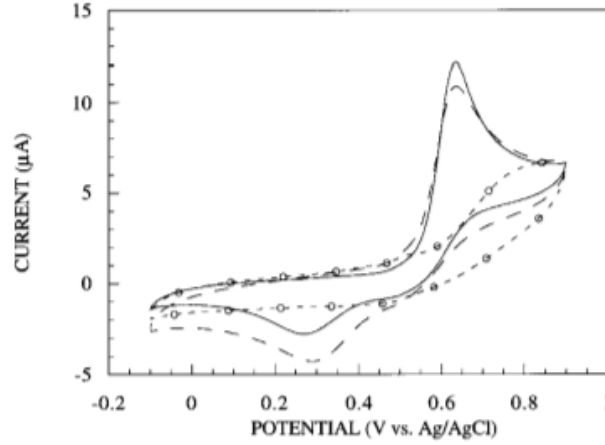
**Şekil 18.** 0,1 M TEABF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN çözeltisi içerisinde 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında 1 mM (4-nitrofenil) diazonyum tetrafloroborat kaplanmış camı karbon elektrotta alınmış dönüşümlü voltamogramlar: ilk tarama (- -); altıncı tarama (—).

Camsı karbon elektrotların 4-nitrofenil ve 4-karboksifenil ile modifiye edilmeden önce ve sonra, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> ve Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> varlığında elektrokimyasal cevapları incelenmiştir (Şekil 19). GC yüzeyi 4-nitrofenil ya da 4-karboksifenil ile modifiye edildiğinde, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>'ün redoks davranışının bütünüyle bloke edildiği belirlenmiştir (Şekil 19.a). Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> redoks çifti için ise, 4-karboksifenil gruplarıyla modifiye edilmiş GC elektrot ile boş GC elektrotta kaydedilen voltamogramların aynı olduğu ve Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup>'in 4-karboksifenil gruplarından etkilenmeyerek GC elektrot ile serbestçe e<sup>-</sup> aktarımını gerçekleştirdiği gözlenmiştir. Ancak Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> redoks çifti için 4-nitrofenil grupları ile modifiye edilmiş GC elektrotta alınan voltamogramda, Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup>'nin e<sup>-</sup> aktarımının tamamen engellendiği tespit edilmiştir (Şekil 19.b).



**Şekil 19.** (a) 1 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> ve (b) 1 mM Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> içeren 0,1 M KCl/fosfat tamponu (pH 7) çözeltisinde boş (—), 4-karboksifenil (- -) ve 4-nitrofenil (-o-) modifiye edilmiş GC elektrot için kaydedilmiş CV cevapları.

Çalışmanın devamında organik hidrokinonun elektrokimyasal davranışını incelemek için alınan voltamogramda ise 4-karboksifenil grubundan az etkilendiği, 4-nitrofenil grubundan ise önemli ölçüde etkilendiği tespit edilmiştir (Şekil 20). Ferrosen ve  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  varlığında 4-karboksifenil ile modifiye edilmiş GC elektrot için susuz ortamda süstitüe fenil gruplarının elektrokimyasal davranışları incelendiğinde,  $e^-$  aktarımının bütünüyle engellenerek redoks prob türlerinin oksidasyon ve redüksiyonuna ait piklerin tamamen kaybolduğu rapor edilmiştir.



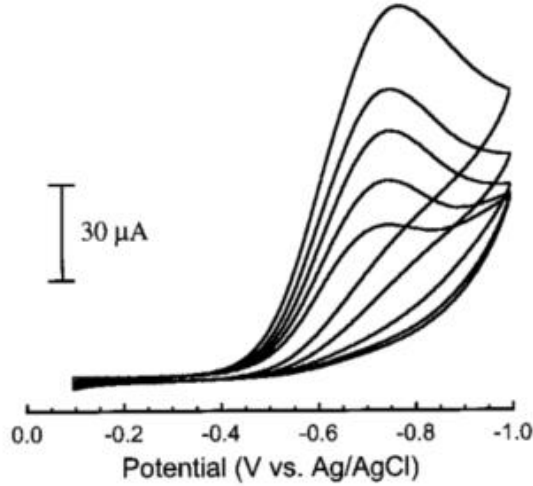
**Şekil 20.** 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisinde 1,0 mM hidrokinon varlığında boş (—) 4-karboksifenil (--) ve 4-nitrofenil modifiye edilmiş (-o-) GC elektrotta alınan voltamogramlar.

Diazonyum modifikasyon metodu için söylenebilecek en önemli dezavantaj, oluşturulan oldukça reaktif aril radikallerin, elektrot yüzeyine öncesinde bağlanmış aril gruplarıyla etkileşime girmesi ve bu etkileşim sonucunda birden fazla tabakalı polimerik filmlerin oluşmasıdır (Kariuki and McDermott 1999; Barriere and Downard 2008). Bunun yanında, uygulanan potansiyel, voltametrik çevrimlerin sayısı ve diazonyum tuzunun konsantrasyonu gibi bir dizi deneysel parametrelerden birkaçının değiştirilmesiyle, teorik tek tabakaya çok yakın bir kaplamanın gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir. (Anariba *et al.* 2006; Yeşildağ ve Ekinci 2010).

Diazonyum modifikasyon yöntemi kullanılarak birden fazla tabakalı filmlerin oluşumu ilk olarak Kariuki ve McDermott tarafından yayınlanmıştır. Çoklu tabaka oluşumu üzerine gerçekleştirilen bu ilk çalışmada dietilanilin çekirdeklenme ve gelişim mekanizması atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir. AFM analizinin sonuçlarından, 0,8 nm olan dietilanilin uzunluğu ile kıyaslandığında, 2,0-2,5 nm kalınlığa sahip çok katmanlı filmlerin oluştuğu tespit edilmiştir (Kariuki and McDermott 2001).

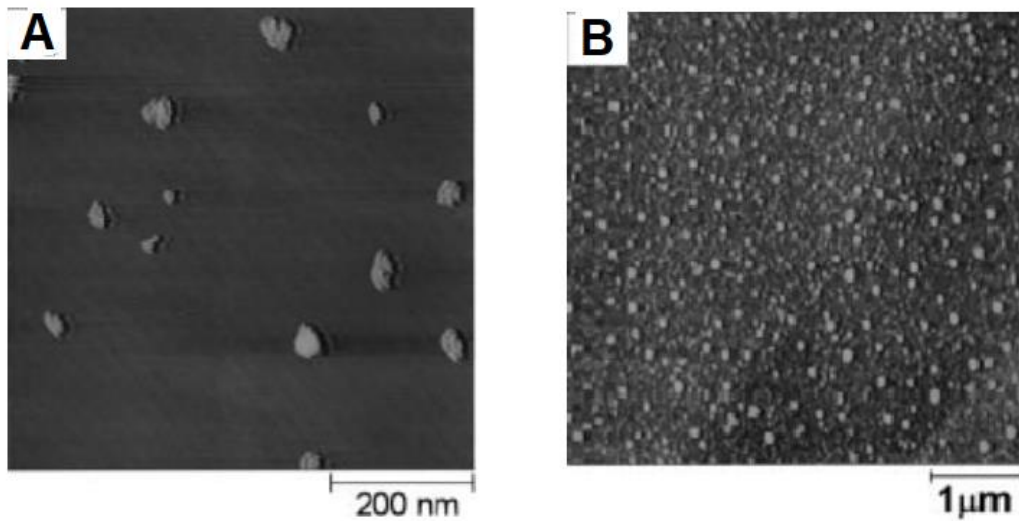
0,5 mM diazo-N,N-dietilanilin içeren 0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$  çözeltisi için grafit elektrotta  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında voltamogramı kaydedilmiştir. Voltamogram

incelendiğinde, yaklaşık -0,76 V potansiyelde diazonyum tuzlarının indirgenmesi sonucu oluşan pik gözlenmiştir ve tarama sayısının artması ile elektrot yüzeyi kaplandığından pik şiddetinin kademeli bir şekilde azaldığı, fakat tamamıyla gözden kaybolmadığı ifade edilmiştir (Şekil 21).



**Şekil 21.** 0,5 mM diazo-N,N-dietilenanilin içeren 0,1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN çözeltisi içerisinde grafit elektrotta 100 mV s<sup>-1</sup>'de kaydedilen dönüşümlü voltamogram.

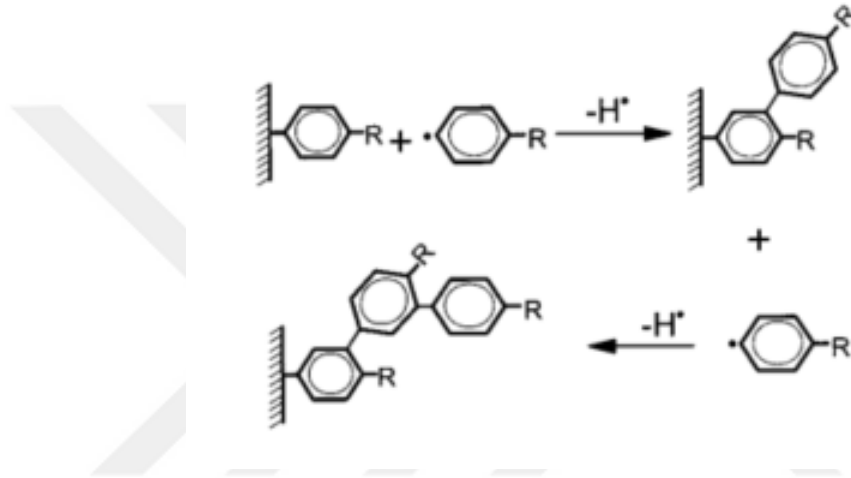
Dietilenanilin aril filminin grafit elektrotta çekirdeklenme ve gelişme mekanizmasının taramalı prob mikroskobu (SPM) tekniğiyle analiz edildiğinde, çoğunlukla bazal düzlemde başlayan çekirdeklenmenin, iki ve üç boyutlu düzlemde de geliştiği, çekirdek gelişiminin yüksekliğinin 0,7 nm ile 2,5 nm arasında değişiklik gösterdiği ve tarama sayısı ile DEA'nin aril filminin oluşumunun kontrol edilebileceği sonucuna varılmıştır (Şekil 22.A).



**Şekil 22.** Grafit elektrot yüzeyinde A) 0,5 mM DDEA çözeltisinde 2 dönüşümlü tarama sonrası kaydedilen STM görüntüsü, B) 5,0 mM DDEA içeren çözeltide 1 dönüşümlü tarama sonrası kaydedilen SFM görüntüsü.

Tek bir DEA molekülünün uzunluğu ( $\sim 0,8$  nm) ile karşılaştırıldığında, gözlenen yükseklikler, yapıların birçoğunun muhtemelen birden fazla DEA molekülünden oluştuğu sonucuna varılmıştır. Daha yüksek DDEA konsatrasyonunda 1 dönüşümlü tarama ile tamamen kaplanan elektrot yüzeyinin SFM görüntüsünde yüksekliği 5 ile 15 nm arasında değişen, homojen olarak dağılmış 3 boyutlu yapıların varlığı STM görüntüsünü destekler nitelikte aril filmlerin yapısında çok katmanlı oluşumun meydana geldiğini göstermiştir (Şekil 22.B).

DEA'nin aril filminin üç boyutlu gelişiminin sebebi, çözeltide elektrokimyasal olarak oluşan serbest radikallerin elektrot yüzeyine bağlı tabaka ile polimerizasyon tipi etkileşimine dayandırılmıştır (Şekil 23) (Kariuki and McDermott 1999).

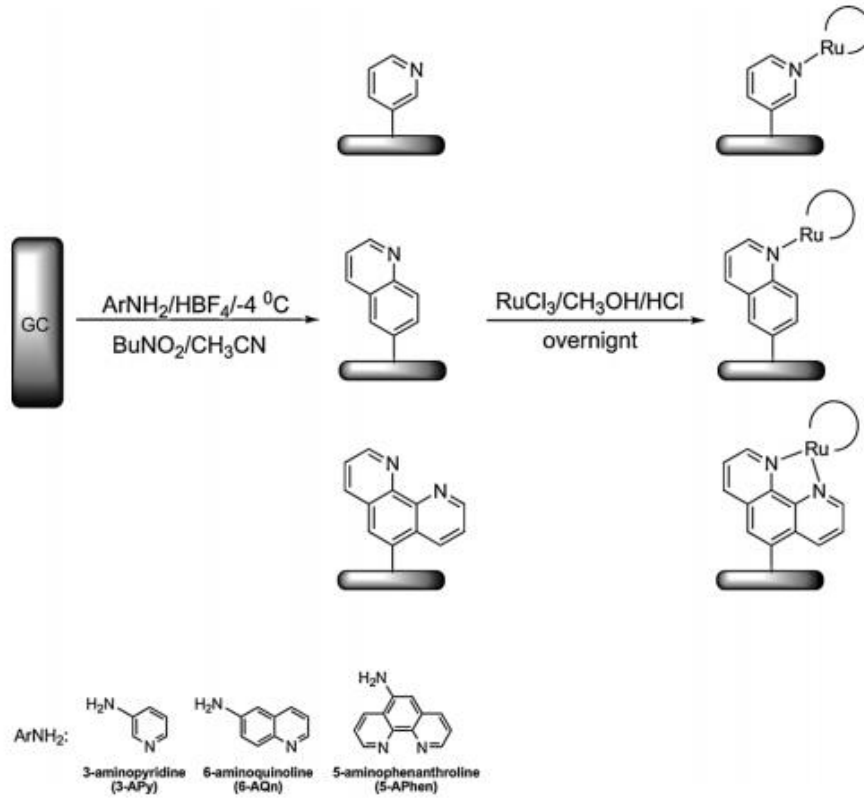


**Şekil 23.** Çözelti içerisinde bulunan serbest radikallerin substrata bağlı aril gruplar ile reaksiyonunun şeması.

Diazonyum modifikasyon yöntemi kullanılarak piridin tipi heteroaromatik moleküllerin elektrot yüzeylerine direkt kovalent modifikasyonu ve organometalik film oluşumunu içeren ilk çalışma Yeşildağ ve Ekinci tarafından 2010 yılında rapor edilmiştir. Bu çalışmada diazonyum modifikasyon metodu kullanılarak; piridin, kinolin ve fenantrolin gibi heteroaromatik halkalar ve onların Ru merkez atomlu organometalik kompleksleri ile camı karbon elektrot yüzeylerinin modifikasyonu gerçekleştirmiştir. Yüzeyler üzerindeki piridin tipi heteroaromatik ligand ve organometalik filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile yapılmıştır. Ligand modifiye GC elektrotların bariyer özellikleri  $K_3Fe(CN)_6$  ve  $Ru(NH_3)_6Cl_3$  gibi redoks türlerinin varlığında dönüşümlü voltametri ile çalışılmıştır (Yeşildağ and Ekinci 2010).

Çalışmanın ilk bölümünde 3-aminopiridin (3-APy), 6-aminokinolin (6-AQn) ve 5-aminofenantrolin (5-APhen) heteroaromatik moleküllerinin diazonyum katyonları in-situ ortamda GC elektrot yüzeylerine başarılı bir şekilde modifiye edilmiştir. İkinci bölümünde ise

GC elektrot yüzeylerine bağlanan piridin tipi heteroaromatik ligand filmler üzerinde rutenyum kompleksleri oluşturulmuştur (Şekil 24).

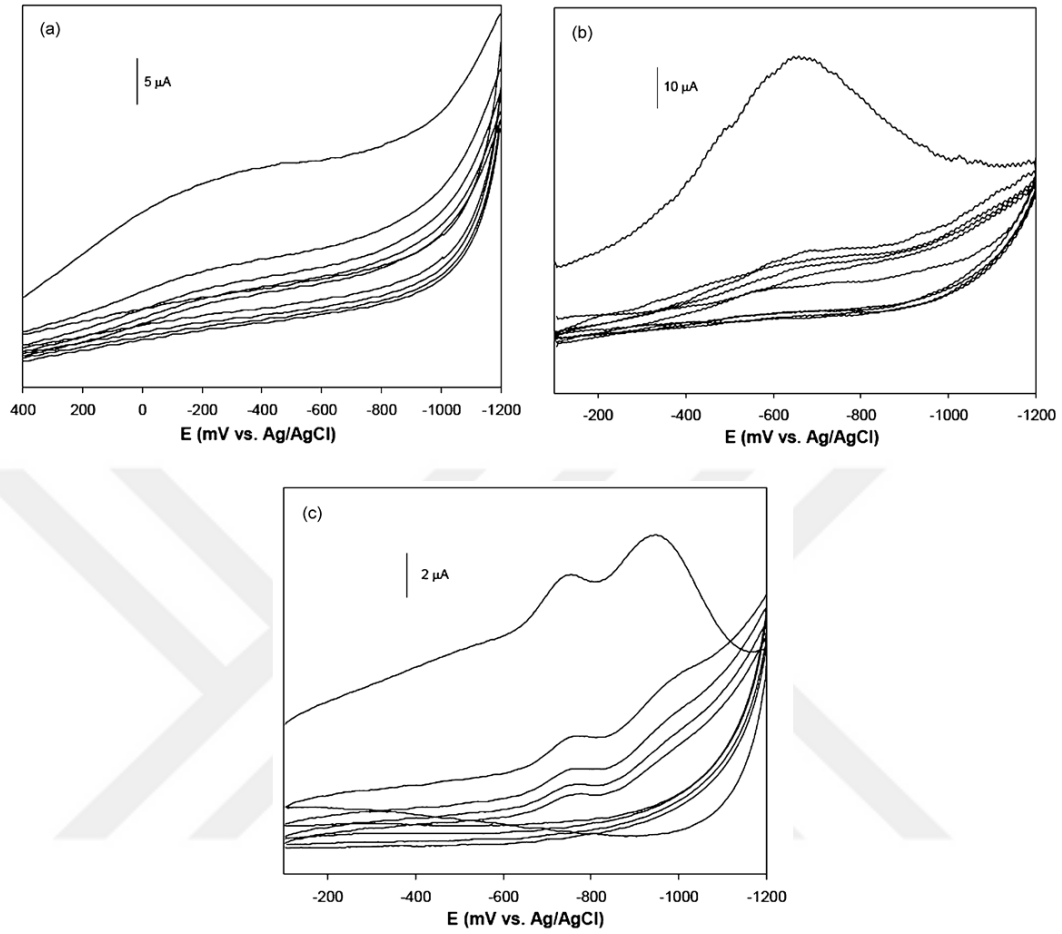


**Şekil 24.** Ru merkez atomlu organometalik kompleksleri ile camı karbon elektrot yüzeylerin modifikasyonu.

Heteroaromatik amin bileşikler içeren asetonitril çözeltisinde in-situ olarak oluşturulan diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 25'te gösterilmektedir. İlk tarama boyunca, in-situ oluşturulan 3-APy ve 6-AQn diazonyum tuzlarını içeren çözeltilerin tipik voltamogramları (sırasıyla Şekil 25.a ve 25.b) takip eden taramalarda gözden kaybolma eğiliminde olan tek bir dönüşümsüz redüksiyon dalgası sergilediği belirtilmiştir. Genellikle aril diazonyum tuzları ile gözlenen bu akım-potansiyel eğrileri, elektron transferinin bir sonucu olarak in-situ oluşan diazonyum türevlerinden azotun kaybı ile radikallerin oluşumuna atfedilmiştir. Böylece 3-APy ve 6-AQn'nin oldukça reaktif radikallerinin kovalent bir şekilde aromatik karakter sergileyen karbon yüzeyine bağlandığı ve diazonyum tuzlarının daha ileri elektrokimyasal redüksiyonunu inhibe eden bir organik tabaka oluşturdukları ifade edilmiştir.

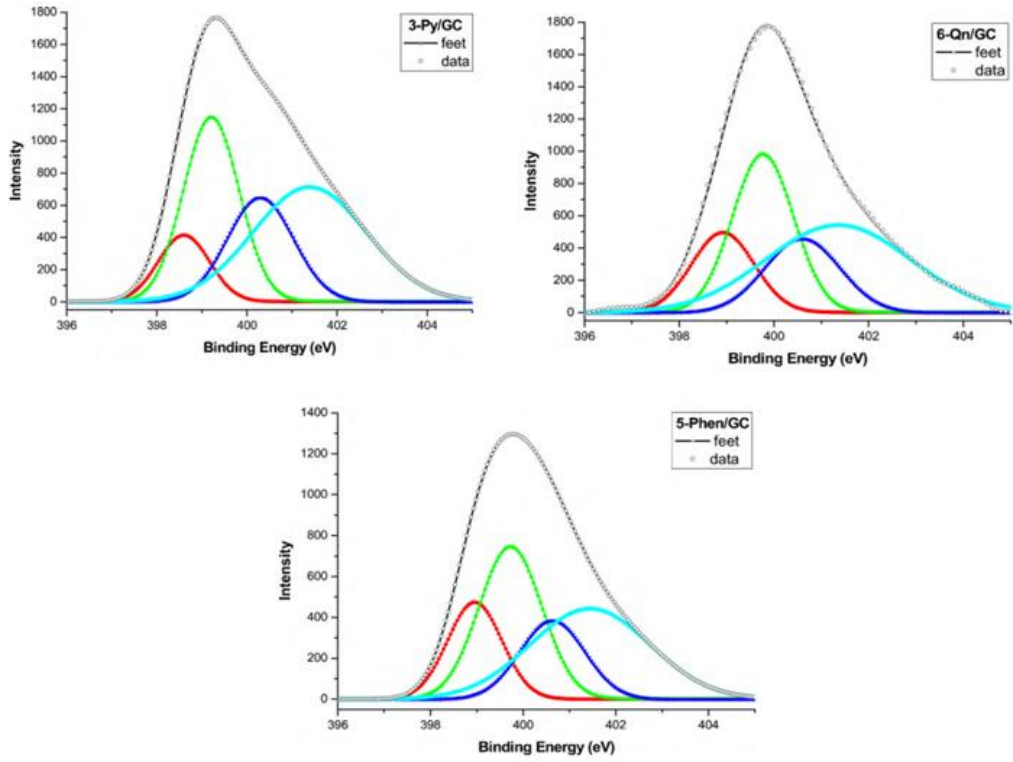
Diğer taraftan, 5-APhen molekülü yüzey kaplama reaktifi olarak kullanıldığında, diğer amin bileşiklerinkinden önemli ölçüde farklı bir dönüşümlü voltamogram elde edilmiştir (Şekil 25.c). Bu durumda, dönüşümlü voltamogram takip eden taramalarda kademeli olarak azalan pik akımları ile iki dönüşümsüz redüksiyon dalgası göstermiştir. Diazonyum tuzlarının

elektroredüksiyonu sırasında katodik pikin iki ayrı pike ayrılması literatürde daha önceki çalışmalarda da gözlemlendiği ve bu iki dalgaının orijininin elektrotun farklı kristalografik merkezlerinde türlerin art arda redüksiyonuna atfedildiği bildirilmiştir.



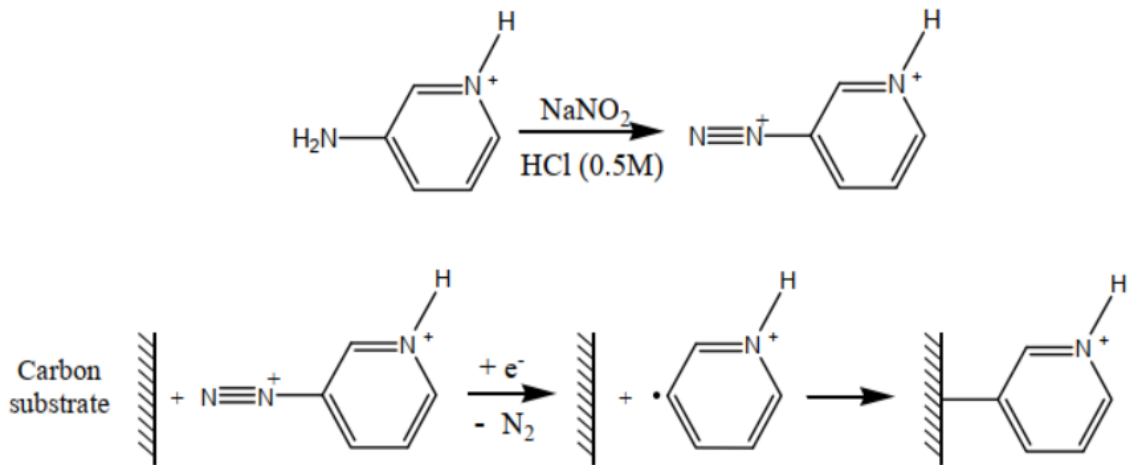
**Şekil 25.** (a) 3-APy, (b) 6-AQn ve (c) 5-APhen içeren asidik çözeltilere BuNO<sub>2</sub> ilave edildikten sonra -4 °C’de, 0,2 V s<sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

Heteroaromatik moleküller ile modifiye edilmiş GC elektrotlarının N1s bölge spektrumlarının detaylı analizinde tipik olarak dört bileşen içerdiği, bunlardan yaklaşık 399,7 eV’daki ana bileşenin çeşitli metal yüzeyler üzerindeki piridin ve diğer benzer moleküllerin filmleri için rapor edilen değerlerle uyumlu olan nötral piridin benzeri nitrojene atfedildiği belirtilmiştir (Bonello *et al.* 2002; Silien *et al.* 2009). Daha yüksek bağlanma enerjisinde (yaklaşık 401,4 eV’de) gözlemlenen sinyalin ise halkalardaki azot atomlarının serbest elektron çiftleri nedeniyle Lewis bazı olarak davranan bu aromatik moleküller için in-situ şartlar altında protonlanmış azot atomları olduğu düşünülmüştür. Ayrıca yaklaşık 398,9 eV’da daha düşük bağlanma enerjisinde gözlenen pikin amino ve amonyum gibi indirgenmiş nitrojen türlerinden, yaklaşık 400,6 eV’daki pikin ise filmlerde oluşan azo köprülerinin oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 26).



**Şekil 26.** Heteroaromatik moleküller ile modifiye edilmiş GC elektrotlarının N1s bölge spektrumları.

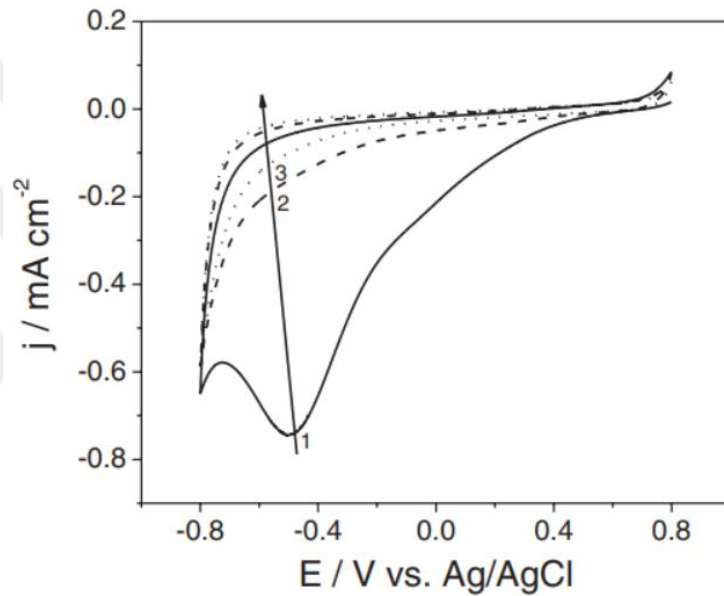
Diazonyum modifikasyon yöntemi kullanılarak heteroaromatik moleküllerin doğrudan kovalent modifikasyonu ve yüzeyde organometalik filmlerin oluşumu ile ilgili literatürde ilk olan bu çalışmanın ardından Belanger ve grubu, diazonyum modifikasyon yöntemini kullanarak piridin tipi heteroaromatik moleküllerin direkt kovalent modifikasyonu ile ilgili yapmış oldukları çalışmalarını 2011 ve 2012 yıllarında literatüre katmışlardır. Bu iki çalışmada 3-Apy molekülü ile in-situ koşullarda diazonyum modifikasyon yöntemini kullanarak GC elektrot yüzeylerini kovalent bir şekilde modifiye etmişlerdir. (Şekil 27).



**Şekil 27.** 3-aminopiridin molekülünün diazonyum tuzuna dönüşmesi ve elektrokimyasal indirgenme ile GC yüzeyine modifikasyonu.

Daha sonra 3-aminopiridin konsantrasyonunun etkisi ve diazonyum katyonlarının indirgenmesi için kullanılan zaman ve potansiyel gibi koşulların etkisi, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile araştırılmıştır. GC elektrot yüzeylerindeki piridin varlığı ise XPS ölçümleri ile açıklanmıştır (Agullo *et al.* 2011, 2012).

İn-sitü şartlar altında 3-aminopiridin ve 0.5 M HCl içeren NaNO<sub>2</sub> çözeltisinde camsı karbon elektrotta 0.8 ile -0.8 V aralığında dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir. İlk taramada, yaklaşık -0,45 V'da tipik diazonyum tuzu indirgenme voltamogramlarına benzeyen geri dönüşümsüz bir pik görülmüştür. Sonraki taramalarda ise bu pikin şiddetinin azaldığı ve kaybolduğu belirtilmiştir. Bu durumun GC elektrot yüzeyinin organik film ile kaplanarak bloke edildiğini gösterdiğini belirtmiştir (Şekil 28).

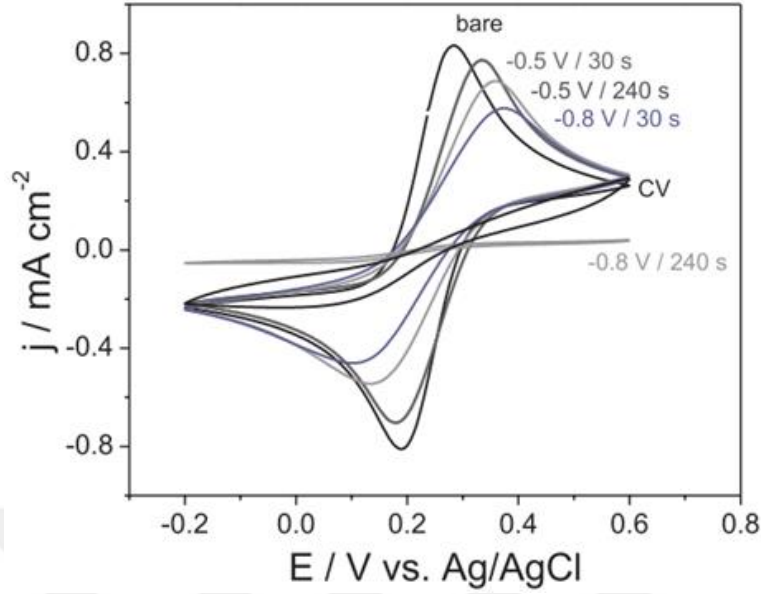


**Şekil 28.** 0,5 M HCl içerisinde 1 dk reaksiyon sonrası kaydedilen 3-aminopiridin indirgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar.

Çalışmanın devamında elektrokimyasal indirgenme koşullarının elektrot yüzeyine elektrokimyasal kaplama verimliliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Şekil 28'de gözlenen katodik pik potansiyeline yakın 0,5 V ve 300 mV daha negatif potansiyel (0,8 V)'de 30 ve 240 s olmak üzere iki farklı sürede depozisyon yapılarak GC elektrot yüzeylerinin piridin ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifiye elektrotların blokaj özelliklerini değerlendirmek amacıyla Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> redoks sisteminin varlığında elektrokimyasal tepkilerine ait dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir.

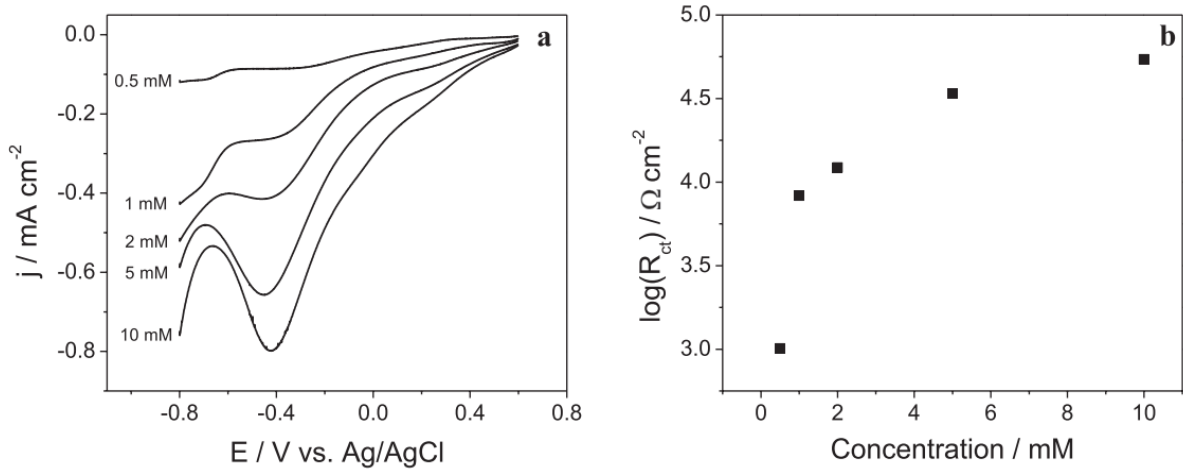
Voltamogramlar incelendiğinde depozisyon süresi ve indirgenme potansiyelinin artması durumunda piridin daha yüksek bloke etme özelliği göstererek Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> ün redoks davranışına ait piklerin nerdeyse ortadan kalktığı, böylece GC yüzeyinin tamamen piridin ile

kaplandığı belirtilmiştir (Şekil 29). Bu sonuçlar ile kaplama süresi ve potansiyel değiştirilerek elektrot yüzeyindeki filmin kontrolünü sağlamanın mümkün olabileceği ifade edilmiştir.



**Şekil 29.** -0,5 V ve -0,8 V potansiyelde 30 ve 240 saniye süresince potansiyostatik depozit edilmiş 3-aminopiridin modifiye elektrotların 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

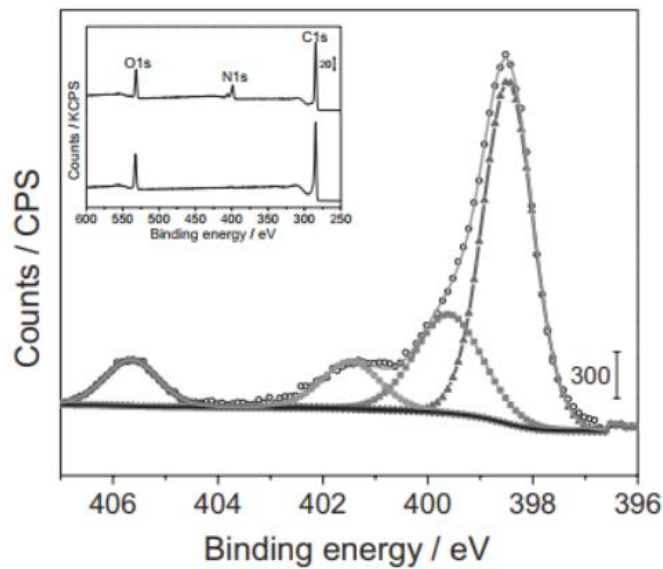
3-aminopiridin, 2 eşit sayıda  $\text{NaNO}_2$  ile 0,5-10 mM aralığında farklı konsantrasyonlarda 0,5 M HCl içerisinde reaksiyonundan 1 dakika sonra indirgenmesine ait voltamogramlar kaydedilmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde amin konsantrasyonunun artırılması durumunda daha fazla diazonyum katyonu içermesi nedeniyle -0,45 V’da görülen diazonyum tuzunun indirgenmesine ait pik akım yoğunluğunun arttığı görülmüştür (Şekil 30.a).



**Şekil 30.** a) 0,5 M HCl içerisinde 3-aminopiridin + 2 eşdeğer sayıda  $\text{NaNO}_2$  farklı konsantrasyonlarda (0,5-10 mM) indirgenmesine ait voltamogramlar; b) 3-aminopiridin ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotların 5,0mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  çözeltisinde alınan EIS ölçümlerinin  $R_{CT}$  grafiği.

Ayrıca modifiye elektrotlar için  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  varlığında alınan EIS ölçümlerinde hesaplanan  $R_{CT}$  değerlerinin 3-aminopiridin konsantrasyonunun artması ile GC yüzeyindeki filmin bloke edici etkisinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 30.b). Bu durum elektrot yüzeyinde film oluşumunun 3-aminopiridin konsantrasyonu ile önemli ölçüde ilişkili olmasıyla açıklanmıştır (Agullo *et al.* 2012).

3-aminopiridin ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotunun XPS tekniğinden faydalanılarak yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 31’de N1s çekirdek seviyesi spektrumuna ek olarak boş camı karbon ve modifiye camı karbon elektrotları için geniş alan XPS spektrumu da gösterilmiştir. Boş camı karbon ve modifiye camı karbon yüzeylerinin XPS spektrumlarında 280 ve 525 eV civarında sırasıyla karakteristik C1s ve O1s piklerinin varlığı belirlenmiştir. Elektrokimyasal kaplama sonrası, camı karbon yüzeylerinin XPS spektrumları incelendiğinde ise C1s ile O1s piklerinin yanı sıra 400 eV civarında N1s piki gözlenmiştir.

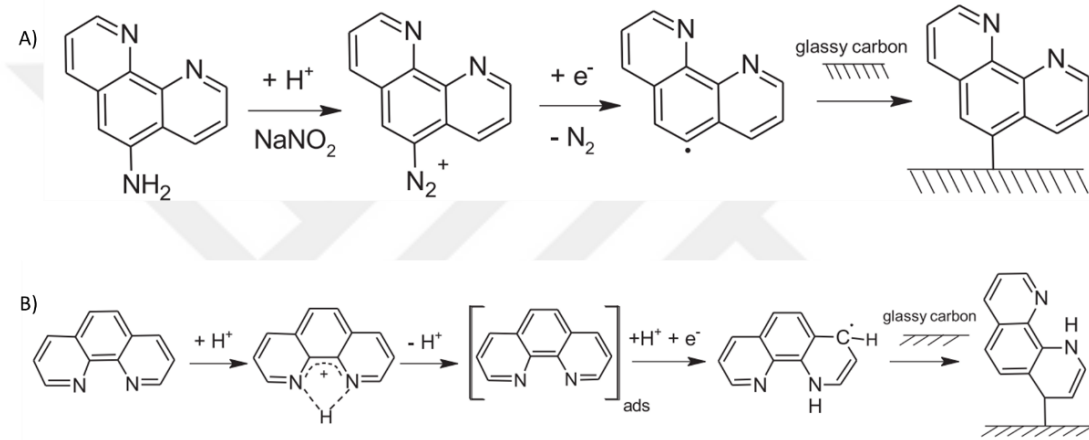


**Şekil 31.** 5 mM 3-aminopiridin ve 10 mM  $\text{NaNO}_2/0.5 \text{ M HCl}$ 'in 1 dakika reaksiyonu sonucunda modifiye edilmiş GC elektrotun N1s çekirdek seviyesi spektrumu. Boş ve piridin ile modifiye edilmiş GC elektrodun genel XPS spektrumu.

N1s pikinin detaylı analizi sonucu dört farklı komponentin varlığı belirlenmiştir. Yaklaşık 398,5 eV bağlanma enerjisinde gözlemlenen ana komponent, piridinin yapısında bulunan azot atomun ile ilişkilendirilmiştir. Daha yüksek bağlanma enerjisindeki pik (401,5 eV) protonlanmış azot atomlarına atfedilmiştir. N1s bölgesinde 399,6 eV bağlanma enerjisinde gözlenen pikin elektrot modifikasyonunda oluşan filmlerdeki azo köprülerine karşılık geldiği, en yüksek bağlanma enerjisinde gözlenen pikin ise (405,6 eV) kaynağının bilinmediği belirtilmiştir (Şekil 31). Bu pikin piridin fonksiyonel gruplarının oksidasyonundan

kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Bunun yanında XPS sonuçlarından piridin filmlerinin yüzeye kaplanma değerinin yaklaşık  $6,7 \times 10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  olduğu hesaplanmıştır.

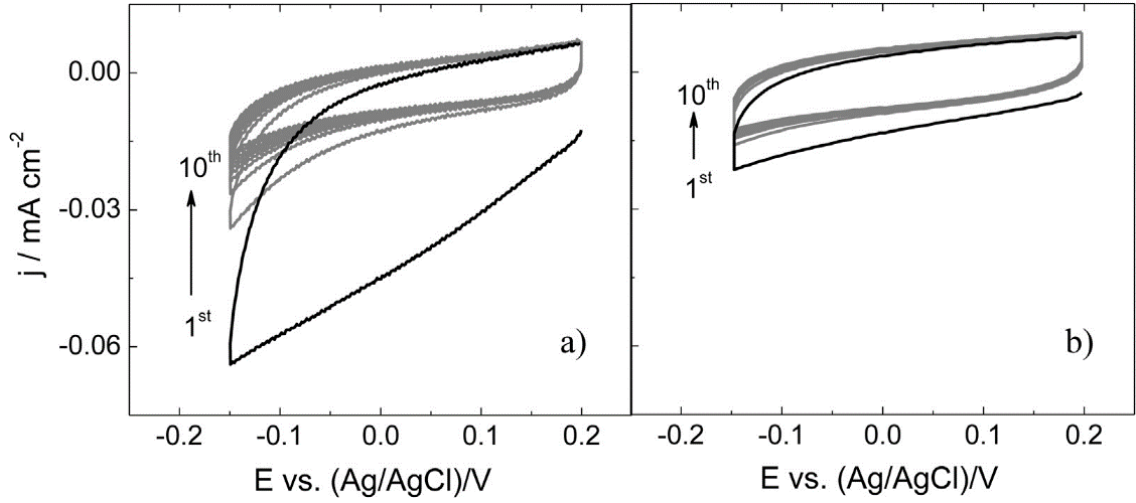
Belanger ve grubu bu çalışmalarının devamı niteliğindeki 2015 yılında yapmış oldukları çalışmada, GC elektrot yüzeylerinin in-situ oluşturulan 5-diazo-1,10-fenantrolin ve 1,10-fenantrolin türevlerinin elektrokimyasal indirgenmesi yoluyla gerçekleştirilen kovalent modifikasyonu ele almışlardır (Şekil 32). Öncelikle camsı karbon elektrotun modifiye edilmesi, bir redoks prob çözeltisinde bariyer etkisinin varlığı ile doğrulanmıştır. Ardından PPF elektrot yüzeyinde oluşturulan filmlerin kalınlığı ile yüzey morfolojisi atomik kuvvet mikroskobu tekniğinden yararlanılarak incelenmiştir. Daha sonra 1,10-fenantrolin türevlerinin elektrot yüzeylerine hangi bölgeden bağlanacağı tespit edilmiştir (Shul *et al.* 2015).



**Şekil 32.** A) İn-situ ortamda oluşturulan 5-diazo-1,10-fenantrolin katyonunun, B) 1,10-fenantrolinin elektrokimyasal indirgenmesi ile camsı karbon elektrotların modifikasyonunun şematik gösterimi.

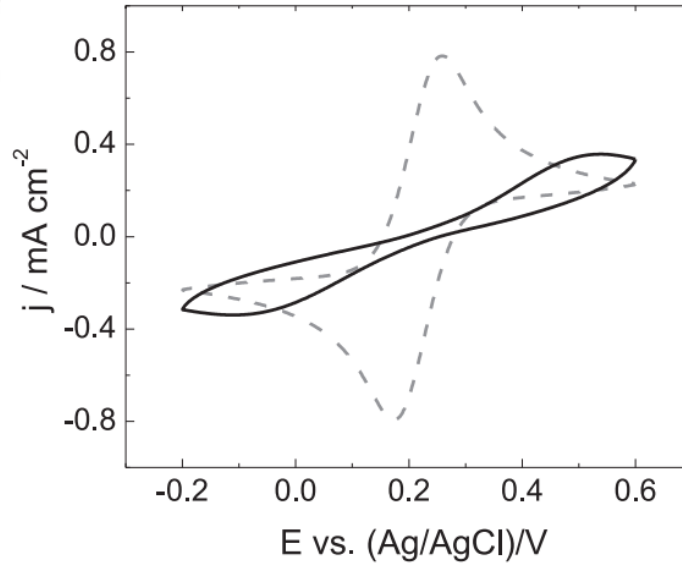
Karbon elektrotların modifikasyonu için 1 mM 5-amino-1,10-fenantrolin ve 2 mM NaNO<sub>2</sub> içeren sulu 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde, NaNO<sub>2</sub> eklendikten 1 dk sonra her iki karbon elektrodu (GC ve PPF) çözeltiye daldırılmış ve oluşan diazoniyum katyonları dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak modifiye edilmiştir. 1,10-fenantrolin ve onun türevleri ile yapılan modifikasyon deneylerinde, 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde çözülün 1 mM fenantrolin ve türevlerinin indirgenmesiyle elektrotlar yüzeyinde filmler oluşturulmuştur. İn-situ oluşturulan 1,10-fenantrolin diazoniyum katyonlarının elektrokimyasal indirgenmesine ait voltamogram Şekil 33. a)'da gösterilmektedir.

İlk taramada diazoniyum katyonlarının indirgenmesine ait tipik pik dalgası görülmemesine rağmen, sonraki taramalarda indirgenme akımının 0,2 ile - 0,15 V arasında azaldığı ifade edilmiştir. Bu durum, oluşan organik tabakanın diazoniyum katyonlarının daha fazla indirgenmesini engelleyerek sonraki taramalarda sinyalin azalmasına neden olmasıyla açıklanmıştır. Mevcut çalışmanın seçilen potansiyel penceresinde, hem 5-amino-1,10-fenantrolin hem de 1,10-fenantrolin moleküllerinin elektroaktif olmadığı belirtilmiştir (Şekil 33.b).



**Şekil 33.** 5-amino-1,10-fenantrolin (1 mM) içeren sulu 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında camısı karbon elektrot için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar; a) 2 mM NaNO<sub>2</sub> varlığında ve b) NaNO<sub>2</sub> eklenmeden. 1. tarama (siyah düz çizgiler) ve 2. den 10. taramaya kadar (gri düz çizgiler) alınan voltamogramlar.

Diazonyum iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesiyle fenantrolin modifiye edilmiş camısı karbon elektrotun bariyer etkisi, redoks problemleri olarak Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> içeren bir çözeltide araştırılmıştır. Şekil 34, redoks prob çözeltisindeki boş ve 1,10-fenantrolin modifiye camısı karbon elektrotun dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir.

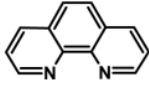
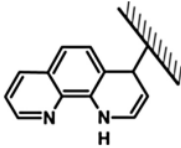
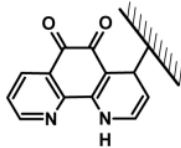
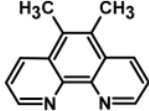
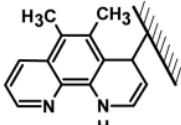
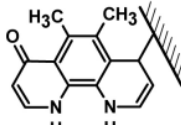
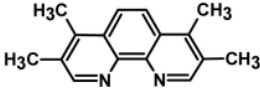
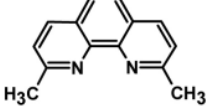
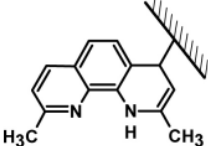
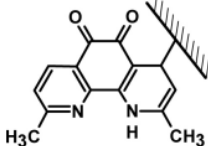
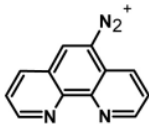
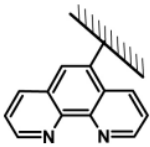
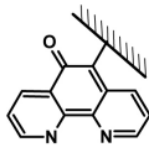


**Şekil 34.** 5 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>/0,1 M KCl (pH 7) çözeltisi içerisinde daldırılmış boş (gri kesikli çizgi) ve 1,10-fenantrolin kaplı (siyah düz çizgi) camısı karbon elektrot için 20 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

Boş elektrot, 0,2 V'luk bir görünür redoks potansiyeli ve tersinir redoks tepkisi sergilerken, modifiye elektrotun, redoks sinyalini önemli ölçüde bastırdığı görülmüştür. Kaplanmış tabaka tarafından elektron transferinin bu şekilde engellenmesi, elektrot yüzey modifikasyonunun dolaylı bir kanıtı olduğu belirtilmiştir.

Tablo 2, bu çalışmada araştırılan her 1,10-fenantrolin türevi için elektrot yüzeyinde elektrokimyasal indirgeme ile oluşturulan filmlerin önerilen yapısını ve elektrokimyasal oksidasyon ile oluşturulan elektroaktif filmleri göstermektedir. 5-diazo-1,10-fenantrolin katyonları durumunda, elektrokimyasal indirgemenin 5 pozisyonundaki fenantrolin parçasının karbon yüzeyi ile bağlanmasına yol açacağı ve bu nedenle olası oksidasyon ve fonksiyonel grup içeren oksijen oluşumu için sadece 6 pozisyonundaki karbonun müsait olduğu ifade edilmiştir (Tablo 2, 5. madde). Bunun yanında 5 ve 6 pozisyonlarındaki C atomlarının büyük olasılıkla hidroksil gibi bir elektroaktif grubun oksidasyonuna uğradığı göz önünde bulundurulduğunda, fenantrolin türevlerinin piridin halkalarının indirgenme bölgeleri olduğu ve sonuç olarak oligomerizasyon ve film birikiminde yer aldığı belirtilmiştir.

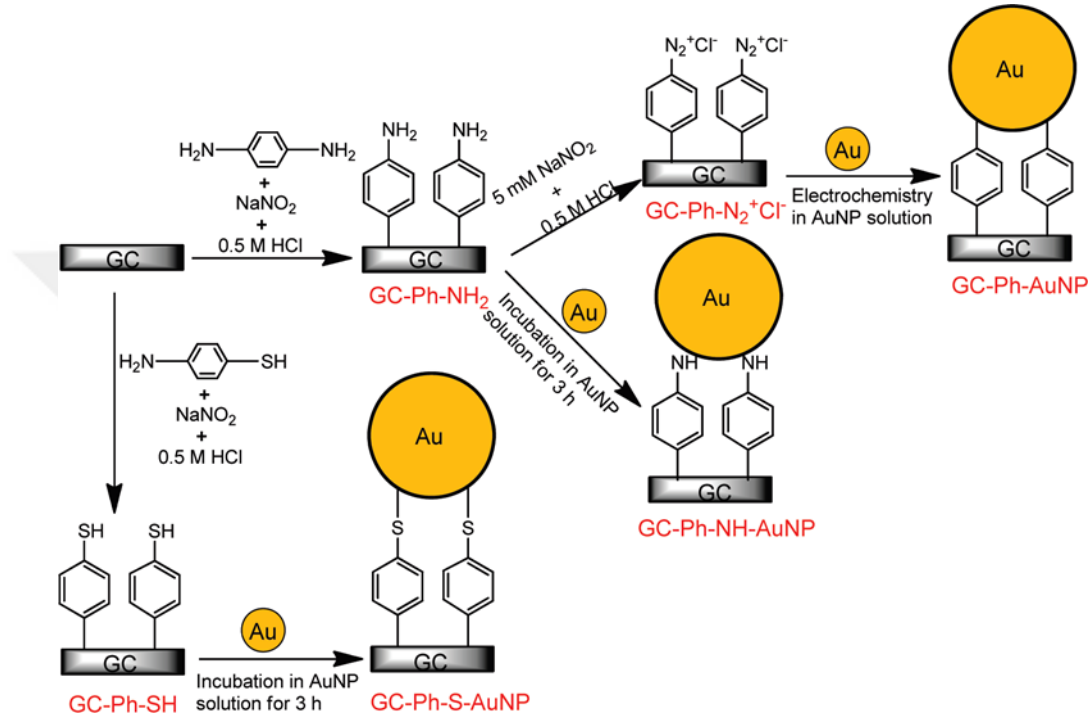
**Tablo 2.** 5-diazo-1,10-fenantrolin, 1,10-fenantrolin ve Onun Türevlerinden Biriktirilen Filmlerin Önerilen Birimleri

Molecule	Proposed grafted unit	Proposed electroactive unit
 1,10-phenanthroline		
 5,6-dimethyl-1,10-phenanthroline		
 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline	No grafting	No grafting
 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline		
 5-diazo-1,10-phenanthroline		

## ii. Diazonyum tuzları ile modifiye edilmiş elektrotlar üzerinde metal nanopartiküllerin (AuNP, PtNP, PdNP) sentezi

Son otuz yıllık zaman diliminde karbon ve silisyum gibi materyallerin küçük moleküller ve polimerler ile modifikasyonu üzerine kapsamlı bir şekilde çalışmalar yapılmıştır. Ancak yaptığımız detaylı araştırmalar neticesinde, diazonyum modifikasyon yöntemiyle

heteroaromatik moleküllerin kovalent modifikasyonu ile birlikte metal nanopartiküllerin sentezini kapsayan çalışma oldukça az sayıdadır. Yapılan çalışmalar da genellikle metal nanopartiküller üzerine diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesiyle elde edilen modifiye elektrotlar şeklindedir. Ancak 2011 yılında Liu ve grubunun yapmış olduğu bir çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak GC elektrot yüzeyleri üzerinde diazonyum indirgenme metodu ile filmler oluşturulmuş ve daha sonra bu filmler üzerinde altın nanopartiküllerinin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 35).

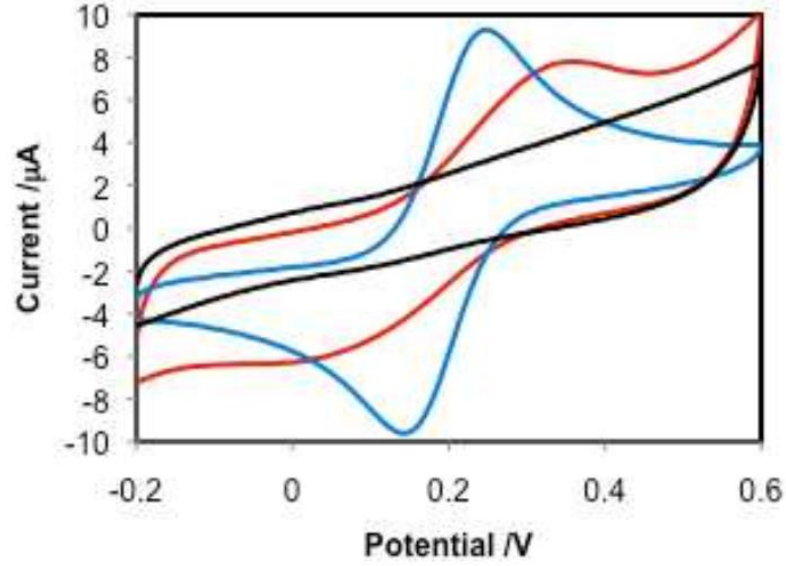


**Şekil 35.** Altın nanopartikül modifiye edilmiş GC yüzeylerin fabrikasyonu.

Bu amaç için, öncelikle 1 mM  $\text{H}_2\text{N-Ph-NH}_2$  veya  $\text{HS-Ph-NH}_2$  0,5 M sulu  $\text{HCl}$  çözeltisinde çözüldükten sonra ortama  $\text{NaNO}_2$  ilave edilerek diazonyum tuzları hazırlanmış ve daha sonra elektrokimyasal indirgenme ile GC yüzeyleri kaplanmıştır. Yüzey modifikasyonundan sonra elektrotlar su ve asetonitril ile sonike edildikten sonra azot gazı atmosferinde kurutulmuş ve elektrotlar 3 saat için altın nanopartikül çözeltisine daldırılarak yüzeylerde partiküllerin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kompozit filmler dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir (Liu *et al.* 2011).

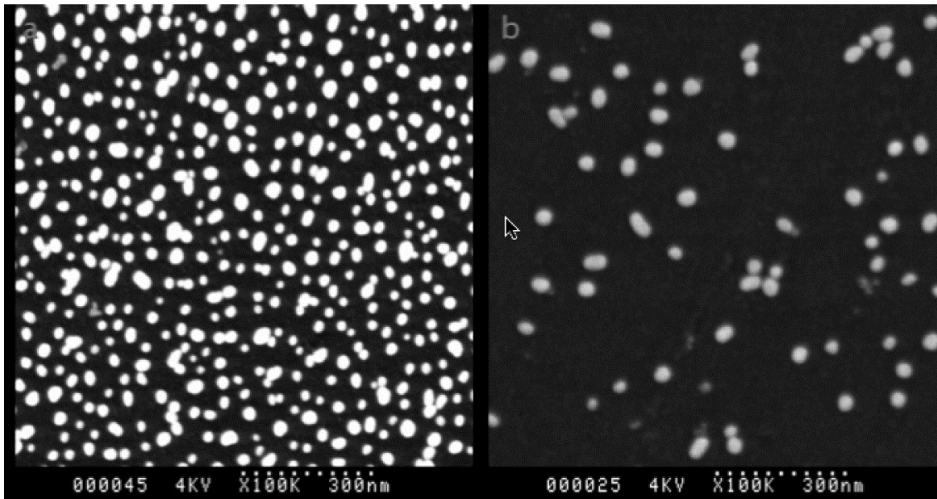
Modifikasyonun farklı aşamaları boyunca GC elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks türlerini içeren çözeltilerde incelenmiştir (Şekil 36). Boş elektrotlarda gözlenen belirgin ferrisiyanür elektrokimyasal davranışı, GC-Ph-NH<sub>2</sub> elektrodunda tamamen bastırıldığı görülmüştür. GC-Ph-NH<sub>2</sub>'nin GC-Ph-N<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>'ye dönüştürülmesinden ve GC-Ph-AuNP elektrotu oluşumundan sonra yüzeye katodik potansiyel taraması uygulandığında,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 'e ait iyi

tanımlanmış bir voltamogram gözlemlenmiştir (Şekil 36. kırmızı eğri). Bu voltamogramdan, elektrotlar üzerindeki pasifleşmiş katmanlara bağlanan altın nanopartiküllerin Faraday elektrokimyanın verimliliğini artırdığı ifade edilmiştir.



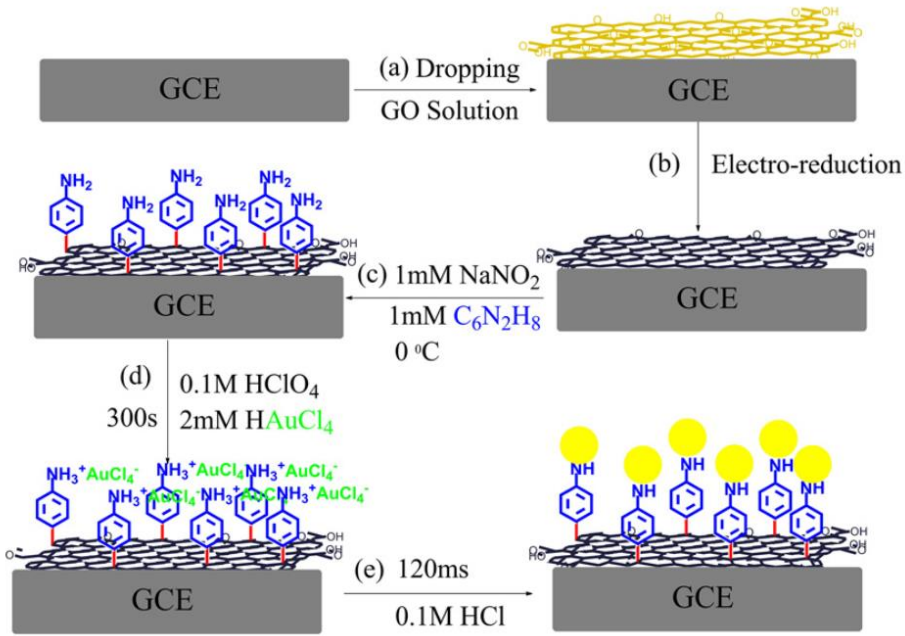
**Şekil 36.** Boş GC (mavi), GC-Ph-NH<sub>2</sub> (siyah) ve GC-Ph-AuNP (kırmızı) elektrotlarının 1 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> 0.05 M KCl, 0.05 M fosfat tamponu (pH 7) çözeltisi içerisinde 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

GC-Ph yüzeyinde Au nanopartiküllerin başarılı bir şekilde oluşturulması SEM tekniği ile karakterize edilerek doğrulanmıştır (Şekil 37.b). Gerek GC-Ph-S-AuNP gerekse GC-Ph-NH<sub>2</sub>-AuNP yüzeylerindeki AuNP'lerin yoğunluğunu karşılaştırmak için SEM görüntüsü alınmış ve yapılan hesaplamalardan cm<sup>2</sup>'ye denk gelen AuNP'lerin yoğunluğu sırasıyla yaklaşık 432 ve 458 AuNP cm<sup>-2</sup> olarak bulunmuştur (Şekil 37.a). Buradan GC-Ph-AuNP yüzeyleri, diğer iki yüzeye kıyasla AuNP yüzey yoğunluğunun sadece %11'ine sahip olduğu ve modifiye elektrotun yüzeyinde diazonyum tuzlarının varlığında, C-Au bağı ile birlikte AuNP'lerin oluşumu gerçekleştirilmiştir.



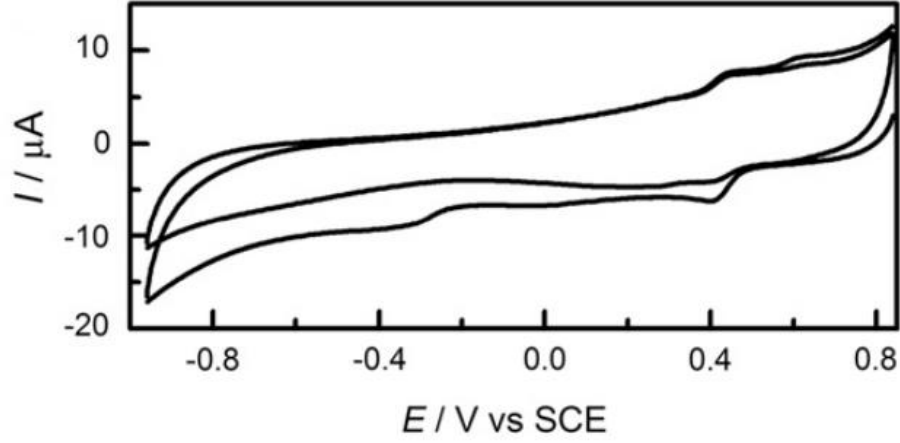
**Şekil 37.** (a) GC-Ph-NH<sub>2</sub>-AuNP ve (b) GC-Ph-AuNP'nin SEM görüntüleri.

2013 yılında Han ve grubunun yapmış olduğu bir diğer çalışmada ise diazonyum tuzları üzerine altın nanopartikülleri (AuNP) modifiye etmişlerdir. Öncelikle camı karbon elektrot üzerinde grafen oksit elektrokimyasal indirgenmiş ve ardından grafen oksit üzerine, in-situ ortamda p-fenilendiaminden üretilen aminofenil diazonyum kationları elektrokimyasal indirgenerek modifiye edilmiştir. Daha sonra p-fenilendiamin bağlı modifiye elektrot üzerinde potansiyostatik bir yöntemle altın nanopartiküller (Au-NP'ler) biriktirilmiştir (Şekil 38). AuNP'leri karakterize etmek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Elektrokimyasal özellikleri ise dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikler ile incelenmiştir (Ma *et al.* 2013).



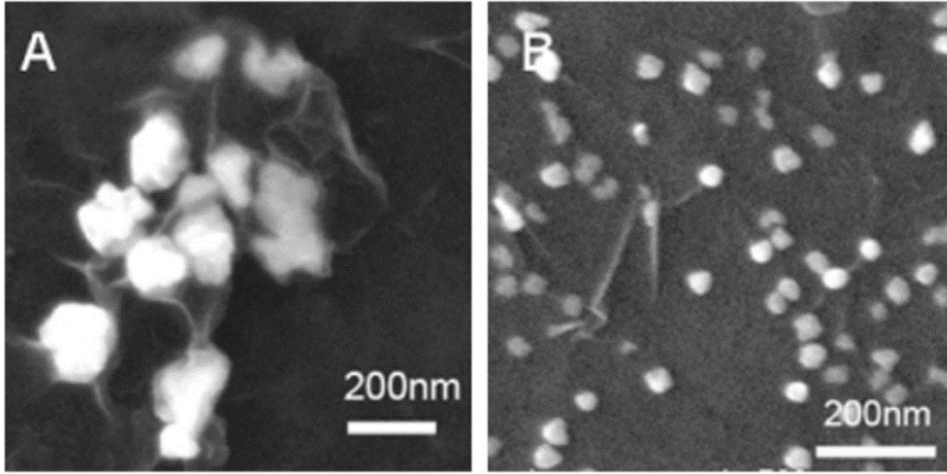
**Şekil 38.** GCE-ERGO/PD-NH<sub>2</sub> modifiye elektrot yüzeyinde Au-NPs'in hazırlanması.

Şekil 39, ERGO ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyine, in-situ ortamda p-fenilendiaminden üretilen diazonyum kationlarının bağlanmasına ait dönüşümlü voltamogramı göstermektedir. İlk taramada, 0.38 V ve 0.25 V'ta iki dönüşümsüz indirgenme piki görülmüştür. Bu pikler, diazonyum türevinden 4-aminofenil radikalinin oluşumuna ve ERGO ile 4-aminofenil arasında bir kovalent bağ oluşumuna atfedilmiştir. İkinci tarama boyunca ise bu piklerin daha düşük potansiyelde çok düşük bir akım sergilediği, bu durumun da yüzeyin kaplandığına açık bir işaret olduğu düşünülmüştür.



**Şekil 39.** ERGO elektrotları üzerinde in-situ oluşturulan aril diazonyum tuzuna ait dönüşümlü voltamogramlar.

Çalışmanın devamında ERGO/PD-NH<sub>2</sub> üzerindeki Au-NP'lerin yüzey morfolojisi ve dağılımı SEM tekniği ile araştırılmıştır. SEM analiz sonuçlarına (Şekil 40) göre, yaklaşık 30 nm çapında altın nanopartiküllerin açıkça gözlemlendiği ve bir araya gelmeyerek yüzeye iyi bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir. Ayrıca PD-N<sub>2</sub> ile kaplanmamış ERGO yüzeyinde oluşturulan AuNPs'in bir araya gelerek aglomera olduğu görülmüştür (Şekil 40.A).

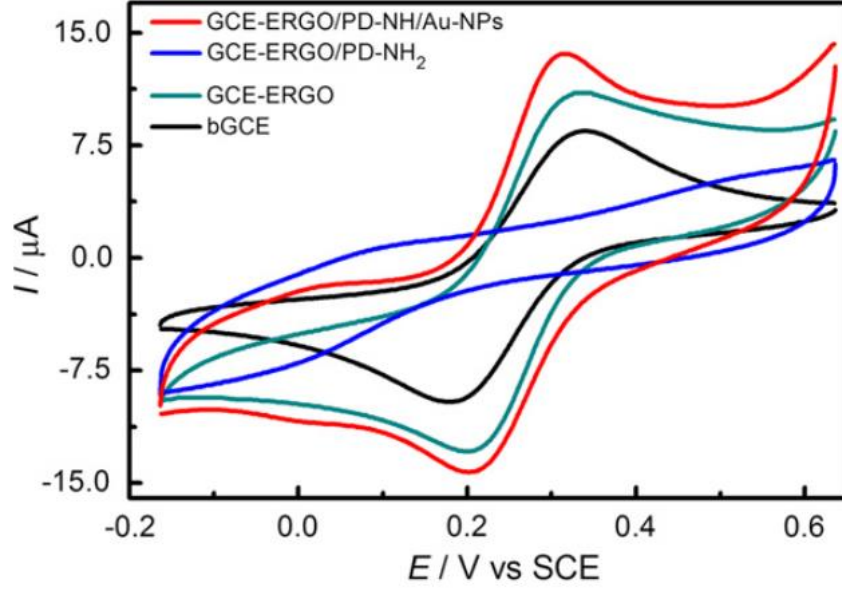


**Şekil 40.** (A) ERGO/Au-NPs ve (B) ERGO/PD-NH/Au-NPs'e ait SEM görüntüleri.

ERGO yüzeyine p-fenilendiaminden üretilen diazonyum katyonlarının kovalent bağlanması sonucunda ise pozitif yüklü tek tip bir katman oluşmuştur. Böylece PD-NH<sub>2</sub>, AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> anyonlarının bağlanması için bir yük köprüsü oluşturmakla kalmamış, aynı zamanda AuNPs'in tek düze olmayan şekilsiz birikimini engelleyerek homojen bir şekilde dağıldığını sağlamıştır (Şekil 40.B).

GCE-ERGO/PD-NH/Au-NPs kompozit modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışı, potasyum ferrosiyandır çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile araştırılmıştır (Şekil 41). Boş GCE ve GCE-ERGO elektrotları için alınan voltamogramlarda görülen

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  e ait redoks piklerinin, ERGO'nun PD-NH<sub>2</sub> ile kaplanmasından sonra, keskin bir şekilde azaldığı ve neredeyse kaybolduğu görülmüş, bu durumun da kompakt bir tabaka oluşmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Bu kompakt katmanın,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redoks sisteminin oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları için davranışını engellediği belirtilmiştir. Au-NP'ler GCE-ERGO/PD-NH<sub>2</sub> üzerinde biriktirildiğinde, diğer üç elektrottan daha yüksek pik akımı gösterdiği ve bu şekilde modifiye elektrotların elektro-katalitik aktiviteyi artırdığı ifade edilmiştir.

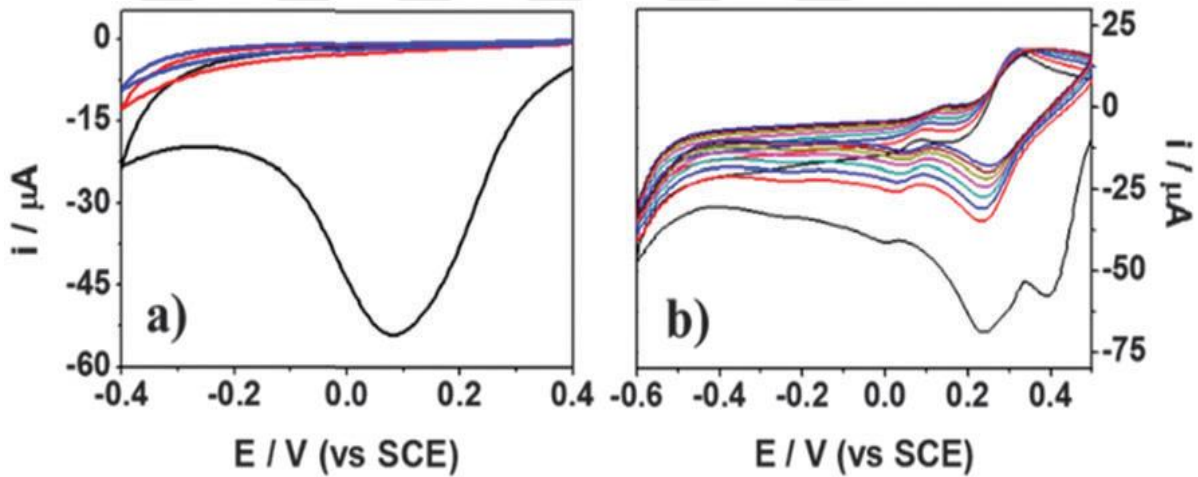


**Şekil 41.** 1 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  çözeltisinde  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında alınan GCE (siyah), GCE-ERGO (yeşil), GCE-ERGO/PD-NH<sub>2</sub> (mavi) ve GCE-ERGO/PD-NH/Au-NP'ler (kırmızı) elektrotlar için alınan döşümlü voltamogramlar.

Gonzalez ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan bir çalışmada aril diazonyum kimyasına dayalı organik filmler ile modifiye edilmiş HOPG yüzeylerinde altın nanoparçacıkların elektrodepozisyonu araştırılmıştır. Çalışmada, temel fonksiyonel gruba ve yapılarındaki katman sayısına bağlı olarak farklı aril diazonyum katmanları kullanılarak hem başlangıçtaki -NO<sub>2</sub> hem de indirgenmiş -NH<sub>2</sub> grupları bakımından zengin çok katmanlı (M) ve tek katmanlı (m) olmak üzere dört durum (NO<sub>2</sub>-M, NH<sub>2</sub>-M, NO<sub>2</sub>-m, NH<sub>2</sub>-m) incelenmiştir. Çok katmanlı yapıya sahip filmler 4-nitrobenzendiazyonyum (NBD), tek katmanlı organik filmler ise 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) molekülleri ile elektrokimyasal olarak oluşturulmuştur. Daha sonra bu filmler üzerinde altının elektrodepozisyonu gerçekleştirilmiştir. Altının elektrodepozisyon sonuçları incelendiğinde boş HOPG alanlarda AuNP oluşmazken, yalnızca organik tek tabakanın kapsadığı alanlarda homojen olarak dağılmış bir AuNP yüzey yoğunluğu elde edilmiştir. Modifiye yüzeylerin XPS, AFM, C-AFM teknikleri ile karakterizasyonu

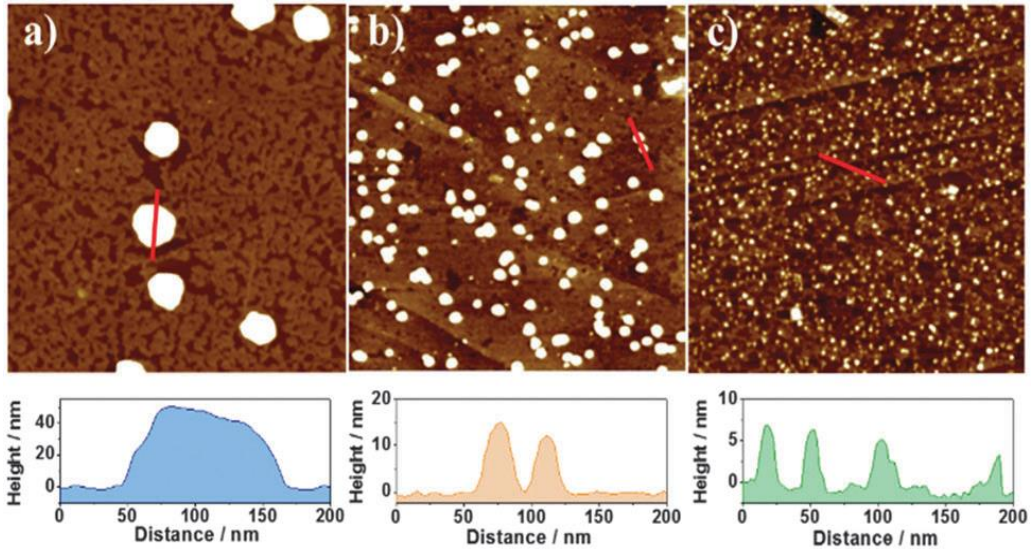
gerçekleştirilmiş ve dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir (Gonzalez *et al.* 2016).

HOPG elektrot yüzeyinde oluşturulan organik filmlerden NO<sub>2</sub>-M için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 42.a' da gösterilmektedir. Katodik geri dönüşümsüz bir dalga 0,08 V'ta sadece yüzeydeki NBD'nin indirgenmesiyle ilgili ilk potansiyel taramada gözlemlendiği, sonraki taramalarda aril grubunun indirgenmesi ile bu pikin gözden kaybolduğu ve kompakt bir organik tabaka oluşumu ile elektrot yüzeyinin tamamen bloke olduğu belirtilmiştir. NO<sub>2</sub>-m filminin oluşumu için mümkün olan en düşük kalınlığa sahip film oluşturmak amacıyla DPPH molekülü kullanılmıştır (Şekil 42.b). İlk tarama, devam eden taramalarda kaybolan NBD indirgenmesine gelen 0,4 V'ta karakteristik bir pik göstermiştir. 0.2 V'ta, NBD'nin üzerine oluşturulmuş DPPH'nin indirgenmesine ait bir pik gözlemlenmiştir. Potansiyelin pozitif gidiş yönünde voltamogram, DPPH'nin oksidasyon reaksiyonu ile ilişkili 0,14 V ve 0,3 V'ta iki sinyalin daha varlığını gösterdiği ifade edilmiştir.



**Şekil 42.** (a) 10 mM NBD + 0,1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN içinde HOPG'nin birbirini izleyen üç dönüşümlü voltamogramı (siyah, 1.; kırmızı, 2.; mavi, 3.); (b) 2 mM DPPH ile 1 mM NBD + 0,1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN'de HOPG'nin birbirini izleyen sekiz dönüşümlü voltamogramı.

Şekil 43, üç durum için aynı elektrodpozisyon yük yoğunluğunda ( $Q = 1 \text{ mC cm}^{-2}$ ) uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak oluşturulan altın çekirdeklerinin AFM görüntülerini göstermektedir. Çekirdeklerin sayısı ve boyutlarının, büyük ölçüde uygulanan potansiyele bağlı olduğu ifade edilmiştir. Böylece, daha pozitif potansiyelde ( $E_d = 0,4 \text{ V}$ ) (Şekil 43.a), sadece birkaç büyük yarım küre altın parçacığı büyürken, daha düşük potansiyelerde organik tek tabaka üzerinde homojen olarak dağılmış altın nanoparçacıklarının (AuNP'ler) çekirdeklenmesi ve büyümesi gözlemlenmiştir (Şekil 43.b ve Şekil 43.c). Yapılan çalışma şartlarında AuNP'lerin 1'e çok yakın bir yarıçap-yükseklik oranına ( $r/h$ ) sahip olduğu, yani uygulanan potansiyel daha negatif hale geldikçe yüzey yoğunlukları büyürken boyutları güçlü bir şekilde azalan yarım küreler olarak kabul edilmiştir.



**Şekil 43.** Yük yoğunluğu  $Q = 1 \text{ mC cm}^{-2}$  'ye karşılık uygulanan farklı puls potansiyelleri ( $E_d$ ) için AFM görüntüleri ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ). (a)  $E_d = 0,4 \text{ V}$ , (b)  $E_d = 0 \text{ V}$  ve (c)  $E_d = -0,4 \text{ V}$ . Her görüntü, yüzey profilini gözlemek için bir kesit içerir.

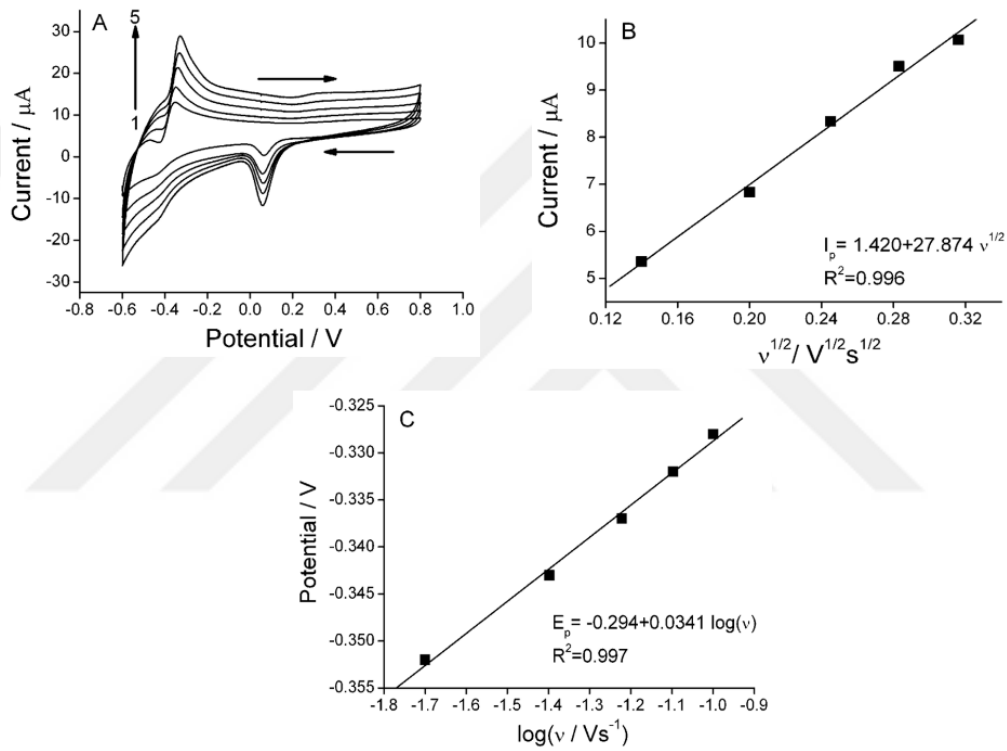
### iii. Modifiye GC elektrotlar üzerinde oluşturulmuş metal nanopartiküller ile hazırlanan kompozit yapıların elektrokatalitik özelliklerinin incelenmesi

Günümüze kadar hidrazin ve nitrobenzen gibi toksik maddelerin elektrokimyasal belirlenmesi için çeşitli elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrotlar arasında, yalın elektrot yüzeylerinde hidrazinin veya nitrobenzenin doğrudan elektrokimyasal oksidasyonu ya da redüksiyonu yavaş ve aşırı potansiyel gerektiren işlemler doğurmaktadır. Bu nedenle, elektrot yüzeylerinin modifikasyonu gerçekleştirilerek elektron transfer hızını artırmak ve aşırı potansiyeli en aza indirmek istenmektedir. Bu doğrultuda, nanoparçacık modifiye elektrot, etkin yüksek yüzey alanı, kütle aktarımı ve kataliz gibi birçok ana avantaja sahiptir. Metal nanopartiküller ile modifiye edilmiş elektrotlar, daha yüksek hassasiyetleri ve daha düşük dedeksiyon limitleri nedeniyle elektroanalizde dikkat çekmiştir. Bu kapsamda elektrot yüzeylerinde tek tabaka veya polimerler gibi yeni yüzeylerin oluşturulması ve bu yeni yüzeylerin metal nanopartiküller ile modifiye edilerek hazırlanan kompozit yapıların hidrazin ve nitrobenzenin elektrokimyasal belirlenmesine ait çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır.

Literatürde bu alanda Zhang ve arkadaşlarının 2009 yılında yapmış oldukları bir çalışmada hidrazinin elektrokimyasal belirlenmesi için palladyum nanoparçacıklar ile fonksiyonize edilmiş karbon nanofiberlere (Pd/CNF'ler) dayalı bir kompozit yapı hazırlanmıştır. Öncelikle Pd/CNF'ler elektrospinning tekniği ve ardından ısıl işlemlerle hazırlanmıştır. Daha sonra camsı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilerek Pd/CNF/GCE kompozit elektrodu elde edilmiştir. Pd/CNFs nanokompozitler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Pd/CNF/GCE kompozit elektrotun elektrokatalitik

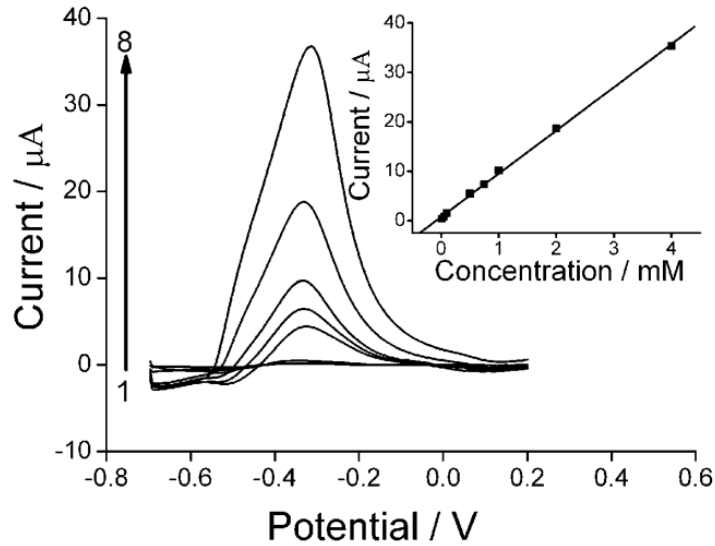
davranışları ve hidrazinin elektrokimyasal tayini çalışmaları ise dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) teknikleri ile gerçekleştirilmiştir (Zhang *et al.* 2009).

Pd/CNF/GCE kompozit elektrotta hidrazin oksidasyonu incelemek için farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 44.A). Pik akımı ile tarama hızının karekökü arasındaki doğrusallık difüzyon kontrollü bir elektron transferi olduğunu göstermektedir (Şekil 44.B). Ayrıca tarama hızının artmasıyla pik potansiyelinin pozitif değerlere kaydığı, hidrazinin oksidasyonunun geri dönüşümsüz bir süreç olduğu ve yapılan hesaplamalardan genel sürece dahil toplam elektron transfer sayısının 4 olduğu belirtilmiştir (Şekil 44. C).



**Şekil 44.** A) 1.0 mM hidrazin içeren 0.1 M PBS’de Pd/CNF-GCE kompozit elektrotu için farklı tarama hızlarında 1) 20, 2) 40, 3) 60, 4) 80, 5) 100  $\text{mV s}^{-1}$  kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. B) Tarama hızlarının kareköküne karşı pik akımlarının değişimi. C) Pik potansiyellerine karşı tarama hızının logaritmasının değişimi.

Pd/CNF-GCE elektrotunun hidrazinin elektrokimyasal tayinine yönelik performansı DPV tekniği ile değerlendirilmiştir. Şekil 45, optimum koşullar altında Pd/CNF-GCE elektrotu için 10  $\mu\text{M}$ ’dan 4000  $\mu\text{M}$ ’a kadar farklı hidrazin konsantrasyonlarında kaydedilen DPV cevaplarını göstermektedir. Pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiğinde 0,9994 korelasyon katsayısı ile dedeksiyon limitinin (LOD) 2,9  $\mu\text{M}$  olduğu tahmin edilmiştir.



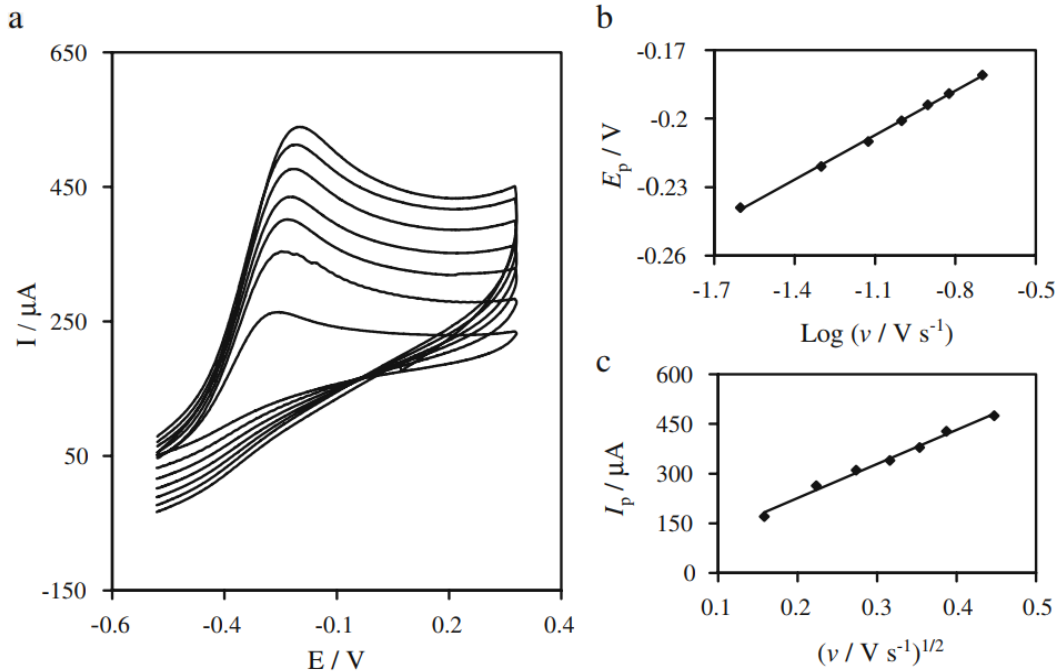
**Şekil 45.** Pd/CNF-GCE kompozit elektrotu için 0,1 M PBS’de farklı konsantrasyonlarda hidrazin içeren 1) 10, 2) 50, 3) 100, 4) 500, 5) 750, 6) 1000, 7) 2000, 8) 4000  $\mu\text{M}$  çözeltilerde kaydedilen DPV’leri ve kalibrasyon eğrisi grafiği.

Pd/CNF-GCE kompozit elektrotun optimum koşullar altında hidrazine karşı seçiciliğini değerlendirmek için potansiyel girişim yapabilecek maddeler varlığında akım şiddetindeki değişim gözlenmiştir. 0,1 mM hidrazine karşılık 20 kat metanol, etanol ve glikoz ile 100 kat  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları varlığında pik akımının %5’ ten daha az bir değişimle hidrazinin belirlenmesine önemli bir etki etmediği ifade edilmiştir.

Haghighi ve arkadaşlarının 2010 yılında yapmış oldukları bir çalışmada palladyum asetatın termal ayrışması ile karbon nanotüp yüzeyine palladyum nanopartikülleri dekore edilerek camı karbon elektrot yüzeyi modifiye edilmiştir. Daha sonra GCE/nanoPd-MWCNT kompozit elektrotu hidrazinin elektrooksidasyonunda kullanılmıştır. Boş GCE ve GCE/MWCNT’lerle karşılaştırıldığında, GCE/nanoPd-MWCNT’ler, hidrazinin oksidasyonuna karşı yüksek elektrokatalitik aktivite sergilediği gözlemlenmiştir. GCE/nanoPd-MWCNT elektrotu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilerek elektrokatalitik aktivite ve hidrazin belirleme çalışmaları için CV ve amperometri tekniklerinden faydalanılmıştır (Haghighi *et al.* 2010).

Şekil 46.a), 5 mM hidrazin içeren pH 7 fosfat tampon çözeltisinde farklı tarama hızlarında kaydedilen GCE/nanoPd-MWCNT’lerin dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Tarama hızının artması ile hidrazinin oksidasyonuna ait pik akımının da arttığı görülmektedir. Pik akımı ( $I_p$ ) tarama hızının karekökü’ne ( $v^{1/2}$ ) karşı grafik edildiğinde elde edilen lineer eğri hidrazinin oksidasyonunun difüzyon kontrollü bir proses olduğunu göstermektedir. (Şekil 46.c). Ayrıca pik potansiyeli ( $E_p$ ) ile tarama hızının logaritması ( $\log v$ )

arasında lineer bir ilişki olduğu ve yapılan hesaplamalardan hidrazinin oksidasyonunun dört elektronlu bir reaksiyon mekanizmasına sahip olduğu ifade edilmiştir (Şekil 46.b).



**Şekil 46.** a) GCE/nanoPd-MWCNT'ler için 5 mM hidrazin içeren tampon çözeltisinde 25 ile 200  $\text{mV s}^{-1}$  aralığında farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar, b)  $E_p$ 'ye karşı tarama hızının logaritması grafiği, c)  $I_p$ 'ye karşı tarama hızının karekökü grafiği.

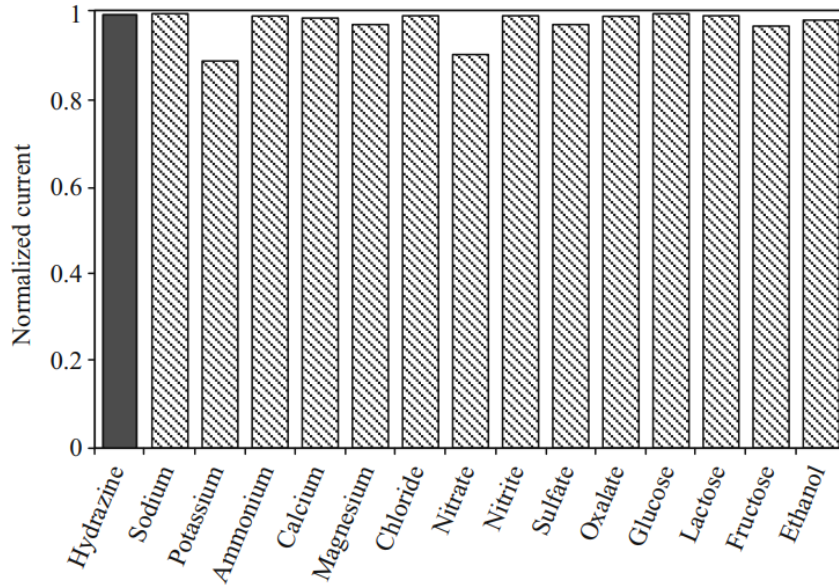
GCE/nanoPd-MWCNT elektrotuna ait optimize edilmiş koşullar altında hidrazin tayini için alkollü musluk suyu ve mineralli su numunelerinde uygulanmıştır. Eklenen numunelerdeki hidrazin miktarları ve geri kazanımları Tablo 3'te gösterilmiştir.

**Tablo 3.** GCE/nanoPd-MWCNT Kompozit Elektrotu İçin Alkollü Su Numunelerinde Hidrazin Tayini

Örnek	Eklenen hidrazin ( $\mu\text{M}$ )	Bulunan hidrazin ( $\mu\text{M}$ )	Geri kazanım (%)
Muskuk suyu	1	0,97	96,9
	2	2,10	104,8
	3	3,10	103,4
Mineral su	1	0,95	95,2
	2	2,03	101,6
	3	2,99	99,9

Çalışmanın devamında tasarlanan elektrotun seçiciliğini değerlendirmek amacıyla 10  $\mu\text{M}$  hidrazine karşılık 100 kat ortak katyon ve anyon ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), karbonhidratlar (glukoz, laktöz ve fruktoz) ve etanol varlığında akım sinyalinin şiddeti üzerine etkisi araştırılmıştır. %5 hata kriteri benimsenen çalışmada,

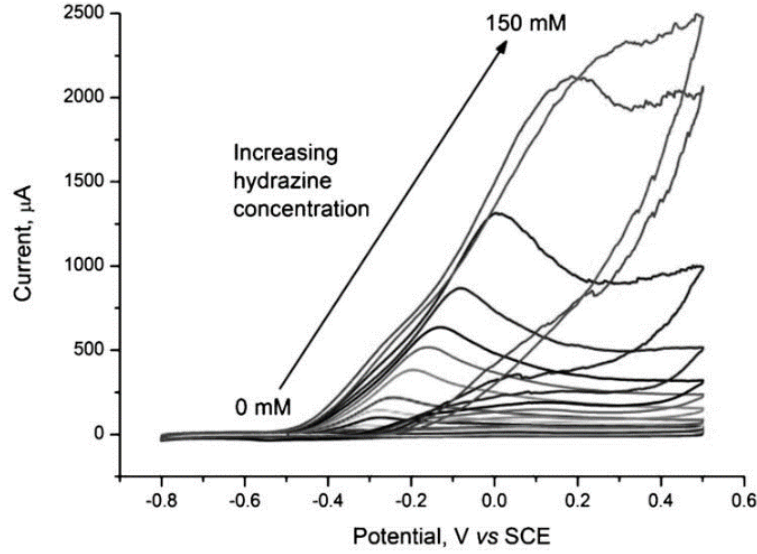
bahsedilen türlerin akım sinyali üzerinde bariz bir etkileşim gözlemlenmediği belirtilmiştir (Şekil 47).



**Şekil 47.** GCE/nanoPd-MWCNT elektrotu için 1 mM olası girişim yapabilecek türler varlığında 10  $\mu$ M hidrazine ait amperometrik akım değerlerindeki değişim.

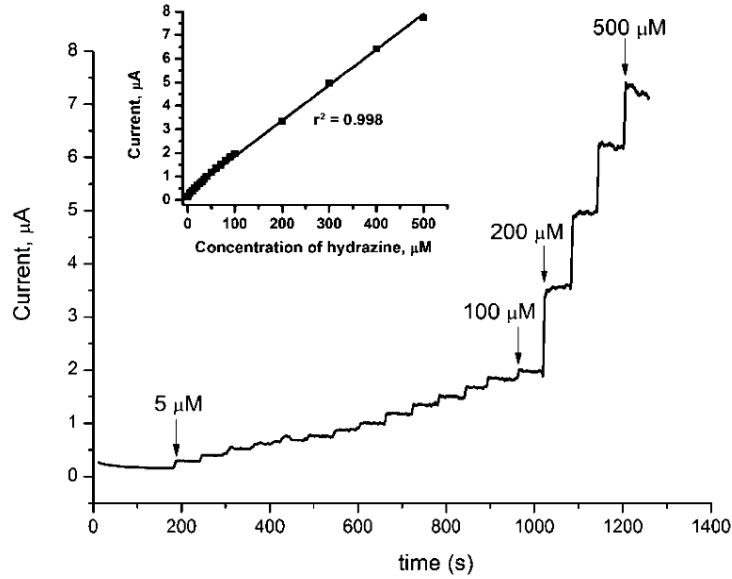
2011 yılında Panchompoo ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada karbon siyahı (CB) yüzeyinde palladyum nanopartikülleri oluşturularak camı karbon yüzeyine (GC) modifiye edilmiştir. Bu modifikasyon için öncelikle sulu bir palladyum klorür çözeltisi içinde CB'nin karıştırılması ile, Pd nanopartiküllerinin karbon yüzeyinde kendiliğinden oluştuğu görülmüştür. Daha sonra elde edilen Pd/CB kompoziti GC elektrot yüzeyine damlatma işlemi yapılarak modifiye edilmiştir. Pd/CB kompozitinin karakterizasyonu, XPS ve SEM teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Pd/CB/GC elektrotunda hidrazinin elektrokimyasal tayini, standart ilave metodu kullanılarak dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak araştırılmıştır (Panchompoo *et al.* 2011).

Pd/CB/GC modifiye elektrotta hidrazin tayini için sodyum fosfat çözeltisine 0 ile 150  $\mu$ M aralığında standart ilave yöntemi ile hidrazin eklenmiş ve dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 48). Voltamogramlar incelendiğinde hidrazin miktarına bağlı olarak oksidasyon pik akımının arttığı ve pik potansiyelinin daha pozitif değerlere hafifçe kaydığı görülmüştür. Potansiyeldeki kaymanın, tarama sırasında elektrot yüzeyinde hızlı bir şekilde azalan pH'dan kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



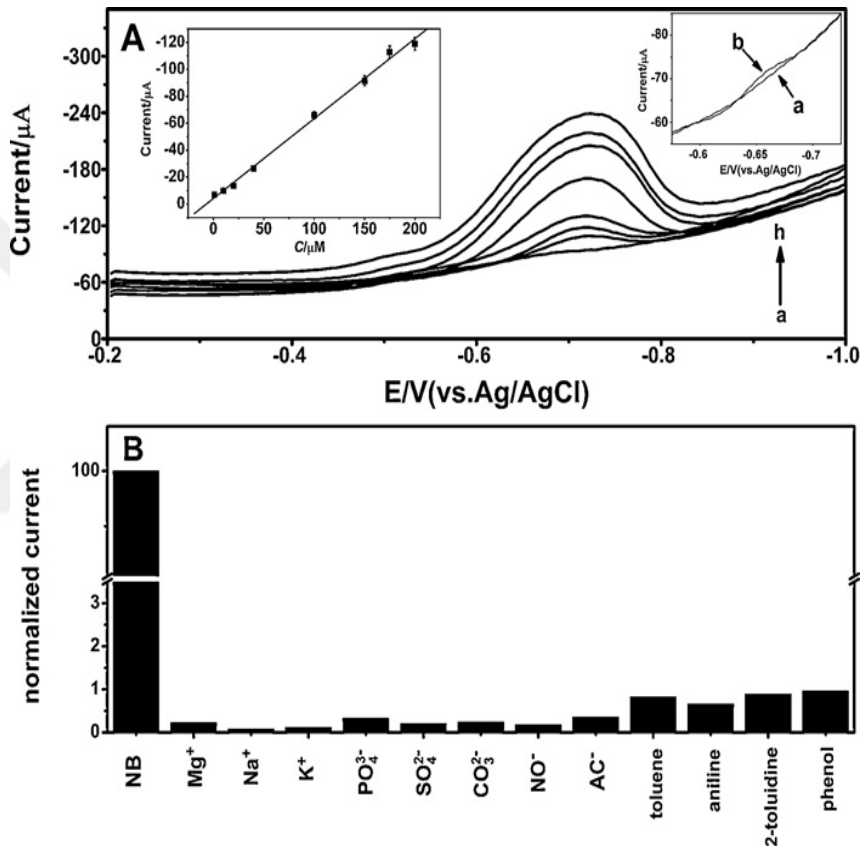
**Şekil 48.** 0,5 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  çözeltisi içerisinde 0, 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 100 ve 150  $\mu\text{M}$  hidrazinin standart ilavesiyle Pd/CB/GC kompozit elektrot için  $50 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

Pd/CB/GC modifiye elektrot ile ilgili olarak hidrazinin kronoamperometrik belirlenmesi için de araştırma yapılmıştır. Şekil 49, Pd/CB/GC elektrotunda hidrazinin oksidasyonu için kronoamperogramı göstermektedir. Art arda hidrazin ilaveleri neticesinde her ilaveden hemen sonra akımın arttığı görülmüştür. Buna göre modifiye elektrotun yüksek kararlılığını ve verimliliğini gösterdiği ifade edilmiştir. hidrazin konsantrasyonuna bağlı akım grafiğinde ise 5  $\mu\text{M}$  ile 500  $\mu\text{M}$  aralığında 0.998 korelasyon katsayısı ile eğimin doğrusal olduğu ve dedeksiyon limitinin 13.4  $\mu\text{M}$  olarak hesaplandığı belirtilmiştir.



**Şekil 49.** Pd/CB/GC elektrotu için hidrazin konsantrasyonunun 5  $\mu\text{M}$  ile 500  $\mu\text{M}$  aralığında art arda ilaveleri ile hidrazinin oksidasyonuna ait kronoamperogram. Ek: hidrazin konsantrasyonuna karşı akım grafiği.

Guo ve grubu tarafından 2012 yılında yapılan bir çalışmada makrogözenekli karbon (MPC) üzerinde platin nanopartikülleri (PN) mikrodalga destekli ısıtma prosedürü ile hazırlamıştır. Bu amaç için öncelikle MPC süspansiyonuna H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> damlatılmış ve ortam pH'sı 10,5'e ayarlandıktan sonra mikrodalga fırınına yerleştirilmiştir. Daha sonra süspansiyon santrifüjlenip kurutulmuş ve elde edilen PNMPC/GC elektrot yüzeyine damlatılarak modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Sentezlenen hibrit nanokompozitler geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edildikten sonra DPV tekniğinden faydalanarak modifiye elektrot için nitrobenzenin (NB) elektrokimyasal belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Zhang et al. 2012).



**Şekil 50.** A) PNMPC/Nafion/GC elektrotu için nitrobenzenin (a → h): 1, 10, 20, 40, 100, 150, 175 ve 200  $\mu\text{M}$  kademeli artan konsantrasyonlarının fosfat tamponunda (0,1 M, pH 7,0) DPV eğrileri. Sol ek: farklı NB konsantrasyonu ile akım cevabının doğrusal bağımlılığı. Sağ ek: NB için dedeksiyon limitinin DPV yanıtı. (B) Yüksek konsantrasyonlarda olası girişim yapabilecek türler varlığında 50  $\mu\text{M}$  NB için PNMPC/Nafion/GC elektrotunun standartlaştırılmış akımı.

Şekil 50.A farklı NB konsantrasyonlarından bir dizi DPV eğrilerini göstermektedir. Şekil 50.A'nın sol iç kısmında bir redüksiyon pik akımına ait kalibrasyon eğrisi gösterilmektedir. Elde edilen PNMPC/Nafion/GC elektrotunun, 1-200  $\mu\text{M}$  lineer konsantrasyon aralığında  $R = 0,998$  bir korelasyon katsayısı ile NB'ye karşı kararlı amperometrik yanıt gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca tayin edilebilecek en düşük NB konsantrasyonunun DPV yanıtına dayalı olarak 50 nM olduğu ve hassasiyette gelişmiş

performansı gösterdiği ifade edilmiştir (Şekil 50.A)'nın sağ iç tarafı). PNMPC/Nafion/GC elektrotunda NB'nin belirlenmesi için olası girişimler, 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7.0) 50 µM NB içeren çözeltilerde çeşitli iyonlar ve organik kirleticiler eklenerek de araştırılmıştır (Şekil 50.B). Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve Ac<sup>-</sup> iyonlarının 100 kat, organik bileşiklerin ise 10 kat daha fazla NB konsantrasyonu varlığında NB tespiti üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmadığı sonucuna varılmıştır.

PNMPC/Nafion/GC elektrotunun pratik uygulamasını değerlendirmek için, Jing Gölü'nden toplanan su numunesindeki NB konsantrasyonunu tespit etmek için kullanılmıştır. Ön işleme tabi tutulmuş numune çözeltisinde NB'nin geri kazanım testlerinde güvenilirliğini tahmin etmek için standart ekleme yöntemi uygulanmıştır. Göl suyu örneklerine farklı miktarlarda NB eklenmiştir ve elde edilen analitik sonuçlar Tablo 4'te özetlenmiştir. PNMPC/Nafion/GC elektrotu, gerçek numunelerde NB tayini için tatmin edici bir geri kazanım sergilediği, çevresel örneklerin doğrudan analizi için umut verici olduğu düşünülmektedir.

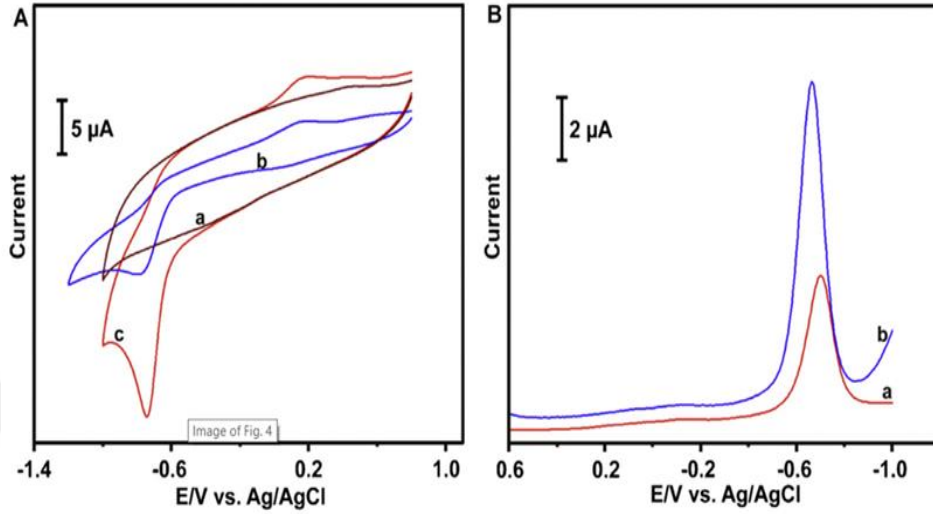
**Tablo 4.** PNMPC/Nafion/GC elektrotu için standart ekleme yöntemi ile gerçek numunelerde NB'nin belirlenmesi

Örnekler	Eklenen (µM)	Ortalama bulunan (µM)	Geri kazanım (%)
Jing Gölü 1	0	0	0
Jing Gölü 2	30	29,92	97,33
Jing Gölü 3	50	49,96	99,92
Jing Gölü 4	100	100,02	100,02

Emmanuel ve arkadaşları 2014 yılında *Acacia nilotica* ağacı kabuğunun ekstraktını kullanarak altın nanopartiküllerin (Au-NP) yeşil sentezini gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra sentezlenen Au-NP'ler camsı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilmiş ve bu modifiye elektrot nitrobenzen (NB)'nin elektrokimyasal belirlenmesi için kullanılmıştır. Elde edilen altın nanopartiküller UV-vis spektroskopisi, X-ışını kırınımı, transmisyon elektron mikroskobu (TEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (XRD) teknikleri ile karakterize edilmiştir. NB'nin elektrokimyasal belirlenmesi ise dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) tekniklerinden faydalanarak çeşitli su örneklerinde araştırılmış ve seçicilik çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Emmanuel *et al.* 2014).

Nitrobenzenin elektrokimyasal davranışını değerlendirmek için, farklı modifiye elektrotlarda NB'nin varlığında ve yokluğunda dönüşümlü voltamogram cevapları kaydedilmiştir (Şekil 51.A). Au-NP'ler ile modifiye edilmiş elektrot, NB'nin (a eğrisi) yokluğunda herhangi bir belirgin redüksiyon piki gözlenmezken, 300 µM NB varlığında -0.647 V'de keskin bir geri dönüşümsüz indirgeme piki gözlenmiştir. Bu durum AuNP'ler ile modifiye

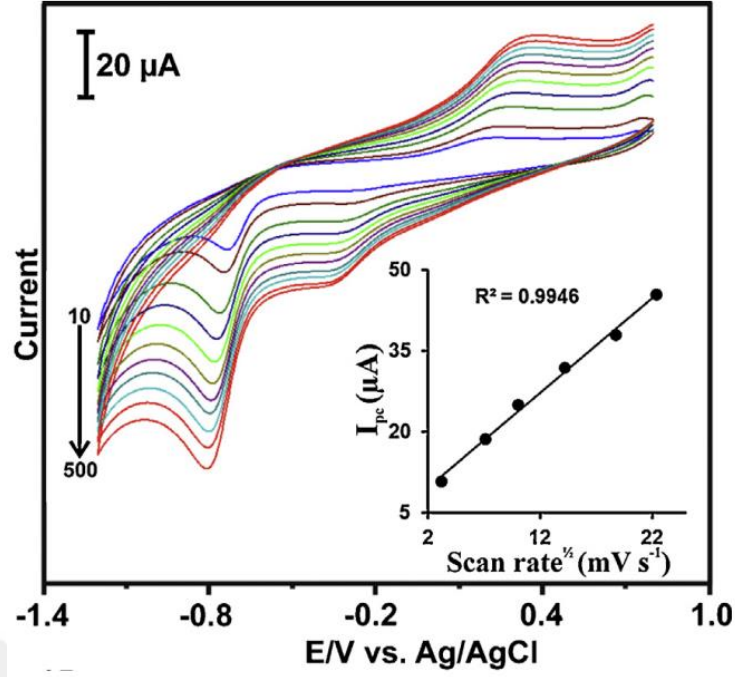
edilmiş elektrotun PBS'deki bu potansiyel pencerede elektrokimyasal olarak aktif olmadığını, NB varlığında ise NB'nin dört elektron ve proton transfer işlemi ile fenilhidroksilamine doğrudan indirgenmesine atfedilmiştir. Taramanın devamında, fenilhidroksilaminin nitrazobenzene geri dönüşümsüz oksidasyonuna atfedilen 0,274'te daha az şiddette bir oksidasyon pikinin gözlemlendiği belirtilmiştir (Şekil 51.B).



**Şekil 51.** A) (a) NB yokluğunda Au-NPs modifiye elektrot için PBS'de (b) Boş ve (c) Au-NPs modifiye elektrotlar için 300 μM NB varlığında 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramlar. B) PBS içeren 50 μM NB'de (a) boş ve (b) Au-NPs modifiye camsi karbon elektrot için diferansiyel puls voltametri cevapları.

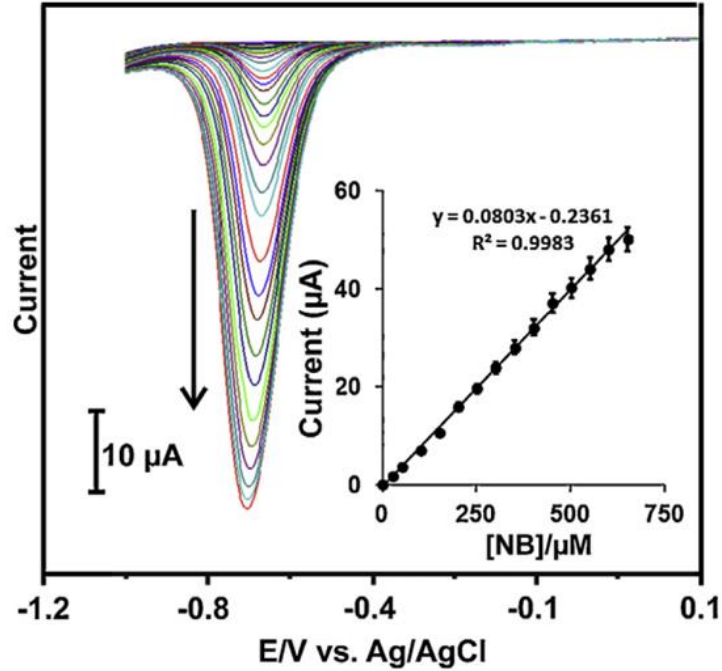
PBS içinde 50 μM NB varlığında (a) boş ve (b) Au-NP'ler ile modifiye edilmiş elektrotların diferansiyel puls voltametri cevaplarını göstermektedir. Modifiye edilmiş elektrotun, NB için boş GCE'ninkinden -0,08 V pozitif kaymalarla 3 kat artmış akım piki gösterdiği görülmüştür. Bu sonuçlar Au-NPs modifiye elektrot, modifiye edilmemiş elektrot ile karşılaştırıldığında NB tayini için daha uygun olduğu, modifiye edilmiş elektrotun NB'ye karşı iyi elektrokatalitik yeteneği ve Au-NP'lerin mükemmel iletkenliğine atfedilmiştir.

AuNP modifiye elektrotu için tarama hızının etkisi dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak araştırılmıştır (Şekil 52). 300 μM NB içeren PBS'de farklı tarama hızlarında (10-500 mV s<sup>-1</sup>) Au-NP'ler ile modifiye edilmiş elektrot için dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde NB'nin redüksiyon pik akımının tarama hızının karekökü ile lineer bir eğri oluşturduğu ve NB'nin elektrokimyasal indirgenmesinin tipik bir difüzyon kontrollü işlem olduğu belirtilmiştir.



**Şekil 52.** Au-NP modifiye elektrot için farklı tarama hızlarında (10-500 mV s<sup>-1</sup>) PBS'de 300 μM NB varlığında dönüşümlü voltamogramları. Ek, I<sub>pc</sub>'ye karşı tarama hızının kareköküne ait grafiği.

AuNP modifiye edilmiş elektrotta NB tayininin uygulanabilirliğini doğrulamak için, farklı NB konsantrasyonlarında DPV cevapları kaydedilmiştir. (Şekil 53).



**Şekil 53.** Au-NP'ler ile modifiye edilmiş elektrotta farklı NB konsantrasyonlarının (0,1-700 μM) diferansiyel puls voltametri cevapları. Ek, NB'ye karşı [NB]'nin redüksiyon pik akımı cevabının kalibrasyon eğrisi grafiği.

Voltamogramlar incelendiğinde NB konsantrasyonunun artmasıyla NB'nin redüksiyon pik akımının da arttığı görülmüştür. Ayrıca Şekil 53 ekinde, NB'nin indirgeme pik akımının,

0,9983 korelasyon katsayıları ile 0,1 ila 600  $\mu\text{M}$  arasında değişen NB konsantrasyonları üzerinde doğrusal olarak arttığı tespit edilmiş ve ölçülebilir en düşük tayin limiti (LOD) 0.016  $\mu\text{M}$  olarak tahmin edilmiştir. Tasarlanan Au-NPs modifiye elektrotunun analitik performansı, NB için daha önce bildirilen modifiye elektrotlarla karşılaştırıldığında hassasiyet ve LOD açısından NB'ye karşı daha iyi bir analitik performans sergilediği belirtilmiştir.

Modifiye elektrotun su örneklerinde uygulanabilirliğini ölçmek için, standart bir ekleme yöntemi kullanılarak çeşitli su numunelerinde araştırılmıştır. NB'nin farklı konsantrasyonları çeşitli su örneklerine eklenmiş ve DPV tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. NB'nin elde edilen geri kazanım sonuçları Tablo 5'te özetlenmiştir. Au-NP'ler ile modifiye edilmiş elektrotun, gerçek örneklerde NB'ye (% 96,2–102,2) karşı mükemmel bir geri kazanım gösterdiği ifade edilmiştir.

**Tablo 5.** AuNP Modifiye Elektrot İçin Gerçek Örneklerde NB'nin DPV Kullanılarak Belirlenmesi

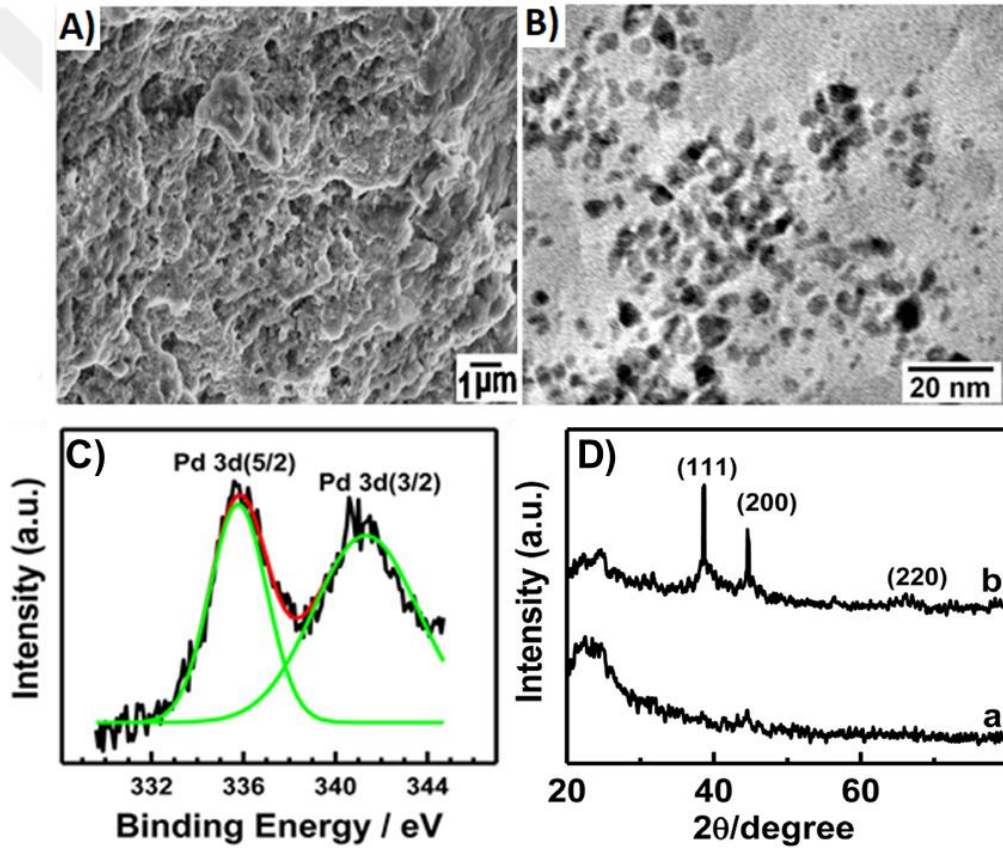
Örnek	Eklenen/ $\mu\text{M}$	Bulunan <sup>a</sup> / $\mu\text{M}$	Geri kazanım/%	RSD (%)
Musluk suyu	-	-	-	-
	10	9,85	99,1	2,7
İçme suyu	-	-	-	-
	10	10,06	100,6	2,1
Atık su	-	-	-	-
	10	10,02	100,2	3,9

<sup>a</sup>Standart ilave metodu

Ganesan ve grubu tarafından 2014 yılında yapılan bir çalışmada biyopolimer ve silika (GG-g-PAM-silika) kompoziti içerisine paladyum nanopartikülleri katılarak bir paladyum nanokompozit materyali (Pd-GG-g-PAM-silika) elde etmeyi amaçlamışlardır. Bu amaç doğrultusunda GG-g-PAM, Tetraethoxyorthosilicate (TEOS) ve amonyak çözeltileri ayrı ayrı olarak hazırlanmış ve bu üç çözelti karıştırılmıştır. Daha sonra karışım buharlaştırılarak GG-g-PAM-silika materyali elde edilmiştir. Elde edilen GG-g-PAM-silika çözeltilisine PdCl<sub>2</sub> çözeltisi ilave edilerek karıştırılmış ve karışım kurutulularak Pd-GG-g-PAM-silika materyali elde edilmiştir. Bu nanokompozit yapının artan pik akımı ve iyi tanımlanan pik ayrımları ile hidrazin (HZ) için yüksek katalitik aktivite sergilediği belirlenmiştir. Ganesan ve grubu aynı yıl içerisinde yayınlamış oldukları bir diğer çalışmada Pd-GG-g-PAM-silika materyalini, nitrobenzenin belirlenmesi için kullanmış ve mükemmel bir analitik performans sergilediği belirtilmiştir. Nanokompozit yüzeyleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışınları kırınım (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri ile karakterize edilmiştir. HZ'in tayini için kronoamperometri ve dönüşümlü

voltametri tekniklerinden faydanılmış ve LOD değerleri hesaplanmıştır. NB' in kinetik parametreleri ise linear sweep voltametrisi (LSV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve kromoamperometri teknikleri kullanılarak araştırılmıştır (Rastogi et al. 2014).

Pd-GG-g-PAM-silika nanokompozit yapının yüzey morfolojisine ait SEM ve TEM görüntüleri Şekil 54.A ve Şekil 54.B'de gösterilmiştir. SEM görüntüsünden, GG-g PAM-silika gözeneklerinde PdNP'lerin önemli ölçüde biriktiğinin açıkça görüldüğü ve kompozitte paladyum varlığı, enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDAX) ile doğrulandığı belirtilmiştir. TEM görüntüsünde ise kümeleşen bazı PdNPs ile birlikte küresel PdNP'lerin matris içinde dağıldığı ve PdNP'lerin ortalama parçacık boyutunun 6-10 nm çapında olduğu ifade edilmiştir. Pd metalinin varlığını kanıtlamak için Pd-GG-g-PAM-silikadaki Pd'nin XPS spektrumu Şekil 54.C'de gösterilmektedir.

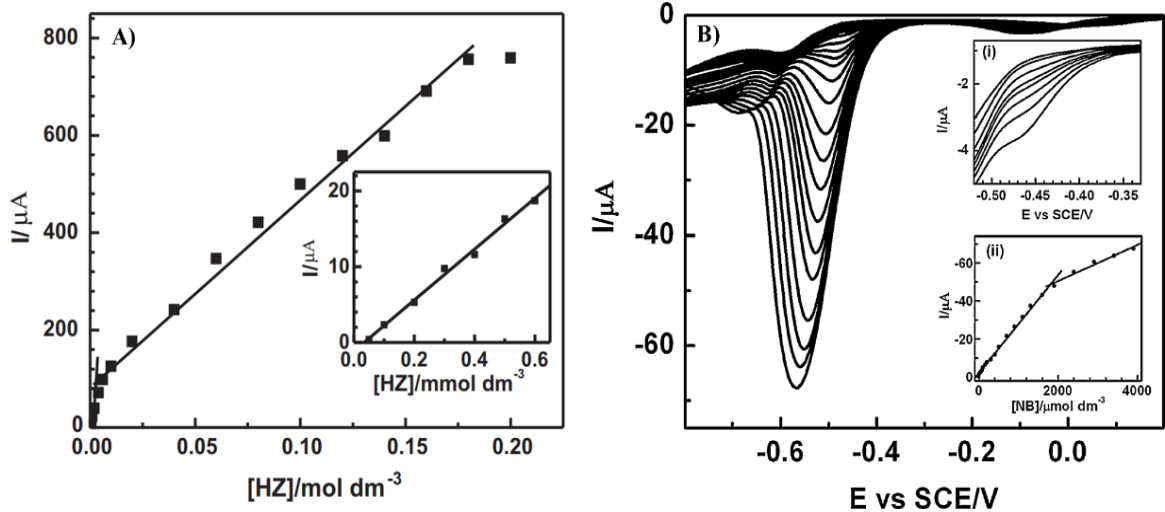


**Şekil 54.** Pd-GG-g-PAM-silika materyalinin A) SEM görüntüsü, B) TEM görüntüsü, C) Pd 3d çekirdek seviyesi XPS spektrumu ve D) (a) GG-g-PAM-silica ve (b) Pd-GG-g-PAM-silica XRD spektrumları.

Pd 3d için çekirdek seviye spektrumu, sırasıyla Pd 3d<sub>5/2</sub> ve Pd 3d<sub>3/2</sub>'ye karşılık gelen 335,7 ve 341,2 eV'da iki tepe gösterdiği ve Pd metalinin varlığını doğruladığına dikkat çekilmiştir. GG-g-PAM-silika ve Pd-GGg-PAM-silika materyallerinin XRD yöntemi kullanılarak belirlenen yapısal karakterizasyonuna ait spektrumlar sırasıyla Şekil 54.D (a) ve (b)'de gösterilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde GG-gPAM-silika materyali için, polimerin amorf yapısından ve

tipik bir içi boş silika deseninden kaynaklanabileceği düşünülen  $23^\circ$  civarında yalnızca geniş bir pik gösterdiği belirtilmiştir. Pd-GGg-PAM-silika materyali için ise  $23^\circ$ 'deki pikin yanı sıra kübik PdNP'lerin (111), (200), (220) kristal düzlemlerine karşılık gelen sırasıyla  $38.4^\circ$ ,  $44.7^\circ$  ve  $66.5^\circ$ 'te üç pik daha gösterdiği ifade edilmiştir. Ayrıca (111)'deki PdNP'lerin kristalit boyutu Scherrer denkleminde  $6,5$  nm olarak hesaplanmış ve TEM tarafından incelenen PdNP'lerin boyutuyla yaklaşık olarak uyumlu olduğu görüşü bildirilmiştir.

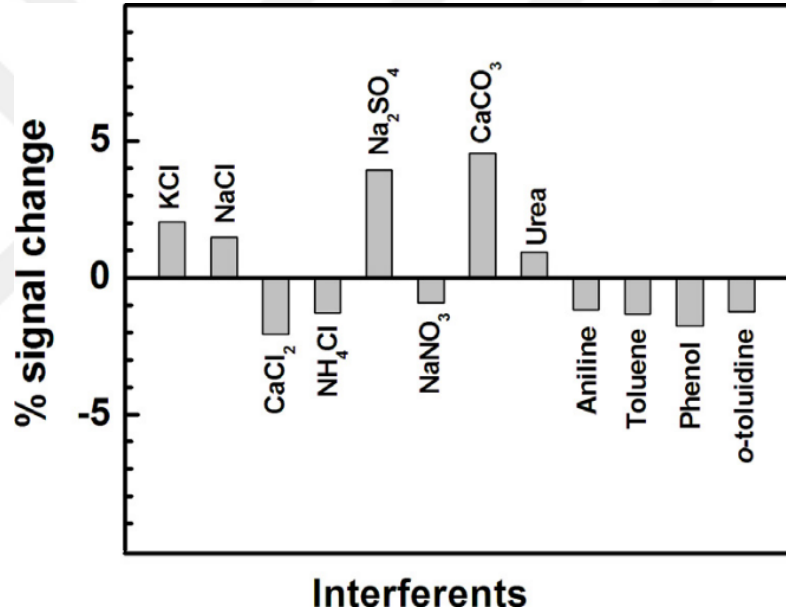
Şekil 55.A GC/Pd-GGg-PAM-silika için peşpeşe HZ ilavesiyle kaydedilen HZ oksidasyonuna ait kalibrasyon grafiğini göstermektedir. HZ konsantrasyonunun  $50 \mu\text{M}$ 'dan  $0,6$  mM'a artmasıyla anodik akımın lineer olarak arttığı ve daha sonra farklı eğimlerle  $180$  mM'a kadar lineer olarak arttığı bulunmuştur.  $180$  mM'ın üzerinde HZ konsantrasyonunun daha fazla artmasıyla, akımın doğrusallıktan saptığı görülmüştür. GC/Pd-GG-g-PAM-silika elektrotunda gözlenen iki farklı eğim, elektrot yüzeyinde oluşan ürünler nedeniyle HZ'nin oksidasyon kinetiğindeki değişimi göstermektedir. Art arda HZ eklenmesiyle, anodik pik potansiyelinin daha pozitif değerlere kaydığı, ve bu kaymanın elektrot yüzeyi etrafındaki pH'ı azaltan HZ oksidasyonu sırasında protonların salınmasından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda ( $180$  mM) bile HZ konsantrasyonu ile akımın doğrusal artışı, HZ'i oksitlemek için Pd-GG-g-PAM-silika nanokompozitinin yüksek verimliliğine işaret ettiği belirtilmiştir. Ayrıca daha az sayıda girişim yapan tür ile dedeksiyon limiti  $4,1 \mu\text{M}$  olarak bulunmuştur.



**Şekil 55.** GC/Pd-GG-g-PAM-silika nanokompozit materyali için  $0,1$  M PBS ( $\text{pH } 7,0$ ) çözeltisi içerisinde A) HZ'in art arda ( $50 \mu\text{M}$ 'dan  $200,0$  mM'a kadar) ilavesiyle  $20 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlardan  $I_{\text{pa}}$ 'ya karşı [HZ] grafiği. Ek;  $50 \mu\text{M}$  ile  $0,6$  mM arasındaki kalibrasyon grafiğinin doğrusal aralığını gösterir. B) NB'nin art arda eklenmesi ile kaydedilen diferansiyel puls voltamogramları. Ek (i);  $0,0$  ile  $75 \mu\text{M}$  NB arasındaki diferansiyel puls voltamogramlarının büyütülmüş görünümü, (ii); NB konsantrasyonuna karşı pik akımlarının grafiği.

GC/Pd-GG-gPAM-silika materyalinden yararlanarak NB'in elektrokimyasal tayini için art arda NB ilavesiyle kaydedilen bir dizi DPV cevapları Şekil 55.B' de gösterilmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde, -0,45 V civarında NB'nin redüksiyonuna atfedilen pik akımının her NB eklendiğinde arttığı ve pozitif potansiyellere doğru hafifçe kaydığı görülmüştür. Elde edilen kalibrasyon eğrilerinden yapılan hesaplamalarda dedeksiyon limitinin ve hassasiyetin sırasıyla 0,06  $\mu\text{M}$  ve 26,37  $\mu\text{A mM}^{-1}$  olduğu saptanmıştır.

NB'nin belirlenmesi için tasarlanan GC/PdGG-g-PAM-silika malzemesinin seçiciliği, olası enterferansların etkilerini değerlendirmek için LSV tekniğinden faydalanarak araştırılmıştır. Şekil 56, KCl, NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{CaCO}_3$  gibi yaygın enterferans yapan türlerin 50 kat fazlası, fenol, anilin, toluen, o-toluidin (10 kat fazla) ve üre (50 kat fazla) gibi bazı organik türlere karşılık 1,0 mM NB varlığında akım sinyalindeki % değişimi göstermektedir.

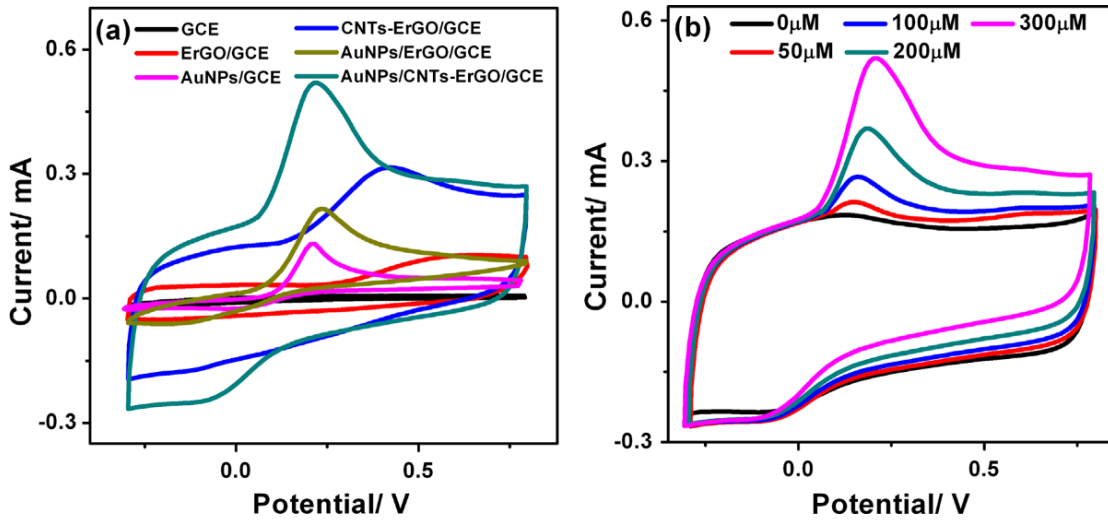


**Şekil 56.** GC/Pd-GG-g-PAM-silika materyali için olası girişim yapabilecek türlerin yüksek konsantrasyonu ile 1,0 mM NB varlığında 0,1 M PBS çözeltisinde akım sinyalindeki değişim yüzdesi.

Bu sonuçlar, 50 kat fazla ortak girişim yapan iyonların, 50 kat fazla üre ve 10 kat fazla belirli organik türlerin 1,0 mM NB sinyali üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. GC/Pd-GG-g-PAM-silika elektrotunun HZ'in seçiciliği için yapılan çalışmada ise girişim yapabilecek türlerden yalnızca birkaç iyonun akım sinyaline ciddi şekilde etkisi dışında diğer türlerin genel olarak HZ'in belirlenmesinde kayda değer bir etki sergilememiştir. Bu sonuçlardan, GC/PdGG-g-PAM-silika malzemesinin yaygın enterferanslar üzerinde NB ve HZ için iyi seçicilik gösterdiği belirtilmiştir.

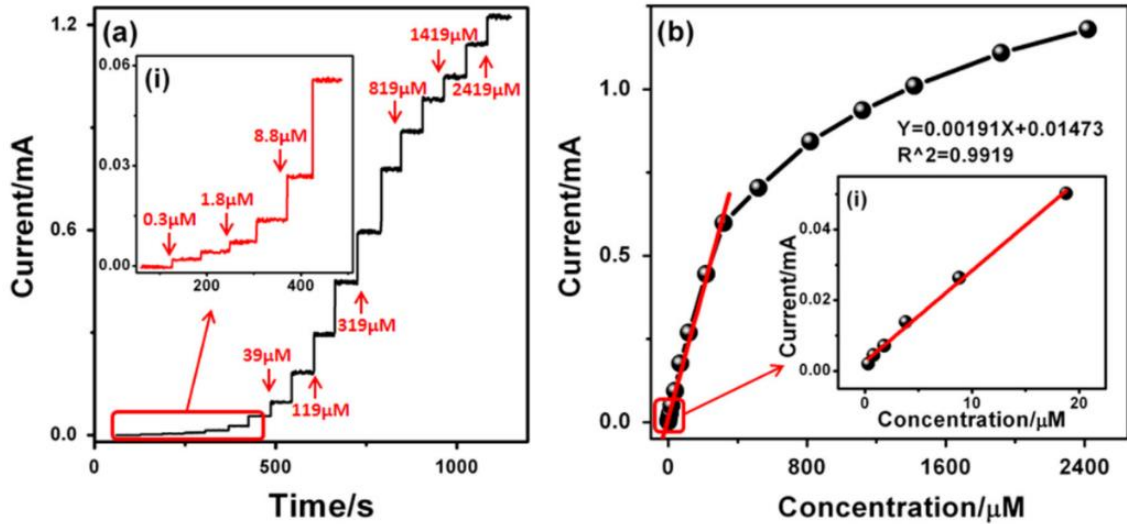
Hu ve grubunun hidrazinin elektrokimyasal belirlenmesi üzerine 2016 yılında yapmış oldukları bir çalışmada ise camı karbon elektrot (GCE) üzerinde karbon nanotüplerin elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit kompozit filmin (CNTs-ErGO) Au nanoparçacıkları (AuNP'ler) ile kaplanmasıyla bir hidrazin sensörü elde etmeyi amaçlamışlardır. Bu amaç doğrultusunda hazırlanan AuNPs/CNTs-ErGO/GCE kompozit elektrotta altın nanopartiküllerin varlığı SEM ve AFM tekniklerinden faydalanarak araştırılmıştır. Hidrazin belirlenmesi için ise kompozit elektrotun elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesinde dönüşümlü voltametri ve potansiyel amperometri teknikleri kullanılmıştır (Hu et al. 2016).

Şekil 57.a, hidrazin varlığında -0,3 V ile 0,8 V potansiyel aralığında boş GCE ve modifiye elektrotlar için kaydedilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. Boş GCE için hiçbir belirgin redoks piki görülmezken, ErGO, GCE yüzeyine modifiye edildiğinde yaklaşık 0,70 V'ta zayıf, CNTs-ErGO/GCE elektrotu için ise 0,422 V'luk potansiyelde bariz hidrazinin oksidasyon piki görülmüştür. Bununla birlikte, AuNP'lerin ilgili elektrotlar (GCE, ErGO/GCE ve CNT'ler ErGO/GCE) üzerinde birikmesinden sonra bu oksidasyon piklerinin daha belirgin olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca farklı hidrazin konsantrasyonlarında AuNPs/CNTs-ErGO/GCE kompozit elektrotun katalitik davranışı araştırılmıştır. Şekil 57.b, hidrazin konsantrasyonunun 0  $\mu\text{M}$ 'den 300  $\mu\text{M}$ 'ye artmasıyla oksidasyon pik akımının arttığı görülmüş olup AuNPs/CNTs-ErGO/GCE elektrotun gelişmiş elektrokatalitik ve hızlı elektron transferi özelliği nedeniyle hidrazine karşı iyi bir performans sergilediği belirtilmiştir.



**Şekil 57.** 0,1 M PBS'de 100  $\text{mV s}^{-1}$  tarama hızında (a) 300  $\mu\text{M}$  hidrazin varlığında boş GCE, ErGO/GCE, CNTs-ErGO/GCE, AuNPs/CNTs ErGO/GCE, AuNPs/GCE ve AuNPs/ErGO/GCE elektrotları için; (b) AuNPs/CNTs-ErGO/GCE kompozit elektrotu için 0, 50, 100, 200 ve 300  $\mu\text{M}$  hidrazin konsantrasyonları varlığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

Hassasiyet, tespit sınırı, cevap süresi ve doğrusal konsantrasyon aralığını araştırmak için optimize edilmiş AuNPs/CNTs-ErGO/GCE elektrotu üzerinde amperometrik deneyler de yapılmıştır. Şekil 58.a, 0,21 V'ta 0,3-2419  $\mu\text{M}$  aralığında art arda hidrazin eklenerek kompozit elektrotun amperometrik akım cevabını, ek görüntü ise 0,3  $\mu\text{M}$  ila 18,8  $\mu\text{M}$  aralığıda daha düşük bir konsantrasyon değişimi için büyütülmüş cevap eğrisini göstermektedir. Karıştırılan fosfat tamponu (PBS) çözeltisine hidrazin damlatıldığında oksidasyon akımının kararlı bir değere ulaşmak için dik bir şekilde yükseldiği belirtilmiştir. AuNPs/CNTs-ErGO/GCE elektrotunun 3 saniye içinde sabit durum akımının %95'ini gerçekleştirebileceği ve böylece elektrotun hızlı amperometrik yanıt davranışına sahip olduğu ifade edilmiştir. Şekil 58.b, hidrazin konsantrasyonuna karşı oksidasyon akımının grafiğini göstermektedir. Grafik incelendiğinde, kompozit elektrot için 0,3-319  $\mu\text{M}$  aralığında iyi bir doğrusal yanıt gösterdiği, hassasiyetin  $9,73 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1} \text{cm}^{-2}$  ve hesaplanan minimum tespit sınırının  $0,065 \mu\text{M}$ 'a kadar düşebileceği sonucuna varılmıştır.



**Şekil 58.** (a) AuNPs/CNTs-ErGO/GCE'nin 0,21 V'luk potansiyelde 0,1 M PBS'de (pH 7,4) 0,3  $\mu\text{M}$ 'dan 2419  $\mu\text{M}$  arasında art arda hidrazin ilavesi için kaydedilen amperometrik akım cevabı; (i): 0,3  $\mu\text{M}$ 'dan 18,8  $\mu\text{M}$ 'a kadar çok düşük bir hidrazin konsantrasyonunun amperometrik akım cevabı; (b) hidrazin konsantrasyonuna karşı oksidasyon akımı değerinin lineer grafiği; (i): 0,3–18,8  $\mu\text{M}$ 'lik düşük konsantrasyon için doğrusal çizim.

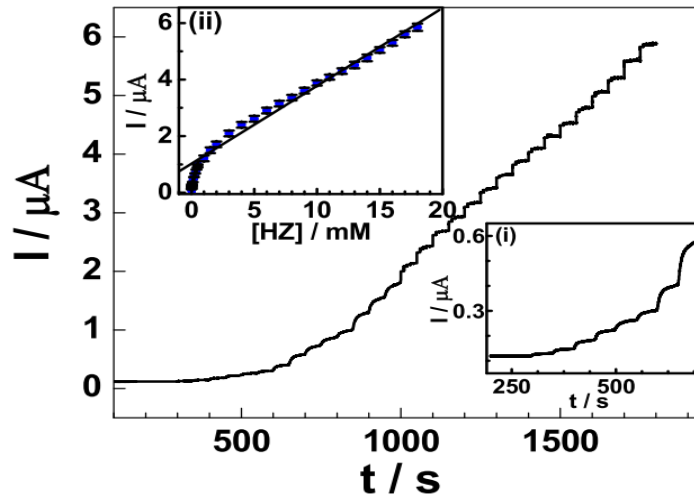
Çalışmanın devamında AuNPs/CNTs-ErGO/GCE kompozit elektrotun güvenilirliğini ve seçiciliğini değerlendirmek için gerçek numune analizi ve girişim çalışmaları yapılmıştır. Gerçek numune analizi için bilinen hidrazin çözeltisi konsantrasyonlarında amperometrik çalışmalar yapılmıştır. Musluk suyu ile hazırlanan 5, 10, 50, 100, 200 ve 300  $\mu\text{M}$  konsantrasyonlu hidrazin numunelerinin amperometrik deney sonuçları Tablo 6'da gösterilmektedir. Seçicilik çalışmaları için ise hidrazin miktarının 10 katı kadar eklenen  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gibi iyonlar varlığında akımda önemli ölçüde bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu sonuçlar AuNPs/CNTs-ErGO/GCE elektrotunun gerçek numunelerde

hidrazin tayini için verimli bir şekilde kullanılabilceğini ve iyi bir seçiciliğe sahip olduğunu göstermektedir.

**Tablo 6.** Gerçek örneklerde hidrazinin belirlenmesi

Örnek	Eklenen Hidrazin ( $\mu\text{M}$ )	Bulunan Hidrazin ( $\mu\text{M}$ )	Geri kazanım (%)
1	5	$5,08 \pm 0,06$	101,6
2	10	$10,2 \pm 0,15$	102,0
3	50	$49,1 \pm 0,60$	98,20
4	100	$102,5 \pm 2,50$	102,5
5	200	$197,1 \pm 4,9$	98,55
6	300	$306,5 \pm 6,8$	102,1

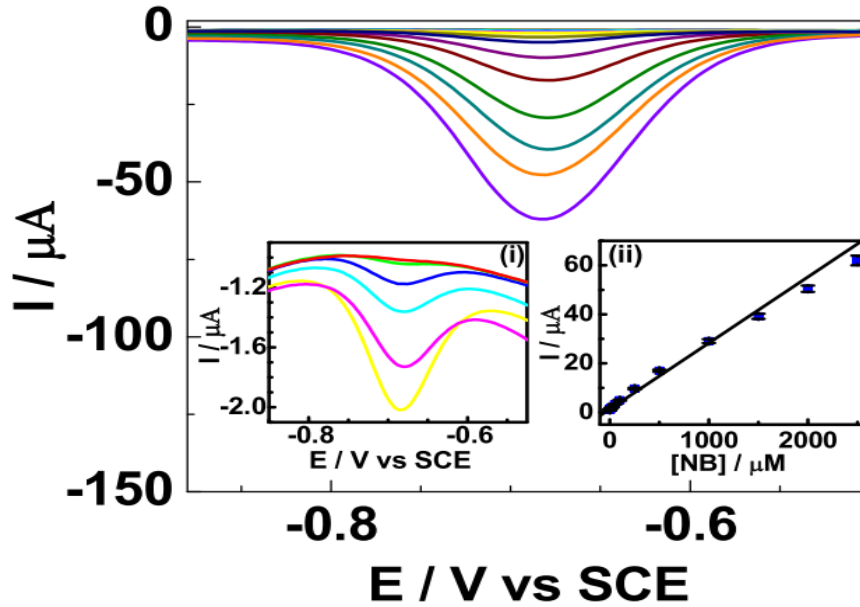
Ganesan ve grubunun 2017 yılında yapmış oldukları bir çalışmada hidrazin (HZ) ve nitrobenzenin (NB) elektrokimyasal belirlenmesi için altın nanoparçacıklarla dekore edilmiş mezogözenekli silika mikro küreleri (Au-MSM) camsı karbon elektrot yüzeyine modifiye etmişlerdir. Au-MSM kompozit malzemede altın nanoparçacıkların varlığı ve oluşumu, XRD, enerji dağılımlı XPS, SEM, TEM ve elektrokimyasal yöntemlerle doğrulanmıştır. GC/Au-MSM'nin HZ ve NB'ye yönelik elektrokatalitik algılama davranışı, amperometri ve diferansiyel puls voltametri gibi çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılarak ayrıntılı olarak araştırılmıştır. HZ ve NB'nin elektrokimyasal belirlenmesi için tasarlanan modifiye elektrotun analitik verimi çeşitli su örneklerinde incelenmiş ve seçicilik çalışmaları, potansiyel olarak girişim yapan bileşiklerin varlığında da belirlenmiştir (Gupta *et al.* 2017).



**Şekil 59.** GC/Au-MSM elektrotunda farklı HZ ilaveleri için amperometrik akım-zaman eğrileri. (i), düşük HZ konsantrasyonlarında (5,0-200,0  $\mu\text{M}$ ) büyütülmüş görünümü gösterir. (ii), amperometrik akım-zaman eğrisi için karşılık gelen doğrusal kalibrasyon grafiğini gösterir.

Şekil 59, GC/Au-MSM elektrodu için 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7.0) peş peşe HZ ilaveleri için amperometrik akım-zaman cevaplarını göstermektedir. HZ'nin art arda eklenmesi, akım sinyalinin artmasıyla sonuçlanan 50 s'lik bir zaman aralığı ile 300 s sonra gerçekleştirilmiştir. Modifiye elektrotun her HZ ilavesi için 0,5 mM ile 180  $\mu$ M arasında elde edilen lineer kalibrasyon eğrisi sonuçlarına göre hızlı, hassas ve tekrarlanabilir bir amperometrik cevap verdiği belirtilmiştir.

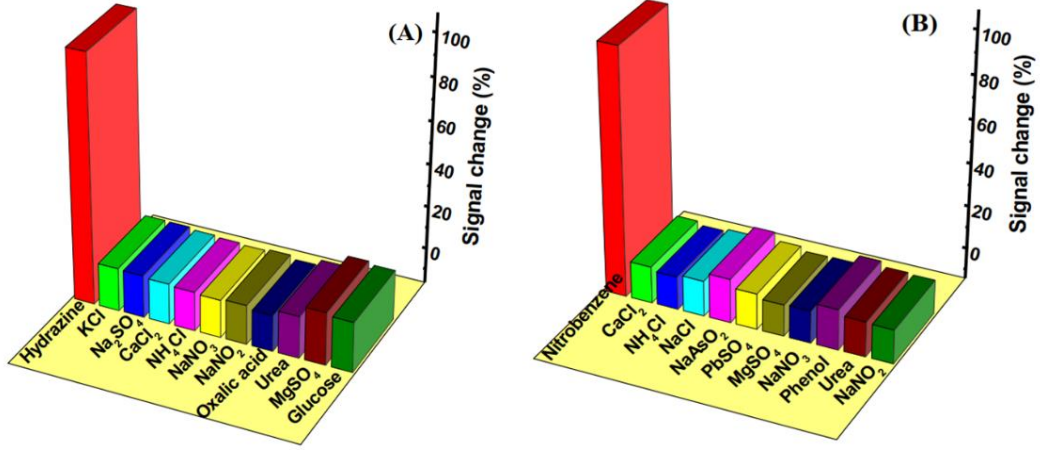
GC/Au-MSM modifiye elektrodunda ayrıca NB'nin elektrokimyasal belirlenmesi DPV tekniğinden faydalanılarak 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,0) farklı NB konsantrasyonlarında DPV cevapları kaydedilmiştir (Şekil 60). Bu cevaplardan oluşturulan grafik incelendiğinde, yaklaşık -0,68 V'da NB'nin redüksiyonuna ait bir pik görülmüş ve NB'nin belirlenmesi için dedeksiyon limiti 0,015  $\mu$ M olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 60.** GC/Au-MSM modifiye elektrota ait çeşitli NB eklemeleri için kaydedilen DPV voltamogramları. (i), düşük NB konsantrasyonunda (0,1-20,0  $\mu$ M) büyütülmüş görünümü, (ii), DPV voltamogramları için doğrusal kalibrasyon grafiğini gösterir.

Çalışmanın devamında HZ ve NB tayini için hazırlanan GC/Au-MSM'nin seçiciliği ve performansı çeşitli potansiyel olarak girişim yapan türlerin 100 kat fazlası varlığında araştırılmıştır (Şekil 61). HZ tayini için amperometrik cevaplar incelendiğinde girişim yapan birkaç türün ( $MgSO_4$  ve glukoz gibi) yanıt sinyalinde %5'ten fazla değişikliğe neden olduğu, buna karşın KCl,  $Na_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaNO_2$ , oksalik asit ve üre gibi diğer birçok girişimin %5'ten daha az değişikliğe neden olduğu bulunmuştur (Şekil 61.A). NB'nin belirlenmesi için ise DPV tekniği kullanılarak cevaplar incelendiğinde, akım yanıtında sadece  $NaAsO_2$  %5'ten fazla değişikliğe neden olurken,  $CaCl_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $PbSO_4$  ve fenol akımda  $\pm 2$  ile  $\pm 5$ 'lik bir değişikliğe, geri kalan türlerin  $\pm$  %2'den bile daha az değişikliğe neden olduğu

belirtilmiştir (Şekil 61.B). Bu sonuçlar, GC/Au-MSM elektrotunun, karmaşık matrisli numunelerde HZ ve NB tayini için oldukça yüksek seçiciliği ile kullanılabilceği rapor edilmiştir.

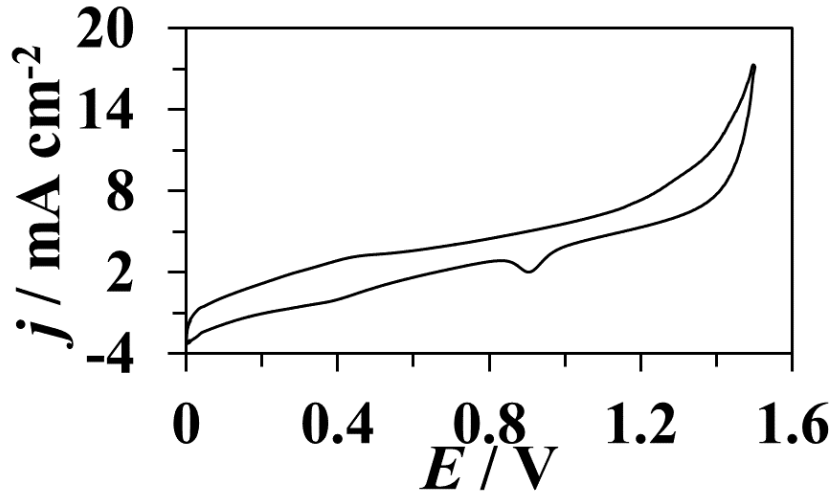


**Şekil 61.** GC/Au-MSM modifiye elektrodu için A) 1,0 mM HZ, B) 0,1 mM NB ile 100 kat fazla farklı yabancı bileşikler varlığında akım sinyalindeki yüzde değişimin grafiği.

NB'nin belirlenmesi için ise DPV tekniği kullanılarak cevaplar incelendiğinde, akım yanıtında sadece NaAsO<sub>2</sub> %5'ten fazla değişikliğe neden olurken, CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, PbSO<sub>4</sub> ve fenol akımda ±2 ile ±5'lik bir değişikliğe, geri kalan türlerin ± %2'den bile daha az değişikliğe neden olduğu belirtilmiştir (Şekil 61.B). Bu sonuçlar, GC/Au-MSM elektrotunun, karmaşık matrisli numunelerde HZ ve NB tayini için oldukça yüksek seçiciliği ile kullanılabilceği rapor edilmiştir.

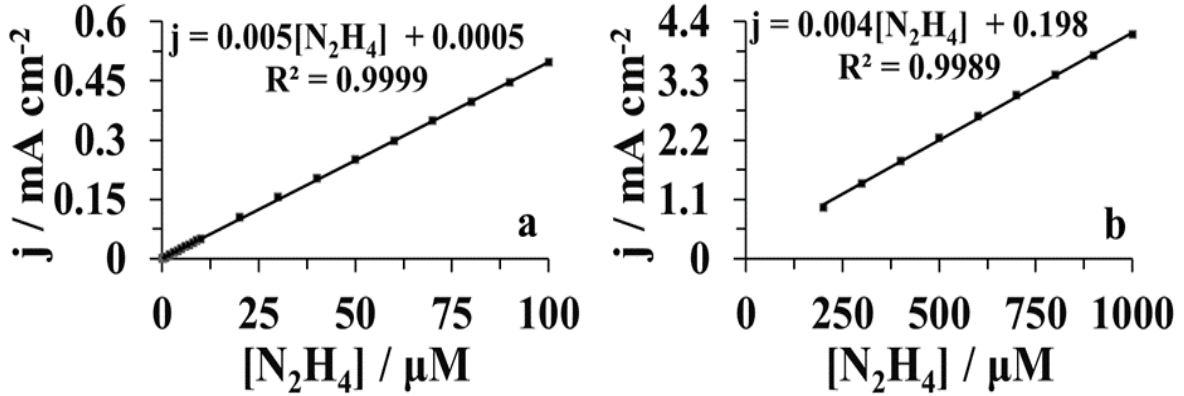
Hamidi ve arkadaşları tarafından 2017 yılında yapılan bir çalışmada öncelikle AuNP-MWCNT nanohibrit yapı elde etmek amacıyla altın nanopartiküller (AuNP), çözücü ve indirgeyici madde içermeyen in-situ şartlar altında termal bir yöntemle çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) yüzeyinde biriktirilmiş ve bu nanohibrit yapı camı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Daha sonra amperometri ve diferansiyel puls voltametri yöntemleri ile hidrazinin belirlenmesi için kullanılmıştır (Hamidi et al. 2017).

Boş bir GCE yüzeyine AuNPMWCNT modifiye edilmiş elektrotta, 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram incelendiğinde yaklaşık 0,9 V'ta altının redüksiyonuna atfedilen karakteristik katodik pikin açıkça görüldüğü ve böylece AuNPs'lerin MWCNT üzerinde termal bir yöntemle başarılı bir şekilde biriktirildiği bildirilmiştir (Şekil 62).



**Şekil 62.** 100 mV s<sup>-1</sup> Tarama Hızında 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisi İçerisinde AuNPs-MWCNTs/GCE'nin Dönüşümlü Voltamogramı.

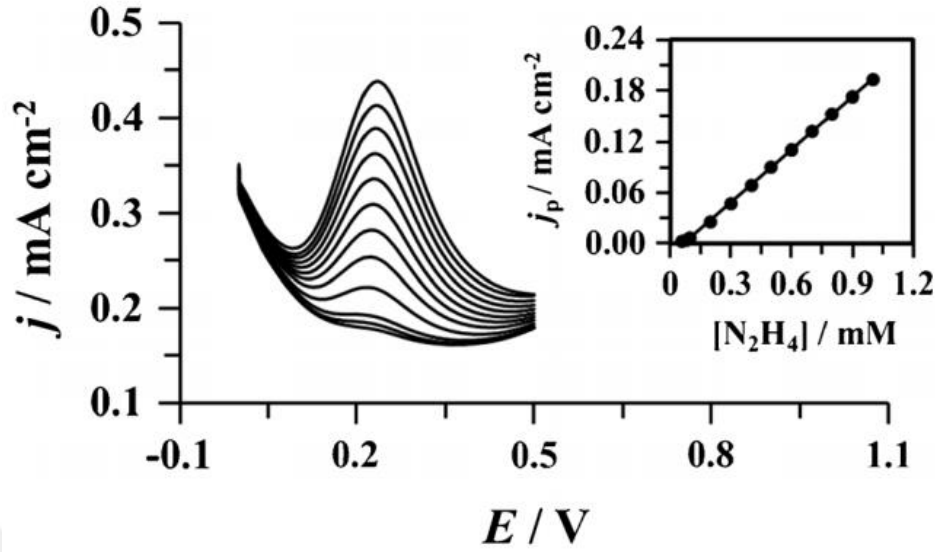
Şekil 63'te AuNP-MWCNT/GCE modifiye elektrotu kullanılarak hidrazin çözeltisinin art arda eklenmesi ile kaydedilen amperometrik cevapların konsantrasyona karşı akım yoğunluğu grafiği gösterilmektedir. Akım yoğunluğu ve hidrazin konsantrasyonu arasındaki ilişki, 0,9995'ten daha iyi korelasyon katsayılarıyla 0,1-100 µM (Şekil 63.a) ve 0,2-1,0 mM (Şekil 63.b) olmak üzere iki konsantrasyon aralığında doğrusal olduğu ve hidrazin ölçümü için dedeksiyon limitinin 30 nM olduğu belirtilmiştir.



**Şekil 63.** 0,1 M fosfat tamponu içerisinde + 0,350 V potansiyelde a) 0,1-100 µM ve b) 0,2-1,0 mM aralığında hidrazin konsantrasyonlarına karşı amperometrik akım yoğunluğu cevapları.

AuNP-MWCNT modifiye elektrotun analitik özellikleri ayrıca diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi kullanılarak da değerlendirilmiştir. Bu amaçla, 0,06-1,0 mM aralığında farklı konsantrasyonlarda hidrazin içeren fosfat tamponu (0.1 M, pH = 7) içerisinde DPV yanıtları kaydedilmiş ve pik akım yoğunluğu ve hidrazin konsantrasyonu arasındaki ilişki, 0,9995'ten daha iyi bir korelasyon katsayısı doğrusal olduğu belirtilmiştir (Şekil 64). Amperometri ile hidrazinin belirlenmesine ait analitik sonuçların, DPV ile elde edilenlerden

daha üstün, ölçüm ortamında hidrazin oksidasyon potansiyeline yakın redoks potansiyellerine sahip elektroaktif girişim yapan bileşikler bulunduğu ise daha düşük olduğu ifade edilmiştir.

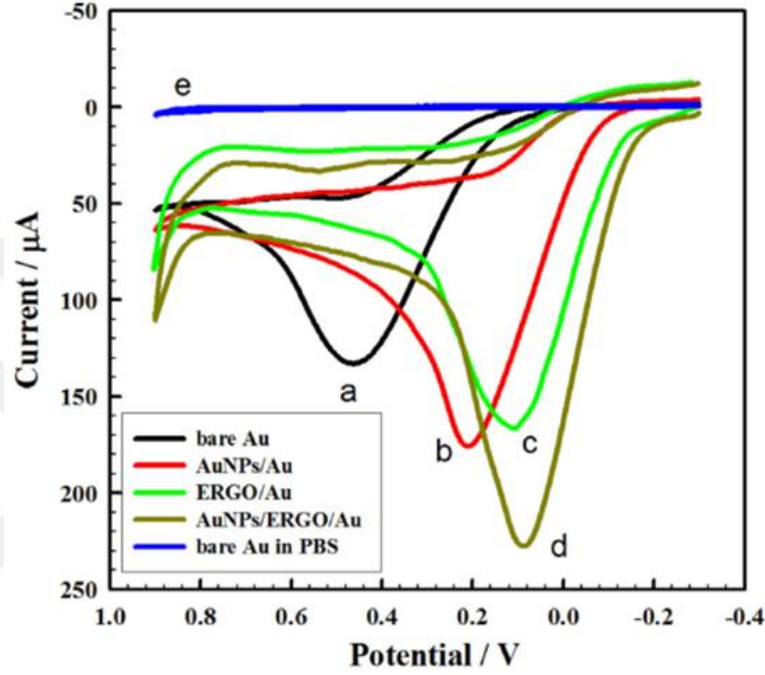


**Şekil 64.** 0,1 M fosfat tamponunda (pH = 7) 0,06-1,0 mM aralığında farklı konsantrasyonlarda hidrazin içeren çözeltide AuNP-MWCNT/GCE'nin diferansiyel puls voltamogramları (Ek: N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> konsantrasyonuna karşı pik akım yoğunluğunun grafiği).

2018 yılında Amin ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise Au nanopartiküller (AuNPs) ile dekore edilmiş grafen bazlı nanoyapılı kompozit (AuNPs/ERGO) bir elektrot elde etmek ve bu elektrotun hidrazinin belirlenmesindeki performansını araştırmışlardır. Öncelikle Au substrat üzerine grafen oksitini (GO) deposizyonu ve ardından GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ERGO/Au elektrotu üzerine AuNP'ler elektrodepozisyon yapılarak AuNPs/ERGO/Au modifiye elektrotu hazırlanmıştır. Modifiye elektrotun karakterizasyon çalışmaları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) teknikleri kullanılarak, elektrokimyasal özellikleri ise dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemlerinden faydalanılarak incelenmiştir (Amin *et al.* 2018).

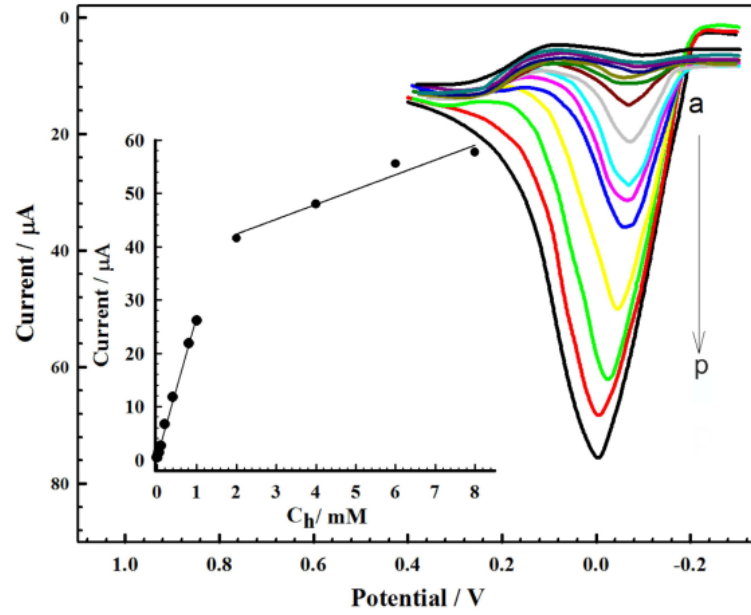
AuNP'ler ve grafene dayalı farklı modifiye elektrotlarda hidrazinin elektrokatalitik oksidasyonu, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 65'de AuNPs/ERGO/Au, AuNPs/Au, ERGO/Au ve boş Au olmak üzere farklı çalışma elektrotları için 0,1 M fosfat tamponunda (PBS) 5 mM hidrazin çözeltisi içerisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Voltamogramlar incelendiğine boş Au elektrotunda hidrazinin elektrooksidasyonu büyük bir potansiyel (+0,461 V) gerektirmekle birlikte düşük bir anodik akım ile sonuçlandığı ve yavaş elektron transfer kinetiği nedeniyle oksidasyon pikinin oldukça geniş olduğu belirtilmiştir. AuNPs/Au elektrodunda elde edilen CV'de ise, boş Au elektroduna kıyasla 0,251 V'luk bir negatife kayma ve daha yüksek bir akım (1,7 kat artış) ile daha düşük

bir potansiyel (0,210 V'luk pik potansiyeli) sergilediği görülmüştür. Au substratı ERGO film ile modifiye edildiğinde, oksidasyon akımında boş Au elektroduna göre 1,6 kat artış ve 0,354 V'luk dikkte değer bir negatif potansiyele kayma fark edilmiştir. AuNPs/ERGO/Au ile modifiye edilmiş elektrot için, boş Au elektrotuna kıyasla Şekil 65.d eğrisinde gösterildiği gibi 0.380 V'luk bir negatif potansiyel kayması sonucu 0.087 V'luk düşük potansiyelde pik akımında iki kat artış hidrazin için iyi belirlenmiş keskin bir oksidasyon piki gözlemlenmiş ve AuNPs/Au elektrotuna göre de elektrokatalitik aktivitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür.



**Şekil 65.** (a) Boş Au, (b) AuNPs/Au, (c) ERGO/Au ve (d) AuNPs/ERGO/Au elektrotlarında 0.1 M PBS'de 5 mM hidrazin içeren çözeltide kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (e) Yalnızca 0,1 M PBS'de boş Au elektrota ait dönüşümlü voltamogramı.

Ayrıca optimum şartlar altında, AuNPs/ERGO/Au modifiye elektrotu için çeşitli hidrazin konsantrasyonlarının DPV ile kaydedilen oksidasyon pik akımları Şekil 66'de gösterilmiştir. 0,8  $\mu\text{M}$ 'dan 8000  $\mu\text{M}$ 'a kadar hidrazin konsantrasyonunun artması ile anodik pik akımının da arttığı görülmüştür. Şekil 66'in ekinde  $I_{pa}$ 'ya karşı hidrazin konsantrasyonunun ( $C_h$ ) grafiği gösterilmiştir. Bu grafik farklı eğimlere sahip iki doğrusal parçadan oluştuğu ve 0,8-1000  $\mu\text{M}$  aralığında 26  $\mu\text{A mM}^{-1}$ , 2000-8000  $\mu\text{M}$  aralığında ise 2,79  $\mu\text{A mM}^{-1}$ 'lık bir duyarlılık gözlemlendiği belirtilmiştir. Düşük hidrazin konsantrasyonlarında oluşan  $\text{N}_2$  kabarcıkları, hidrazinin elektrot yüzeyine doğru difüzyonunu tamamen engellemek için yeterli olmadığı, hidrazin konsantrasyonu arttığında ise aktif bölgelerde  $\text{N}_2$  yayılımı difüzyon hızını azaltacak ve mevcut sinyalde bir azalmaya neden olacak şekilde oldukça kuvvetli olduğu ifade edilmiştir.



**Şekil 66.** 0,1 M PBS’de 0,8  $\mu\text{M}$  ile 8000  $\mu\text{M}$  aralığında çeşitli hidrazin konsantrasyonlarında AuNPs/ERGO/Au elektrotu için kaydedilen diferansiyel puls voltamogramları.

Elde edilen AuNPs/ERGO/Au modifiye elektrot için girişim yapabilecek çeşitli bileşiklerin hidrazin tayini üzerindeki etkisi ve gerçek numunelerde doğruluğu araştırılmıştır. Fosfat tamponunda  $10^{-4}$  M hidrazin tayini için 100 katı kadar çözeltiliye  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , tartarik asit, oksalik asit ve sitrik asit gibi yabancı türler eklenerek incelenmiştir. Sonuçlar ortak iyonların varlığında bazı türler için bir değişim gözlenmezken birkaç tür için % 6’lık bir sinyalde değişim ile yüksek seçicilik gösterdiği bildirilmiştir. Tablo 7’de üç musluk suyu numunesine farklı hidrazin konsantrasyonları eklenmiş ve tasarlanan elektrot kullanılarak elde edilen analiz sonuçları gösterilmiştir. Geri kazanım sonuçlarının yeterli ve gerçek numunelerde hidrazin tayini için kullanılabilir bir modifiye elektrot olduğu önerilmektedir.

**Tablo 7.** AuNPs/ERGO/Au Modifiye Elektrot İçin Musluk Suyu Numunelerinde Hidrazin Tayini İçin Geri Kazanım Testi Sonuçları

Musluk suyu örneği	Eklenen hidrazin/ $\mu\text{M}$	Bulunan hidrazin/ $\mu\text{M}$	Geri kazanım/%
1	40	37,6	93,9
2	100	104,2	104,2
3	400	420,9	105,2

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyaller

#### Kullanılan kimyasal maddeler

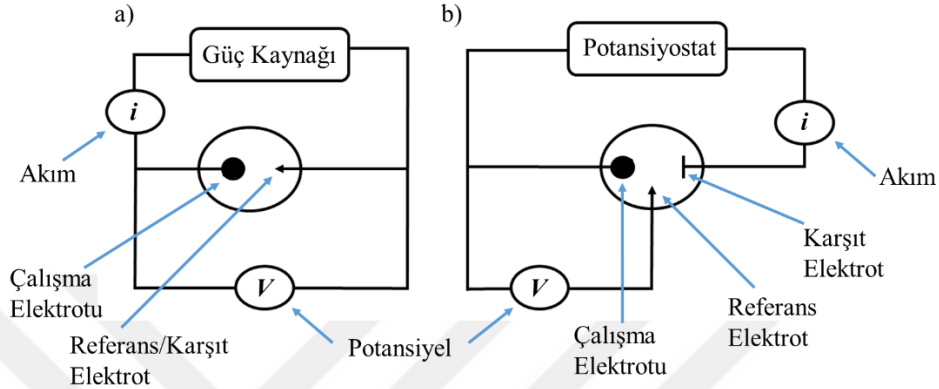
5-amino (1,10) fenantrolin (Sigma-Aldrich), 4-Aminopiridin (Sigma-Aldrich), Asetonitril (Sigma-Aldrich), tetrafloroborik asit (Sigma-Aldrich), tert-Bütül nitrit (Sigma-Aldrich), tetrabutylamonyum tetrafloroborat (Sigma-Aldrich), tetrakloroaurik asit (Sigma-Aldrich), potasyum heksakloroplatinat (IV) (Sigma-Aldrich), sodyum tetrakloropaladat (II) (Sigma-Aldrich), potasyum nitrat (Sigma-Aldrich), potasyum klorür (Sigma-Aldrich), potasyum ferrisiyanür (III) (Sigma-Aldrich), ferrosen (Sigma-Aldrich), hekza amin rutenyum (III) klorür (Sigma-Aldrich), sülfirik asit (Sigma-Aldrich), nitrobenzen (Acros Organics), hidrazin hidrat (Fluka), potasyum fosfat dibazik (Sigma-Aldrich), potasyum fosfat monobazik (Sigma-Aldrich).

#### Elektrokimyasal Hücreler

Elektrik akımı yardımıyla kimyasal dönüşümlerin gerçekleştirildiği elektron alışverişine dayalı işlemler, elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Bir elektrokimyasal hücre, herbirisi uygun bir elektrolit çözeltisine daldırılmış, elektrotlar olarak isimlendirilen iki elektriksel iletken oluşmaktadır. Elektrokimyasal hücrede bir akım oluşabilmesi için, (1) elektrotların bir metal iletkenle dış bağlanılarının sağlanması, (2) çözeltiler arasında birinden diğerine iyon geçişine imkan verecek bir temas olması ve (3) her iki elektrodun her birinde bir elektron aktarım reaksiyonunun gerçekleşmesi gereklidir. Elektrokimyasal çalışmalar, iki elektrotlu veya üç elektrotlu hücrelerde gerçekleştirilebilir (Şekil 67). Bir çalışma elektrodu ile karşıt elektrot içeren iki elektrotlu hücrelerde, elektrot potansiyeli ve indirgenme-yükseltgenme potansiyelinin belirlenememesinin yanında bağlı elektrot potansiyeli belirsizdir. Potansiyelin kontrol edilebildiği çalışmalarda yaygın olarak kullanılan üç elektrotlu hücreler ise çalışma, karşıt ve referans elektrotlardan oluşmaktadır ve elektrotlar, içerisinde elektroaktif tür ile destek elektrolit çözeltisi içeren bir çözücüye daldırılır. Bu tür elektrokimyasal sistemlerde, çalışma elektrotunun potansiyeli, referans elektrota göre belirlendiğinden reaksiyonun tüm aşamasında elektrot potansiyeli bilinen bir değere sahiptir. Yapılacak çalışma elektrokimyasal reaksiyonun türüne göre açık ya da kapalı tip hücrede gerçekleştirilebilir. Hücre seçiminde atmosferik oksijenin indirgeyici etkisini ortadan kaldırmak için çoğunlukla açık tip hücre yerine kapalı tip

hücre tercih edilir. Özellikle elektrokimyasal indirgeme reaksiyonları sırasında oksijen kolay bir şekilde indirgendiği için bu çalışmalar kapalı tip hücrelerde yapılmalıdır. Bunun yanında elektrokimyasal reaksiyonu çözülmüş oksijenin bozucu etkisinden de korumak için nitrojen gibi inert gazların atmosferi altında kapalı tip hücrelerde çalışılmalıdır.

Tez kapsamında yapılan elektrokimyasal çalışmalar, tip üç elektrotlu hücrede gerçekleştirildi ve çalışma öncesinde elektrokimyasal çözeltiden inert azot gazı geçirildi.



**Şekil 67.** a) İki elektrotlu ve b) üç elektrotlu hücrelerin şematik gösterimi (Raccichini et al. 2019).

## Elektrotlar

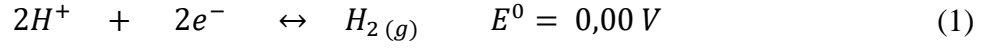
Çalışma elektrotu, karşıtl elektrot ve referans elektrot olmak üzere üç elektrotlu hücrelerde üç tip elektrot kullanılmaktadır.

### Referans elektrotlar

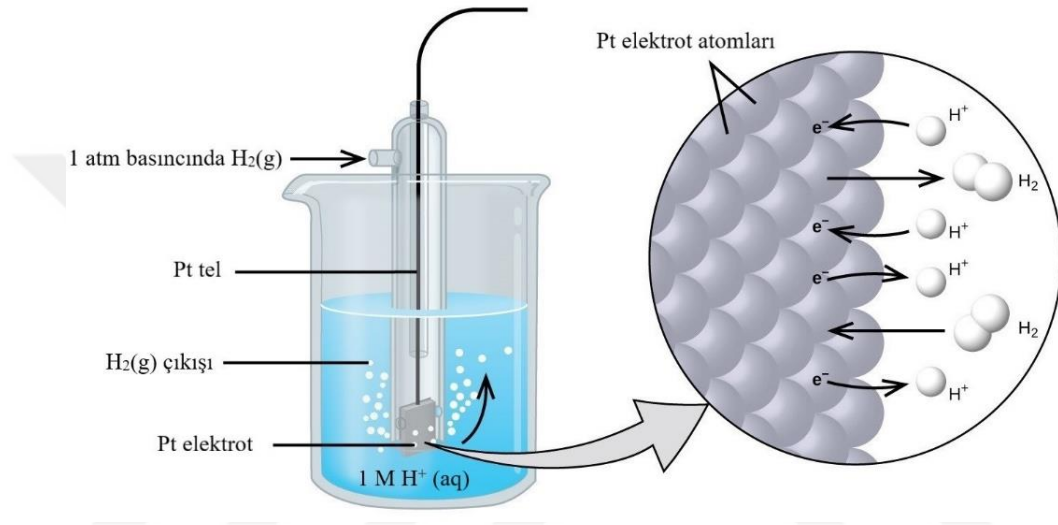
Potansiyeli pratik olarak sabit olan ve elektrot potansiyellerinin karşılaştırmasını yapmak, yani standart hidrojen elektrotuna dayalı skalada çalışma elektrotunun potansiyelinin değerini belirlemek için kullanılan elektrota referans elektrot denir. Herhangi bir elektrokimyasal cihaz tasarlamak veya herhangi bir anlamlı ölçüm yapmak için elektrot potansiyeli bilgisi son derece önemlidir. Akım bir elektrokimyasal hücreden geçtiğinde, yükseltgenme ve indirgeme potansiyellerini tam olarak belirlemek, bağlantılarda ve solüsyondaki potansiyel kayıpları önlemek ve ayrıca solüsyon direncini ortadan kaldırmak amacıyla referans elektrotlar kullanılmaktadır. Referans elektrotun seçimi ve yapısı, deneysel veya teknik koşulların yanı sıra uygulanan akıma, sıcaklığa, elektrolitin doğasına ve bileşimine bağlıdır (Inzelt 2013).

Elektrokimyasal çalışmalarda sadece referans elektrot olarak değil, bunun yanında pH belirlemelerinde de indikatör elektrot olarak yaygın olarak kullanılan standart hidrojen referans elektrotu (SHE), temel referans elektrotlarından birisidir. Şekil 68’de tipik bir SHE’un

bileşenleri gösterilmektedir. Metal iletken kısım, çok ince platin tozlardan oluşan bir tabaka ile kaplanmış (platin siyahı) veya platinlenmiş bir platin levhadır. Bu elektrot  $H^+$  iyonu aktivitesi 1 birim olan sulu bir asit çözeltisine daldırılır ve levha üzerinden 1 atm basınçta  $H_2$  gazı geçirilerek elektrotla bitişik çözelti hidrojen ile doyurulur. Platin siyahı, elektrot yüzeyinde gerçekleşen çift yönlü;



yarı reaksiyonun hızla yürümesini sağlayacak geniş bir yüzey alanı sağlar.

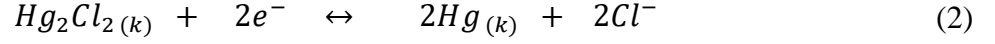


**Şekil 68.** Standart hidrojen referans elektrotunun şematik gösterimi (Anonymous 2022a).

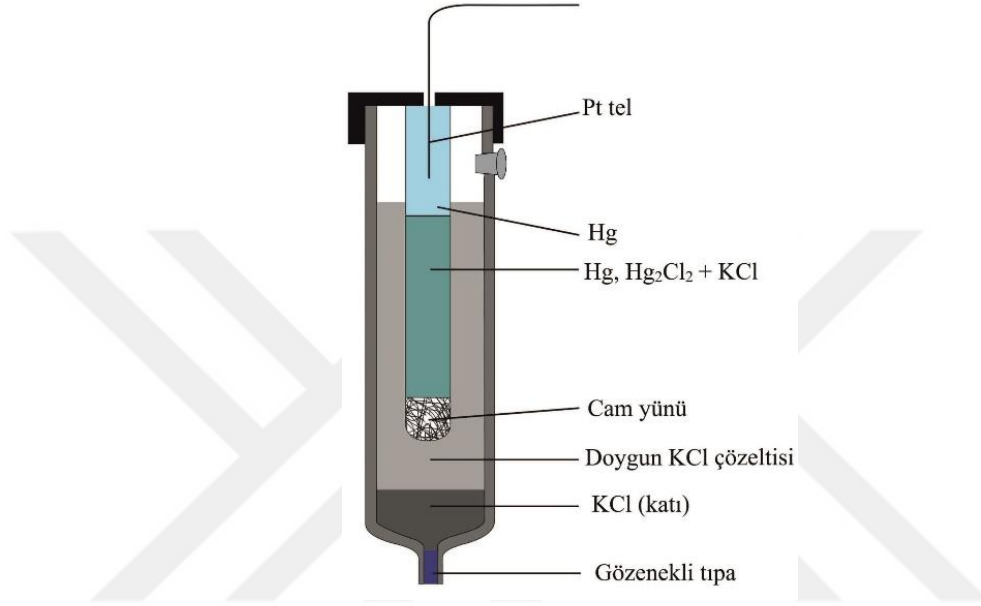
Bir SHE'un potansiyeli sıcaklığa, elektrot yüzeyindeki hidrojen basıncına ve çözeltideki hidrojen iyonu aktivitesine bağlıdır. Elektrokimyasal deney esnasında değişebilen bu parametreler, yarı-hücre reaksiyonunun referans konumunda olması için dikkatle tanımlanmalıdır. Standart hidrojen elektrotu için birim hidrojen iyonu aktivitesi bir hidrojen ve tam bir atmosfer kısmi basıncına sahip olmalıdır. Ayrıca bütün sıcaklıklarda elektrot potansiyelinin sıfır volt olduğu kabul edilir.

Standart hidrojen elektrotunun hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrol edilmesinde rastlanan zorluklar, elektrodun pratikte yeteri kadar kullanışlı olmadığını gösterir. Bir referans elektrotta olması gereken özellikler; kolay hazırlanabilmeli, belirli bir akım aralığında tersinir davranış göstermeli ve sıcaklık değişimi ile ufak bir histerisis göstermelidir. Bu özellikleri tam anlamıyla yerine getirmeyen SHE'nun yerini, Hg ve Ag gibi bir metal ve bu metalin daha az çözünür bir tuzundan yapılmış, daha sağlam, hazırlanışı ve kullanımı kolay referans elektrotlar almıştır. Doymun kalomel elektrotu (DKE) ve gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrotu en yaygın kullanılan referans elektrotlardır.

DKE, cıva (I) klorür ( $Hg_2Cl_2$ ) ile doyurulmuş potasyum klorür (KCl) çözeltisi ile temas halinde olan cıva havuzu ve platin telin diğer iletkenle elektriksel teması kurmak üzere cıvaya daldırılmasından oluşmaktadır (Şekil 69). Doymun kalomel referans elektrotun 25 °C'deki standart potansiyeli 0,244 V'dur ve elektrottaki dönüşümlü reaksiyonu;



şeklinde cereyan eder.



**Şekil 69.** Doymun kalomel elektrotun şematik gösterimi

Oldukça yaygın kullanılan referans elektrotlardan Ag/AgCl referans elektrotu, gümüş klorür ve potasyum klorür ile doymun hale getirilmiş bir çözelti içersine batırılmış gümüş elektrottan oluşmasıyla DKE'a benzer bir sisteme sahiptir. Ag/AgCl referans elektrotu laboratuvar şartlarında kolaylıkla yapılabilir. Bu elektrot, seyreltik hidroklorik asit çözeltisine daldırılmış bir gümüş tele yükseltgeyici bir potansiyel uygulanarak tele sıkıca bağlanmış ince bir tabaka gümüş klorür oluşmasının ardından bu gümüş telin gümüş klorür ve potasyum korür yönünden doymun bir çözeltiye daldırılması ile elde edilmiştir (Şekil 70).

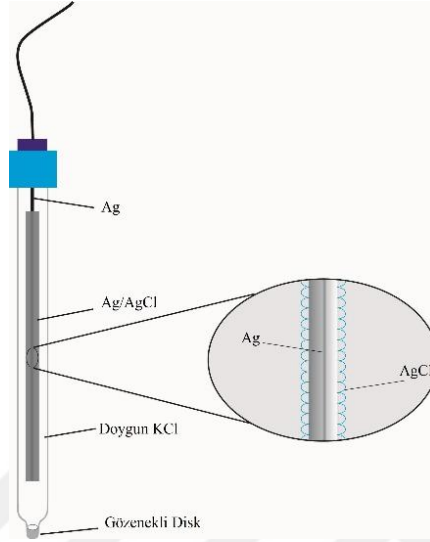
Gümüş-gümüş klorür referans elektrotuna ait yarı hücre reaksiyonu;



şeklindedir ve elektrot potansiyeli standart hidrojen elektrotuna karşın, 25°C'de yaklaşık 0,2 V dur.

Ag/AgCl ile DKE referans elektrotun elektrot potansiyelleri sıcaklıktan ve potasyum klorürün molar konsantrasyonundan etkilenmektedir. Ag/AgCl referans elektrotun DKE'ta

olmayan bir özelliği de 60 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilmesidir. Referans elektrotların potansiyeli zamanla değişebileceği göz önünde bulundurularak dikkatli bir şekilde yaklaşık 3 M'lık KCl çözeltilerinde muhafaza edilmelidir. Bu tez kapsamında elektrokimyasal çalışmalar için referans elektrotu olarak Ag/AgCl/KCl referans elektrotu kullanıldı.



**Şekil 70.** Gümüş-gümüş klorür referans elektrotun şematik gösterimi.

### **Çalışma elektrotları**

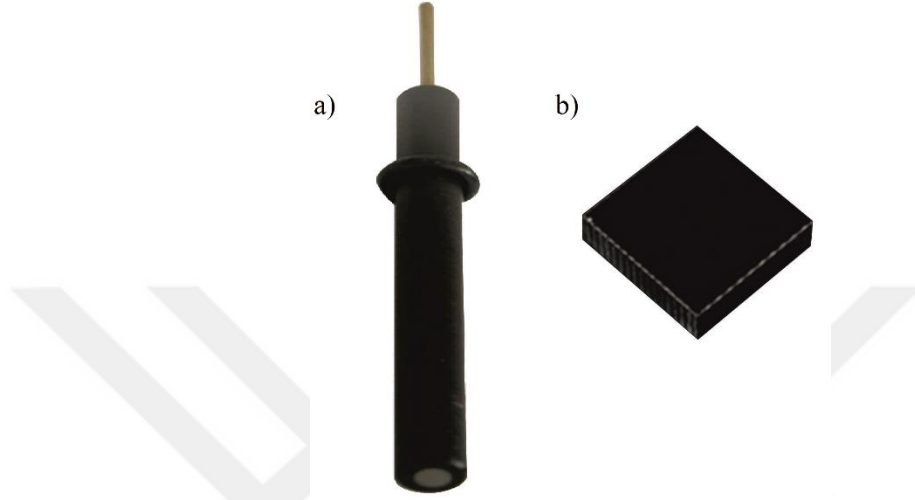
Çalışma elektrotu, üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği, potansiyelin kontrol edildiği ve akımın ölçüldüğü elektrot olması sebebiyle elektrokimyasal hücrede sistemin en önemli parçalarından birisidir. Elektrokimyasal deneylerin birçoğunda, çalışma elektrotu olarak altın, platin ve camsı karbon gibi inert bir materyal tercih edilir.

Çalışma elektrotu referans elektrotun aksine kolaylıkla polarizlenebilmeli, yani gerilimi değiştirilebilmelidir. Elektrokimyasal bir hücrede çalışma elektrotu, redüksiyon sırasında indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği katot materyali, oksidasyon sırasında ise yükseltgenme reaksiyonunun cereyan ettiği anot materyali olarak işlev görür. Çalışma elektrotunun hangi potansiyel değerlerinde katot veya anot olarak davranacağını, elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrotun türüne göre belirginlik kazanır (Lund 1983).

Camsı karbon (GC) elektrot (Şekil 71) son yıllarda elektroanalitik çalışmalarda diğer çalışma elektrotlarına kıyasla daha fazla tercih edilmiştir. Genel olarak pahalı olmaması, oksitlenme kinetiğinin oldukça yavaş olması ve geniş bir potansiyel aralığındaki inert davranışı bu elektrotun seçilmesinin nedenleri olarak sıralanabilir. GC, poliakrilonitril veya fenol/formaldehit polimerleri gibi büyük molekül ağırlıklı sahip polimerik türevlerden üretilmektedir. Bu tür polimerler 600-8000 °C'ye kadar ısıtıldıklarında karbon dışındaki

elementler uçucu hale gelir ve bu işlem boyunca hekzagonal  $sp^2$  karbon bölgeleri oluşur. Ardından materyal yavaş yavaş 1000 ile 3000 °C arasında (genellikle basınç altında) bir dizi ısıtım işlemine tabi tutulur ve bu da sert, iletken, çözeltilere karşı sıvı veya hava geçirmez özellikte bir karbon malzeme ile sonuçlanır ( Harris 2004).

Bu tez çalışmasında çalışma elektrotu olarak GC disk ve levha elektrotları kullanıldı (Şekil 71).



**Şekil 71.** (a) Disk ve (b) levha GC çalışma elektrotları.

GC elektrotlar, genellikle tekrardan kullanılabilir temiz bir elektrot yüzeyi elde etmek için elektrokimyasal veya mekanik olarak ön işleme tabi tutulur. Elektrokimyasal ön işlem genellikle geniş bir potansiyel aralığında dönüşümlü tarama ile gerçekleştirilir. Mekanik cilalama genellikle GC elektrotlarının ~ 1 mikron veya daha ince, alümina tozu ile mikro kumaş bir bez (veya keçe) üzerinde parlatılması ve ardından alüminayı uzaklaştırmak için uygun bir çözücü içinde sonikasyonla gerçekleştirilir. Bunun yanında elektrokimyasal çalışmalarda elektrot yüzeyinin safsızlıklardan arındırılmış olması sonuçların güvenilirliği ve çalışmanın verimliliği bakımından ayrı bir öneme sahiptir. Bu yüzden gerek elektrokimyasal ölçümlerin, gerek yüzey modifikasyonu, gerekse de yüzey morfolojisinin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmaların öncesinde GC elektrot yüzeyleri aşağıda sıralanan işlemlere tabi tutularak temizlendi ve pürüzsüz bir hale getirilmeye çalışıldı.

- $Al_2O_3$  (1,3 ve 10  $\mu m$ ) ile parlatma
- Saf su ile yıkama
- Ultrasonik banyoda doymuş aktif karbon içeren suda 10 dk yıkama
- Ultrasonik banyoda sırasıyla saf su ve asetonitril içerisinde 10 dk yıkama
- Azot atmosferinde kurutma

## Karşıt elektrotlar

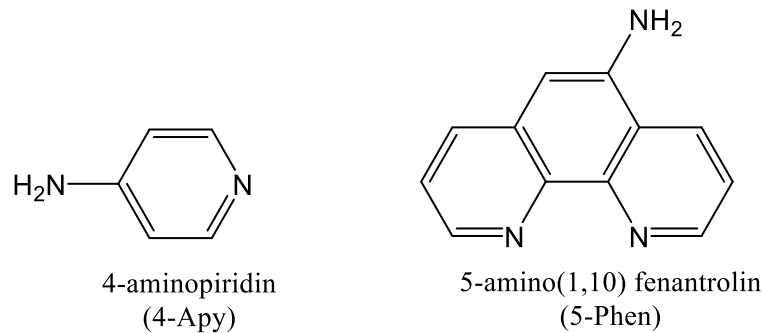
Üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede devreyi tamamlamak için iletken olan karşıt elektrot kullanılır. Karşıt elektrot, potansiyeli belirleyen referans elektrottan ve hücre reaksiyonunun gerçekleştiği çalışma elektrotundan farklıdır. Hücrede çalışma elektrotu ile birlikte, üzerinde akımın uygulandığı veya ölçüldüğü bir devre sağlar. Burada karşıt elektrotun potansiyeli genellikle ölçülmez ve çalışma elektrotunda meydana gelen reaksiyonu dengeleyecek şekilde ayarlanır. Elektrokimyasal çalışmalarda genellikle karşıt elektrot olarak platin, altın, grafit ve çeşitli metal oksitler gibi inert materyaller tercih edilmektedir. Bu sistem sayesinde, çalışma elektrotunun potansiyelini, üzerinden akım geçirerek bilinen bir referans elektrota karşı ölçülmesine izin verir. Yapılan çalışmalarda, karşıt elektrot olarak platin tel elektrotu kullanıldı.



Şekil 72. Farklı tipte platin tel karşıt elektrotlar (Anonymous 2022b).

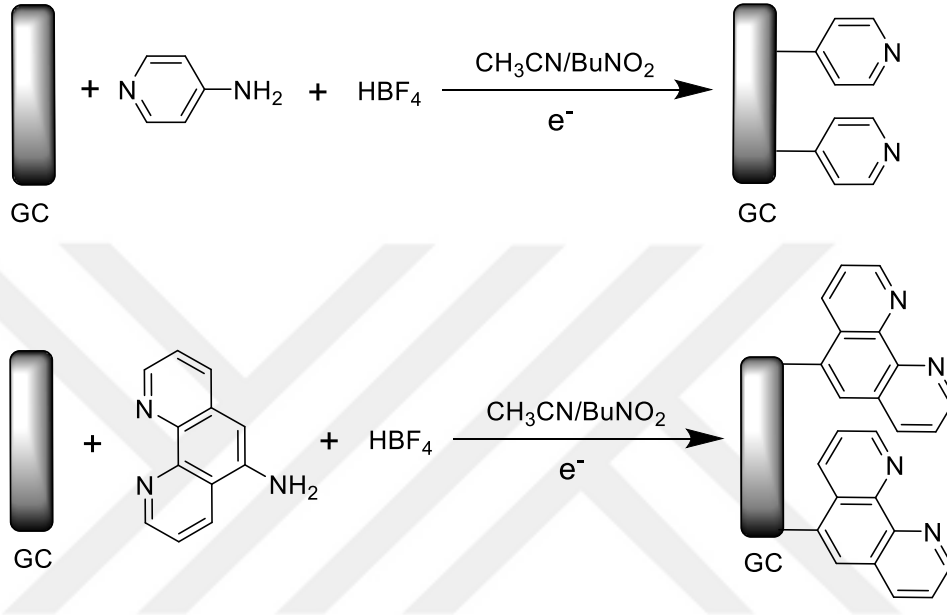
## İn-sitü şartlarda diazonyum tuzu sentezi ve GC yüzeylerinin modifikasyonu

Camsı karbon elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu 4-aminopiridin (4-Apy) ve 5-aminofenantrolin (5-Phen) molekülleri kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 73). Bu moleküllerin NH<sub>2</sub> grubu içermesi, çalışmamızın amacını oluşturan diazonyum tuzunun elde edilmesi ve oluşan diazonyum tuzlarının elektrokimyasal indirgenmesi ile GC yüzeylerinin kolay bir şekilde kovalent modifikasyonun gerçekleştirilmesi yönünden önemlidir.



Şekil 73. 4-aminopiridin ve 5-amino (1,10) fenantrolin moleküllerinin kimyasal yapıları.

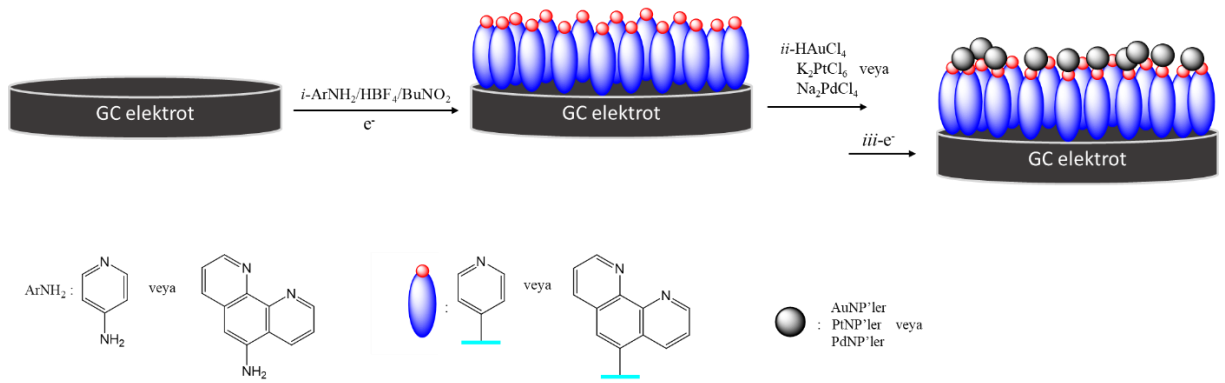
İn-sitü ortamda oluşturulan diazonyum katyonları ile GC yüzeylerinin modifikasyon işlemi kademeli bir şekilde gerçekleştirildi. Birinci aşamada elektrokimyasal hücre içerisinde 1,0 mM 4-Apy veya 5-Phen içeren her bir HBF<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde, 0,1 M t-butilnitrit (BuNO<sub>2</sub>)/asetonitril çözeltisi damla damla ilave edildi ve hücre sıcaklığı tuz-buz banyosuyla -4 °C'ye ayarlanarak karıştırıldı. Sonraki aşamada bu çözeltide yer alan GC elektrota her bir tuzun indirgenmesi için gereken potansiyel aralıklarında voltametrik taramalar yapıldı ve elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu sağlandı (Şekil 74).



Şekil 74. İn-sitü şartlarda elektrot yüzeylerinin modifikasyonu.

### Modifiye filmler üzerinde metal nanopartiküllerin (AuNP, PtNP, PdNP) oluşumu

Diazyonyum tuzları ile modifiye edilmiş GC elektrotlar, oluşturulması istenen nanopartiküllerin metal tuzu (HAuCl<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> veya Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) çözeltilerine daldırıldı. Modifiye GC elektrotlar, HAuCl<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> veya Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> çözeltisinde uygun bekleme süresince bekletildikten sonra metal iyonlarının metal nanopartiküllerine indirgenme işlemi gerçekleştirildi (Şekil 75). Au iyonlarının Au nanopartiküllerine indirgenme işlemi voltametri tekniğinden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaç için Au iyonları modifiye edilmiş GC elektrotlar 0,1M KNO<sub>3</sub> çözeltisine daldırıldı ve pozitif yönden (+600 mV başlangıç potansiyeli) negatif yöne doğru (-300 mV son potansiyel) lineer taramalı voltametri ile tarama yapılmıştır. Pt ve Pd iyonlarının Pt ve Pd nanopartiküllerine indirgenme işlemi için ise diferansiyel puls voltametri tekniğinden faydalanılarak sulu 0,1M KNO<sub>3</sub> çözeltisine modifiye GC elektrotlar daldırıldı ve tek bir tarama hızı (20 mV s<sup>-1</sup>) ve puls genliği (100 mV) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 75.** Heteroaromatik halkalarla modifiye edilmiş GC yüzeylerinde metal nanopartikül (AuNP, PtNP, PdNP)'lerin hazırlanmasının şematik gösterimi.

### Çözücü ve destek elektrolit

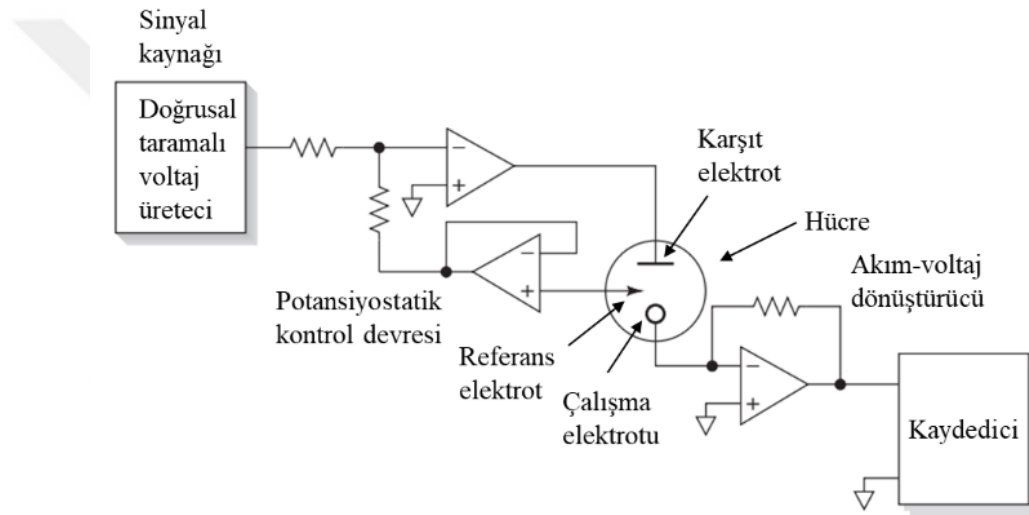
Elektrokimyasal deneyler bir çözücü-destek elektrolit sisteminde gerçekleştirilir. Çalışmalarda kullanılacak çözücü için, incelenecek örneği çözebilecek düzeyde yüksek dielektrik sabitine, üstün elektriksel iletkenliğe ve aşırı saflığa sahip olması arzu edilir. Bununla beraber çözücünün ayrışma potansiyeli elektroaktif bileşiğinkinden daha büyük olmalıdır. Aksi durumda çalışılan aralıkta çözücünün kendisi reaksiyona girecektir. İletken maddenin elektroda taşınması difüzyonun yanında iyonik göç ile de sağlanır. İletken maddenin iyonik göçünü önlemek için analiz ortamına ilave edilen çözeltilere destek elektrolit denir. Destek elektrolit yüksek saflıkta olmalı ve çalışma elektrodunun çalışma potansiyel aralığını daraltmamalıdır. Elektrokimyasal çalışmalardan önce çözücü ve destek elektrolitin belirlenmesinin yanında fiziksel ve kimyasal özelliklerinin detaylı olarak araştırılması gerekir. Deneysel çalışmalarımız için çözücü olarak saflık derecesi yüksek saf su ve asetonitril (CH<sub>3</sub>CN), destekleyici elektrolit olarak tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBABF<sub>4</sub>) kullanıldı.

### Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat)

Birçok enstrümental yöntem, potansiyeli kesin olarak bilinen ve bu potansiyeli değişmeden gerekli akımı sağlayan bir güç kaynağı gerektirir (Skoog *et al.* 1998). Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analiz cihazı, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot çifti boyunca potansiyeli kontrol eder ve bu potansiyeli, çalışma ve referans elektrotlar arasındaki yüksek empedanslı bir geri besleme döngüsü aracılığıyla algıladığı potansiyel farkı bir fonksiyon üretici tarafından tanımlanan program ile uygun şekilde korumak için ayarlayan elektronik bir aygıttır (Bard and Faulkner 2000).

Doğrusal taramalı voltametrik ölçümlerde kullanılan modern bir potansiyostat cihazının bileşenleri Şekil 76'da gösterilmiştir. Cihazın sinyal üretici, incelenecek örneğe ve yöntemeye dayalı bir alternatif akım veya doğru akım kaynağından oluşmaktadır. Uyarma sinyalinin

elektrota uygulanması sonucunda örnek etkilenir ve akım ya da potansiyel şeklinde analitik bir sinyal meydana getirir. Bu analitik sinyal, dedektörler vasıtasıyla anlaşılır bir dil haline dönüştürülür. Sinyal işlemciye giriş sinyali olarak giren bu akımın değeri düşük olması durumunda yükseltici tarafından artırılarak farklı işlemlere tabi tutulurlar. Elektroanalitik uygulamalarda kullanılan potansiyostat cihazında sinyal kaynağından gelen çıkış sinyali bir potansiyostatik devreye aktarılır ve elektrokimyasal bir hücre bu devreye bağlıdır. Elektrokimyasal hücreye referans, çalışma ve karşıt elektrot olmak üzere iletken tuz içeren çözeltiye daldırılmış elektrotlar yerleştirilir. Referans elektrot içeren kontrol devresinin yani, işlemsel yükselticinin giriş impedansının çok yüksek olmasından dolayı devreden neredeyse hiç akım geçmez. Dolayısıyla, kaynaktan gelen akımın tamamı karşıt elektrota uygulanır ve oradan çalışma elektrotuna aktarılır.



**Şekil 76.** Bir işlemsel yükselteçli potansiyostatın şematik gösterimi.

Elektrokimyasal çalışmalarımızda BAS100W marka işlemsel yükselteçli elektrokimyasal analizör kullanıldı. Bu potansiyostat yardımıyla dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, diferansiyel puls voltametrisi, lineer sweep voltametrisi, kronoamperometri, ve polarografi gibi farklı yöntemler uygulanarak elektrokimyasal analizler gerçekleştirilebilir.

## Yöntemler

### Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemlerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki uygulanarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Ölçülen bu cevap daha çok akım olarak ortaya çıkar ve sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Hemen hemen bütün elektrokimyasal yöntemlerde potansiyel,

akım ve zaman parametreleri bulunmaktadır ve bu parametrelere yöntemin adında yer verilmiştir.

Elektrokimyasal yöntemler kimyanın birçok alanında kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir:

- Kalitatif analizler
- Düşük tayin sınırlı kantitatif tayinler
- Elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki tepkime mekanizmalarının belirlenmesi
- Korozyon çalışmaları
- Denge sabitleri ve difüzyon katsayısının belirlenmesi
- Standart elektrot potansiyellerinin hesaplanması
- Elektrot yüzey alanlarının belirlenmesi.

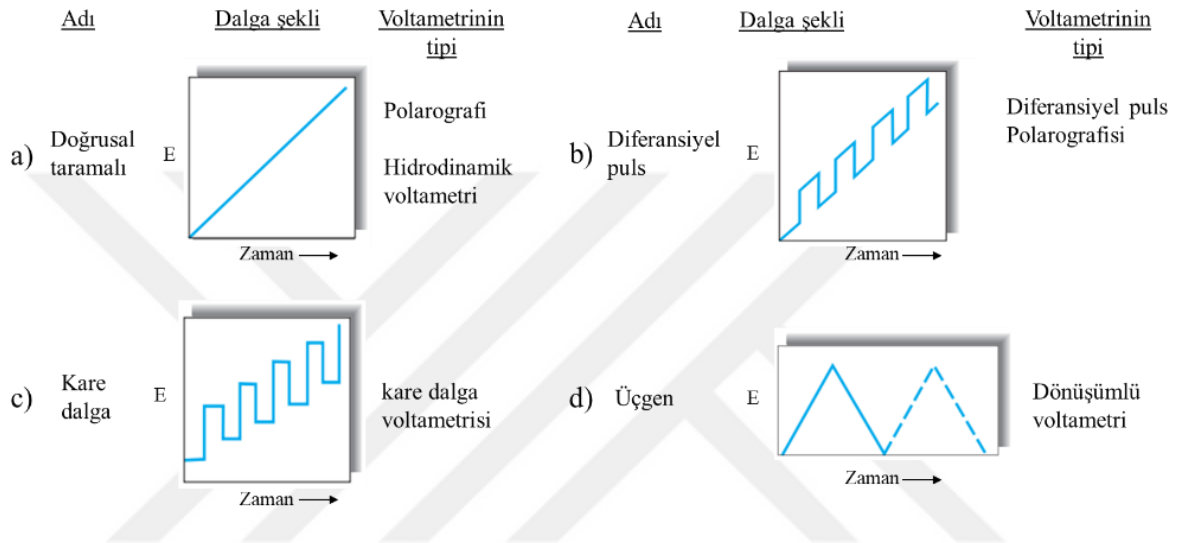
### ***Voltametri***

Voltametri, çalışma elektrotunun polarize olduğu koşullar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesi temeline dayanan ve analit hakkında bilgi elde edilen bir elektroanalitik yöntemdir (Skoog *et al.* 1998). Genellikle bu yöntemde kullanılan çalışma elektrotlarının yüzey alanları küçüktür. Bunun sebebi yüzey alanı küçük elektrotların polarizasyonu artırıcı yönde etki yapmasıdır. Bu amaçla voltametriye kullanılan çalışma elektrotları birkaç milimetre kare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometre kare veya daha küçük yüzey alanına sahip mikroelektrotlardır.

Voltametri, çeşitli ortamlarda oksidasyon ve redüksiyon süreçleri, yüzeyler üzerinde adsorpsiyon süreçleri ve modifiye elektrot yüzeylerinde elektron transfer mekanizmalarının başlıca çalışmaları için yaygın kullanıma sahiptir. Voltametri çalışma alanı, 1920'lerin başında Çekoslovak kimyager Jaroslav Heyrovsky tarafından icat edilen belirli bir voltametri türü olan ve damlayan cıva elektrotun kullanıldığı polarografiden geliştirildi. 1960'ların ortalarında, yöntemin duyarlılığını ve seçiciliğini önemli ölçüde artıran klasik voltametrik tekniklerin birkaç büyük modifikasyonu geliştirildi. Aynı zamanda, düşük maliyetli kullanıma hazır yükselticilerin ortaya çıkışı, bu modifikasyonların çoğunu içeren ve bunları tüm kimyagerlerin kullanımına sunan nispeten ucuz aletlerin geliştirilmesini mümkün kıldı. İlerleyen yıllarda, laboratuvarında olduğu kadar çevrede de büyük miktarlarda cıva kullanımı, cihazın oldukça hantal doğası ve daha hızlı ve daha uygun (esas olarak spektroskopik) yöntemlerin yaygın olarak bulunabilirliği ile ilgili endişelerin sonucu polarografiye olan ilgiyi azaltmıştır. Polarografinin önemi azalmış olsa da, damlayan cıva elektrotu dışındaki çalışma elektrotlarındaki voltametri ve amperometri şaşırtıcı bir hızla büyümüştür. Günümüzde

voltametri kimya, biyokimya, malzeme bilimi ve mühendisliğin çeşitli alanlarında ve oksidasyon, indirgeme ve adsorpsiyon süreçlerini incelemek için çevre bilimlerinde mükemmel bir araç olmaya devam etmektedir (Skoog *et al.* 2016).

Voltametrde, bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrotu üzerine değiştirilebilir bir potansiyel uyarı sinyali verilir. Bu uyarı sinyali, yöntemde ölçülebilir karakteristik bir akım cevabı üretir. Hücredeki akım daha sonra zamanın bir fonksiyonu olarak ve dolayısıyla uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Voltametrde kullanılan en yaygın dört uyarı sinyali, Şekil 77’de gösterilmiştir (Skoog *et al.* 2016).



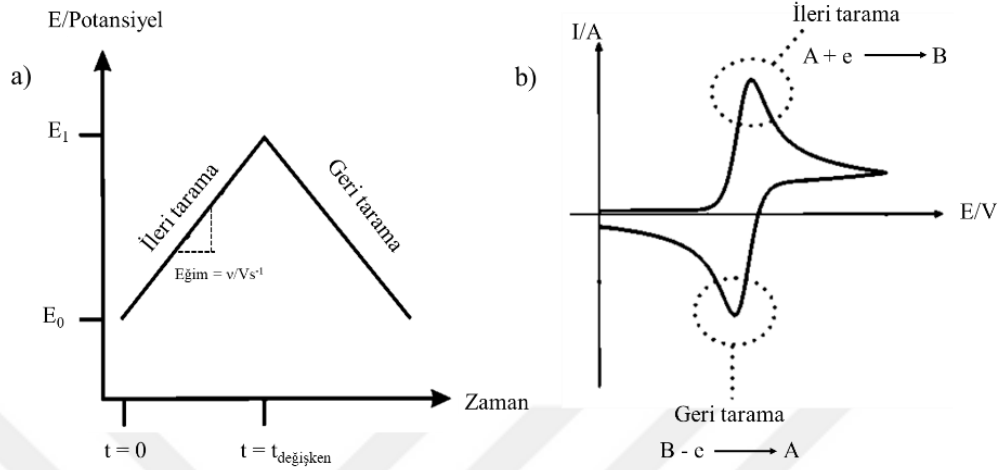
Şekil 77. Voltametrde kullanılan uyarı sinyalleri.

#### *Dönüşümlü voltametri*

Dönüşümlü voltametri (CV), elektroaktif türleri incelemek için en yaygın kullanılan elektroanalitik yöntemlerden biridir. Bu teknik sayesinde katı, polimerler, sıvı/sıvı sistemleri, biyolojik sistemleri ve en yaygın olarak sıvı çözeltileri analiz etmek için kullanılabilir.

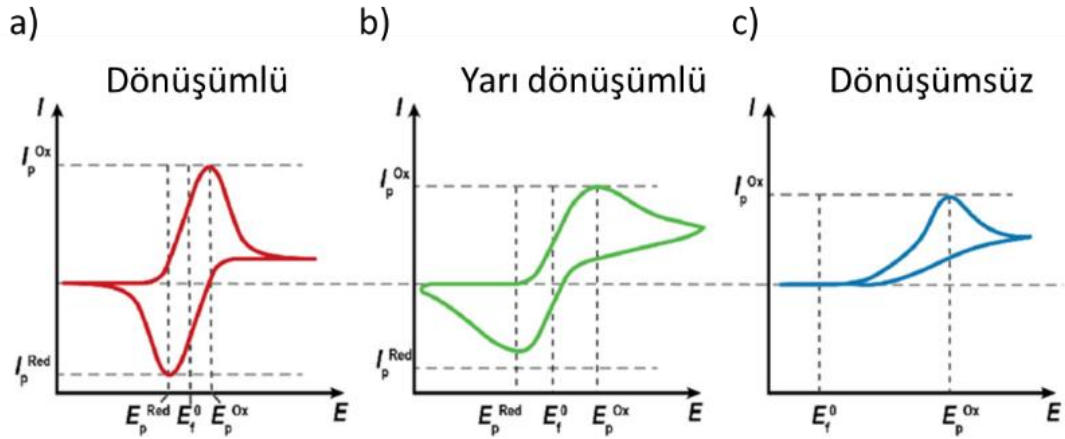
Dönüşümlü voltametri deneyi, Şekil 78’de gösterildiği gibi, çalışma elektroduna zamanla değişen bir potansiyelin uygulanmasını içerir. Uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak çalışma elektrotunda cereyan eden akımı kaydeder ve "voltamogram" olarak adlandırılan akıma karşı potansiyelin bir grafiği oluşturulur. Çalışma elektrodunun potansiyeli, tipik olarak  $E_0$  değerinde başlar ve başlangıç potansiyeli genellikle, araştırılan kimyasal türler başlangıçta oksitlenmeyecek veya indirgenmeyecek şekilde seçilir. Potansiyel daha sonra belirli bir tarama hızında bir dönüşüm potansiyeline ( $E_1$ ) kadar sürdürülür. Bu noktada tarama yönü tersine çevrilir ve çalışma elektrotu potansiyeli genellikle başlangıç değere döndürülür. Bu şekilde ileri ve geri yönde tarama sonucunda 1 çevrim (cycle) elde edilir.  $E_2$  potansiyeli genellikle, ilgilenilen bir yükseltgenme veya indirgeme sürecini içersin diye potansiyel aralığı ( $E_1 - E_0$ )

şeklinde seçilir. Belirlenen potansiyel aralığında kimyasal reaksiyon ve yeni kimyasal türler oluşursa, incelenen sistem ve elektrokimyasal reaktivitesi hakkında daha fazla bilgi edinmek için karakterizasyonlarına veya ikinci üçgen potansiyel taramalarına izin vermek amacıyla geri tarama başlangıç potansiyelinin ötesine genişletilebilir (Compton and Banks 2018).



**Şekil 78.** a) Dönüşümlü voltametri deneyinde çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel dalga biçimi, b) akıma karşı potansiyel grafiği ile elde edilen bir dönüşümlü voltamogram örneği (Compton and Banks 2018).

Reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar dönüşümlü (tersinir), dönüşümsüz (tersinmez) yada yarı dönüşümlü (yarı tersinir) davranışlar gösterebilirler (Şekil 79).



**Şekil 79.** a) Dönüşümlü, b) yarı dönüşümlü ve c) dönüşümsüz voltamogramlar (Wijeratne 2019).

Dönüşümlü sistemler için ( $25^{\circ}\text{C}$ 'de) elektroaktif türün meydana getireceği pik akımı ( $I_p$ ) Randles-Sevcik eşitliği ile ifade edilmektedir (Eşitlik 4).

$$I_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (4)$$

Bu eşitlikte,  $n$ , alınan-verilen elektron sayısı;  $A$ , elektrot yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ );  $C$ , konsantrasyon ( $\text{mol/cm}$ );  $D$ , difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ve  $v$ , tarama hızını ( $\text{V/s}$ ) ifade eder. Bu eşitliğe göre pik akımının, konsantrasyon ile doğru orantılı ve tarama hızının karekökü ile arttığı görülür. Bu bilgilerden yararlanılarak dönüşümlü sistemlerde nicel analiz yapılabilir (Wang 2000).

Katodik yönde gerçekleştirilen tarama sonucunda elde edilen akıma  $I_{pc}$ , anodik yönde yapılan tarama sonucunda elde edilen akım ise  $I_{pa}$  olarak isimlendirilir. Benzer şekilde katodik yönde ve anodik yöndeki taramalar için potansiyel değerleri sırasıyla  $E_{pc}$  ve  $E_{pa}$  olarak ifade edilir.  $I_{pc}/I_{pa}$  oranı ve pik potansiyelleri arasındaki fark tepkimenin tersinirliği hakkında bilgi verir. Ayrıca piklerin potansiyel eksenindeki konumu redoks sürecinin formal potansiyeli ( $E_0$ ) ile ilgilidir. Tersinir bir çift için formal potansiyel,  $E_{pc}$  ve  $E_{pa}$ 'nın orta noktasıdır (Eşitlik 5).

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (5)$$

Tersinir bir çift için pik potansiyelleri arasındaki ayrım Eşitlik 6 ile verilir;

$$\Delta_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,0592}{n} V \quad (6)$$

Böylece, pik ayrımı, transfer edilen elektronların sayısını belirlemek için bir kriter olarak kullanılabilir. Buna göre, hızlı tek elektronlu bir süreç, yaklaşık 59 mV'luk bir  $\Delta E_p$  gösterir. Hem katodik hem de anodik pik potansiyelleri tarama hızından bağımsızdır (Wang 2000).

Yarı dönüşümlü sistemlerde elektrokimyasal reaksiyon sonucu ileri yönde taramaya ait pikin, geri yönde taramada küçük bir dönüşümü gözlemlenir. Bu sistemlerde yüksek tarama hızlarında anodik pikin şiddeti katodik pike erişirken, düşük tarama hızlarında bu pik kaybolur. Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark yüksek tarama hızlarında  $0,059/n$  değeri daha büyüktür ve tarama hızı ile bu değer artar.

Elektron aktarım hızının kütle aktarım hızından yeteri kadar büyük olmadığı dönüşümsüz sistemler ise ileri taramanın geri dönüşünde herhangi bir pik akımı gözlenmez. Bu sistemlerde geri dönüşüm pikinin görülmemesi en önemli belirtidir.

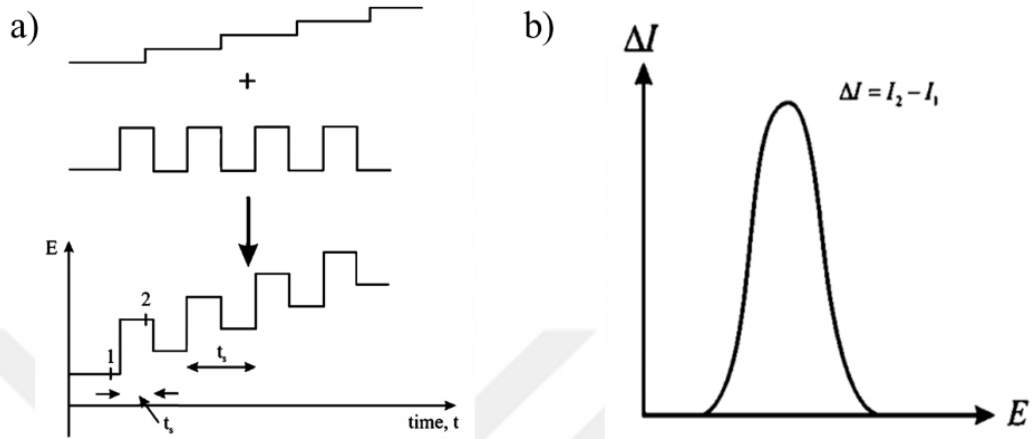
#### *Diferansiyel puls voltametrisi*

Diferansiyel puls voltametrisi (DPV), tipik olarak  $10^{-7}$  M düzeyinde tespit limitlerine ulaşma yeteneğine sahip voltametrik bir tekniktir. Bir DPV deneyi sırasında uygulanan potansiyel dalga biçimi, bir genlik üzerine bindirilmiş pulsların bir dalga biçimi Şekil 80'de

şematik olarak gösterilmiştir. Her pulsun bitiminden hemen önceki akım ( $I_2$ ) ve puls uygulanmadan önceki akım ( $I_1$ ) ölçülür ve elde edilen;

$$\Delta I = I_2 - I_1 \quad (7)$$

akım farkına karşı potansiyel grafiği çizilir. Sonuç olarak pik şeklinde bir kesit ortaya çıkar (Compton and Banks 2018).



**Şekil 80.** a) Bir genlik üzerine bindirilmiş pulsların ve b) DPV taramasından elde edilen voltametrik kesitin şematik gösterimi.

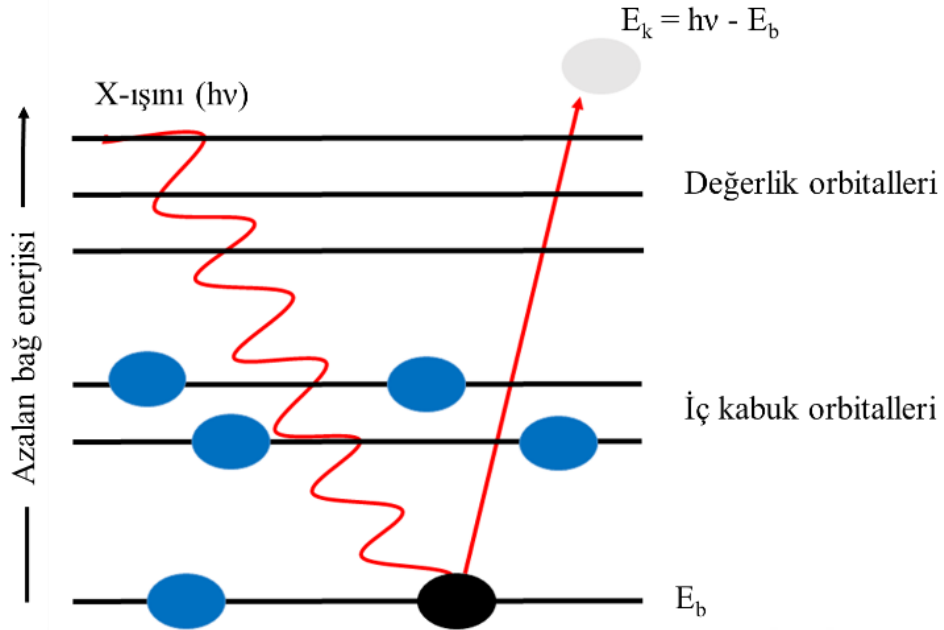
DPV, pulsun başlangıcı ile sonunda ölçülen akım farklarını alarak kapasitif akımın artık akım içindeki payını azaltır ve kaydedilen sinyaldeki etkisini büyük ölçüde ortadan kaldırır.

## Spektroskopik yöntemler

### *X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)*

XPS, numune yüzeyinin (yaklaşık 10 nm) elementel bileşimi hakkında bilgi veren bir yüzey tekniğidir. Bu, X-ışını fotonlarının (bir radyasyon kaynağından) yüzeye bombardımanı ve ardından X-ışını fotonlarının soğurulmasından kaynaklanan yüzey tarafından yayılan fotoelektronların sayısı ve kinetik enerjisinin ölçülmesiyle yapılır.

Şekil 81'de XPS'te gerçekleşen olayların şematik gösterimi verilmiştir. Yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinden uyarılan elektronun kinetik enerjisi numuneye gönderilen X-ışınlarının enerjisi ve elektronun bağlanma enerjisine ( $E_b$ ) bağlıdır. Bir elektronun bağlanma enerjisi, elektronun bağlı olduğu atomun ve bulunduğu orbitalin karakteristik bir değeridir. Elektron, X-ışınlarından aldığı enerjinin bir kısmını  $E_b$  enerjisini yenmek için kullanır ve geri kalanı elektronun kinetik ( $E_k$ ) enerjisi olarak belirtilir.  $w$  değeri elektronun bulunduğu ortama bağlı olarak bir düzeltme faktörüdür ve spektrometrenin iş fonksiyonu olarak tanımlanır.



**Şekil 81.** XPS'de gözlenen olayların şematik gösterilişi.

Bu ilişkiler aşağıdaki denklem ile temsil edilir:

$$E_{\text{kinetik}} = E_{\text{foton (hv)}} - E_{\text{bağlanma}} - w \quad (8)$$

XPS, film karakterizasyonu için mükemmel bir tekniktir. Her bir elementin kendisiyle ilişkili benzersiz bir bağlanma enerjisi olduğundan, uyarılan fotoelektronların kinetik enerjisinin ölçülmesi yoluyla nitel analiz sağlar. Teknik ayrıca, numune yüzeyindeki elementlerin atomik konsantrasyonu ile ilgili olarak, uyarılan fotoelektronların sayısının ölçülmesi yoluyla nicel analiz de sağlamaktadır. XPS sadece numunenin atomik bileşimi hakkında bilgi vermekle kalmaz, aynı zamanda incelenen elementin ait olduğu bileşiklerin yapısı ve elementlerin yükseltgenme basamağı hakkında bilgi sağlar (Skoog *et al.* 1998).

Hazırlanan modifiye elektrotların XPS analizleri, sabit enerji modunda (20 eV) çalıştırılan SPECS-FLEX (Berlin, Germany) marka XPS cihazında gerçekleştirilmiştir.

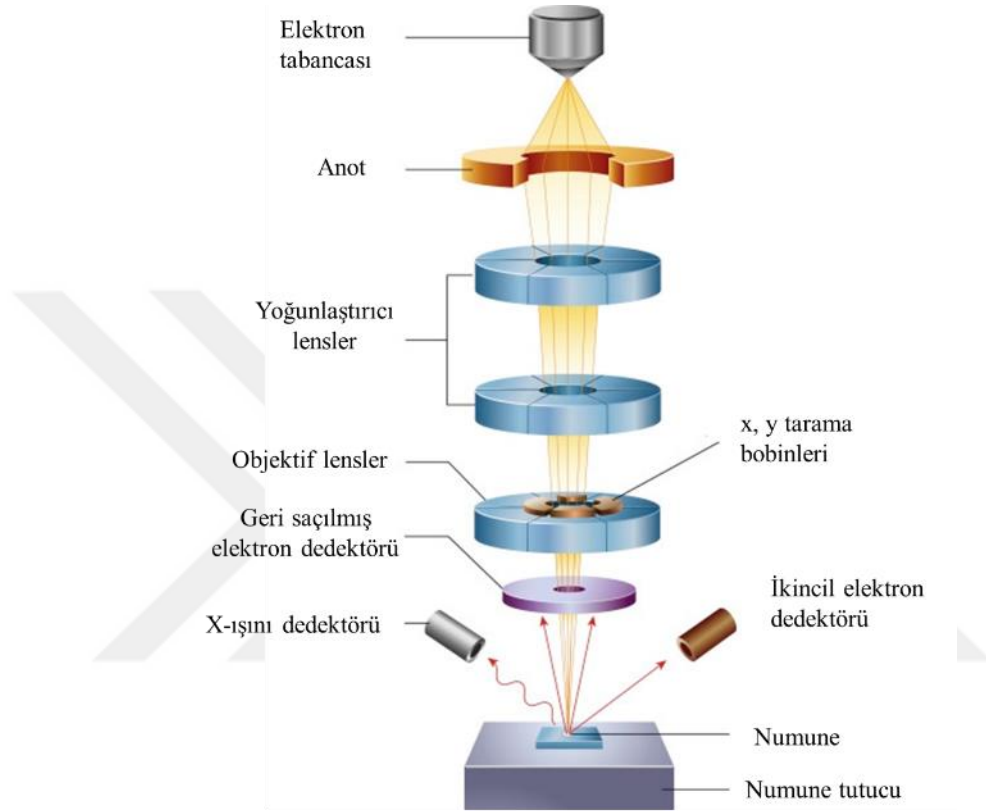
### ***Taramalı elektron mikroskobu (SEM)***

Taramalı elektron mikroskobu, katı nesnelerin mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi ve analizi için mevcut çok kullanışlı cihazlardan birisidir. SEM'in kullanışlılığının birincil nedeni, bulk nesnelerin incelenmesinde elde edilebilecek yüksek çözünürlüktür. SEM'in bir diğer önemli özelliği ise geniş alan derinliğinin doğrudan bir sonucu olan numune görüntüsünün üç boyutlu görünümü elde etmesidir (Goldstein *et al.* 1992).

Taramalı elektron mikroskobu cihazında, elektron tabancası tarafından yüksek enerjili bir elektron demeti üretilir ve uygun bir mercekle sistemi ile katı numune yüzeyine elektronları

uyarmak için vakum altında odaklanır. Taranan yüzeyden, geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları gibi çeşitli türde sinyaller oluşturulur. Bu sinyaller uygun dedektörler ile yakalanarak sayısal yoğunluk değerine dönüştürülür ve aynı anda her noktadaki sinyal yoğunluğu kaydedilerek bir görüntü oluşturulur.

Optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç ana bileşenden oluşan tipik bir SEM cihazının şematik gösterimi Şekil 82’de yer almaktadır.



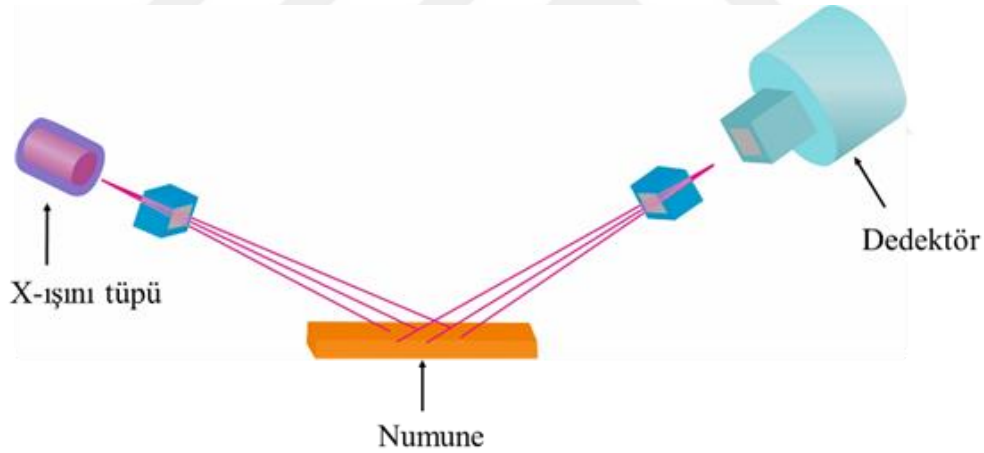
**Şekil 82.** Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi (Inkson 2016).

Optik kolon, incelenecek numune üzerine gönderilecek elektron ışınının üretildiği elektron tabancası adı verilen kısımdır. Elektron tabancasının ısıtılması ile uç kısımda bir elektron bulutu oluşur ve alt kısımda bulunan anot plakası tarafından elektronların çekilmesi neticesinde ışın demeti elde edilir. Mercekler vasıtası ile elde edilen bu ışın demeti yoğunlaştırılır ve numune üzerine odaklanır. Numune odası, inceleme için hazırlanan materyali içerir. SEM cihazında görüntü, elektron tabancasından gelen ışınların numune yüzeyinden yansıdıktan sonra değerlendirilmesi sonucu elde edilir. İncelenecek numunenin yüzeyine çarpan elektronların bir kısmı malzemenin yüzeyindeki elektronların enerjilerini artırır ve numuneden kopan elektronlar yüzeyden uzaklaşırlar. Yüzeyden kopan bu elektronlar ikincil elektronlar olarak adlandırılır. Yüzeye çarpan elektronların diğer kısmı ise enerji transferine uğramadan geri yansıyan bu elektronlar, geri saçılan elektronlar olarak isimlendirilir. Bunun yanında elektron tabancasından gelen elektronların numune ile etkileşimi sonucunda

numuneden X ışınları yayılır. Görüntü elde etmek için en sık kullanılan iki sinyal ikincil elektronlar ve geri saçılan elektronlardır. Sonuç olarak elektronların ve ışınımın tamamının detektörlerde toplanması ve değerlendirilmesiyle incelenen malzemenin topografik yapısı ile birlikte görüntü kontrastı oluşturulur.

### ***X-ışınları kırınımı yöntemi (XRD)***

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır (Şekil 83). Tekniğin birincil kullanımı, kırınım modellerine dayalı olarak bileşiklerin tanımlanması ve karakterizasyonudur. XRD, faz tanımlamasının yanı sıra, iç gerilimler ve kusurlar nedeniyle gerçek yapının ideal olandan nasıl saptığı hakkında da bilgi verir. XRD, malzemelerin yapısını öncelikle atomik veya moleküler düzeyde analiz etmek için tahribatsız bir tekniktir. Kristal veya kısmen kristal malzemeler için en iyi sonucu verir, ancak kristal olmayan malzemeleri incelemek için de kullanılır. XRD tekniği ile metaller, alaşımlar, polimerler, mineraller, seramikler, kompozitler gibi pek çok malzemenin kristal yapı tayini yapıldığından; kalitatif analiz için pratik ve uygun bir yöntemdir.



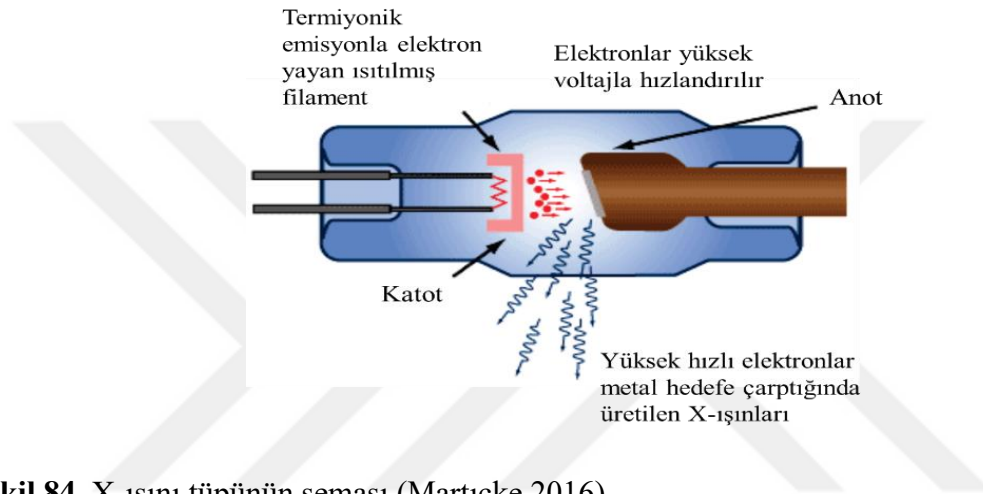
**Şekil 83.** X-ışını kırınımı (XRD) yönteminin şematik gösterimi (Falsafi et al. 2020).

XRD çalışmalarında, dalga boyları sabit olan X-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak, X-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Bir X-ışını tüpü, anot ve katot olmak üzere iki temel unsur içeren ve X-ışınları üreten bir vakum tüpüdür (Şekil 84). Çoğunlukla bir tungsten filaman olan katot, elektrikle ısıtılır ve elektron yayar. Bu elektronlar, katot ve anot boyunca bağlanan yüksek voltajlı bir güç kaynağı kullanılarak hızlandırılır. Genellikle tungsten, molibden veya bakır olmak üzere anot malzemesine çarparlar ve anot malzemesi içindeki elektronlar, iyonlar ve çekirdeklerle etkileşime girerler. Bu etkileşim, gelen elektronların ani bir yavaşlamasına yol açar ve “fren radyasyonu” (bremsstrahlung) olarak bilinen X-ışınlarının emisyonuna neden olur. Elektronlar yeterince yüksek enerjiye sahipse, bombardımana uğrayan atomun atom

kabuğundan bir elektronu dışarı atabilirler. Daha yüksek enerjili dış kabuktaki bir elektron, oluşan bu elektron boşluğunu doldurmak için iç kabuk seviyesine iner. Bu sırada elektron geçişi nedeniyle açığa çıkan enerji farkı, X-ışını floresans fotonu olarak yayınlanmasıyla X-ışını spektrumları elde edilir. Bu spektrumlar, en yaygın olanları  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  ve  $K_{\beta}$  olmak üzere birkaç bileşenden oluşur. Yayınlanan enerji,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (9)$$

bağıntısıyla belirlenir. Bu eşitlikte,  $h$ ; Planck sabiti ( $6,62 \times 10^{-34}$  J.s),  $c$ ; ışık hızı ( $3 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup>) ve  $\lambda$  ise X-ışınının dalga boyunu ifade eder (Eşitlik 9).



**Şekil 84.** X-ışını tüpünün şeması (Marticke 2016).

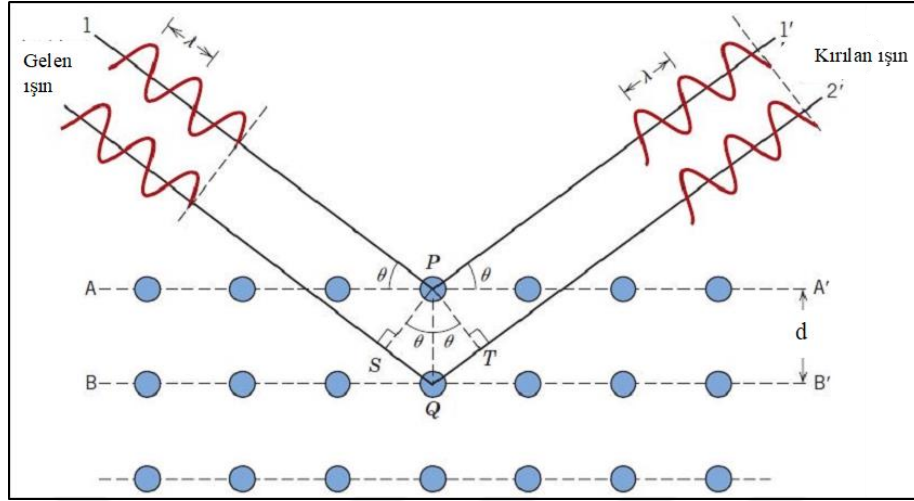
X-ışınları kristal katılar üzerine çarptığında, kırınımın yalnızca ardışık kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların kat ettiği mesafenin tam bir dalga boyu kadar farklı olduğu zaman gerçekleştiğini varsayan Bragg yasasına göre saçılırlar. Sonuç olarak, numuneyi  $2\theta$  açı aralığında tarayarak, tozun veya filmin rastgele oryantasyonu sayesinde tüm olası kırınım elde edilir. Ortaya çıkan kırınım piklerinin açısal konumlarının ve yoğunluklarının çizilmesi, numunenin karakteristik modelini üretir. Son olarak, her sistem benzersiz bir  $d$ -aralığı ile ilişkili olduğundan, ortaya çıkan kırınım tepelerini karakteristik  $d$  mesafesi ile eşleştirmek, numune tanımlamasını kolaylaştırır.

Şekil 85'te gösterildiği gibi paralel düzlemleri A, B ve düzlemler arasındaki mesafe  $d$  olan ile bir kristal için, dalga boyu  $\lambda$  olan monokromatik X-ışınları demeti bu düzlemlere  $\theta$  açısıyla çarpar. P ve Q atomları tarafından iki dalga saçılır ve kristali aynı  $\theta$  açısı ile terkederler.

Bragg kanunu gelen X-ışınlarının dalga boyu, ışının geliş açısı ve atomların kristal kafes düzlemleri arasındaki boşluk arasındaki genel ilişkiyi tanımlar (Eşitlik 10).

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (8)$$

Burada  $\theta$ , Bragg açısı olarak bilinir ve gelen ışınlarla atom düzlemleri arasında oluşan açıdır. Kullanılan X-ışınının dalga boyu  $\lambda$  ile ifade edilir ve  $d$  ise atom düzlemleri arasındaki uzaklığı temsil eder.

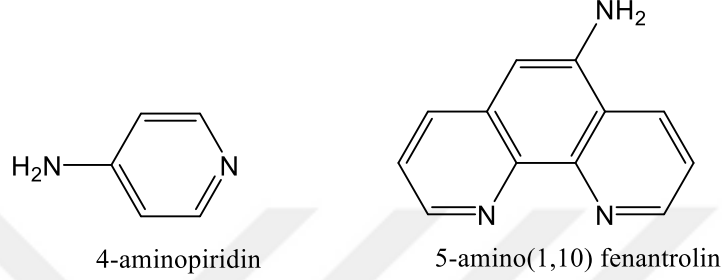


Şekil 85. X-ışınları oluşumu ve Bragg kanunu.

## ARAŞTIRMA VE BULGULAR

### Elektrot Yüzeylerin Modifikasyonu İçin Kullanılan Moleküller

Elektrot yüzeylerinin diazonyum modifikasyon metodu ile kovalent modifikasyonu için 4-aminopiridin ve 5-aminofenantrolin gibi heteroaromatik moleküller kullanıldı (Şekil 86).

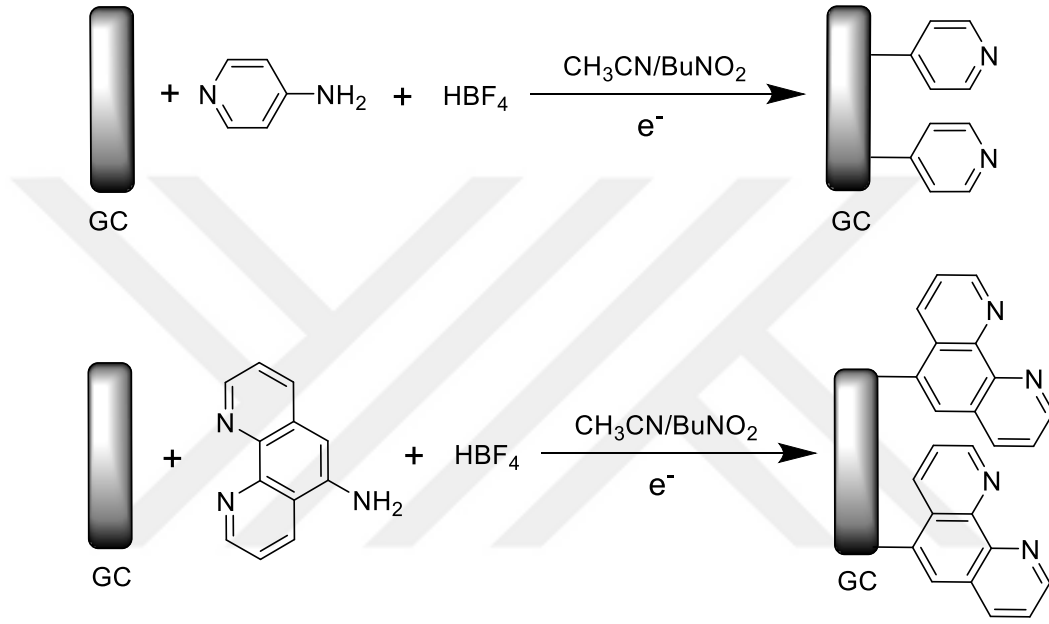


Şekil 86. Modifikasyonda kullanılan ligandlar.

Piridin ve fenantrolin hem kimya laboratuvarlarında hem de endüstride birçok organik molekülün başlangıç maddesi olmaları bakımından sıklıkla kullanılan ligandlardır. Organik ligandlar arasında piridin türevlerinin koordinasyon polimerler dahil olmak üzere düzenlenmiş yapılarda çeşitlilik oluşturmak ve aynı zamanda katalizde, doğrusal olmayan optiklerde, lüminesansda, iyon değişiminde, malzeme kimyası ve mıknatıs kimyasında çok sayıda uygulamaları vardır (Sharma and Narula 2015). Ayrıca, fenantrolin molekülü, üç aromatik halka ve sert yapıdaki yüksek elektron yoğunluğa sahip azot atomları ile enerji transfer verimliliğini artırdığı için konjuge yüzeylerde önem arz etmektedir (Zhang *et al.* 2013). Ayrıca, çalışmamızın amacını oluşturan GC elektrot yüzeylerinin organik film ile kovalent modifikasyonu açısından amin grubu içermeleri önemlidir ve bu modifiye yüzeylerde oluşturmak istediğimiz AuNP, PtNP ve PdNP'lerin yüzeyler üzerindeki boyutu, yapısı ve dağılımı, organik filmde bulunan fonksiyonel gruplara/atoma güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu amaçla, metal nanopartiküller ile uç gruplar arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle -NH<sub>2</sub> ve N dörör atomu uç gruplarına sahip moleküller yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu gruplar, katı yüzey üzerinde nanopartiküller hazırlamak için verimli ve çok yönlü bir yol sunmaktadır. Çalışmalarımızda kullandığımız bu heteroaromatik moleküller, hedef metal iyonuna koordine olabilen en az bir azot atomu içerdiklerinden özellikle tercih edilmiştir.

## İn-sitü Ortamda Elektrot Yüzeylerinin Kovalent Modifikasyonu

Öncelikle in-situ ortamda heteroaromatik bileşikleri, asetonitril (ACN) içerisinde çözülüp bu ortama  $\text{HBF}_4$  ilave edildi. Buz banyosu içerisinde, manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi devam ederken 0,1 M tert-butilnitrit/ACN çözeltisi 10 dakika boyunca damla damla ilave edildi ve bu esnada ortamdaki argon gazı geçirildi. Daha sonra diazonyum tuzu içeren elektrolit çözeltilerinde geniş bir potansiyel aralığında tarama yapılarak diazonyum tuzlarının her birisi için indirgenme potansiyelleri belirlendi ve camsi karbon (GC) elektrot yüzeylerinin kovalent modifikasyonu gerçekleştirildi (Şekil 87).

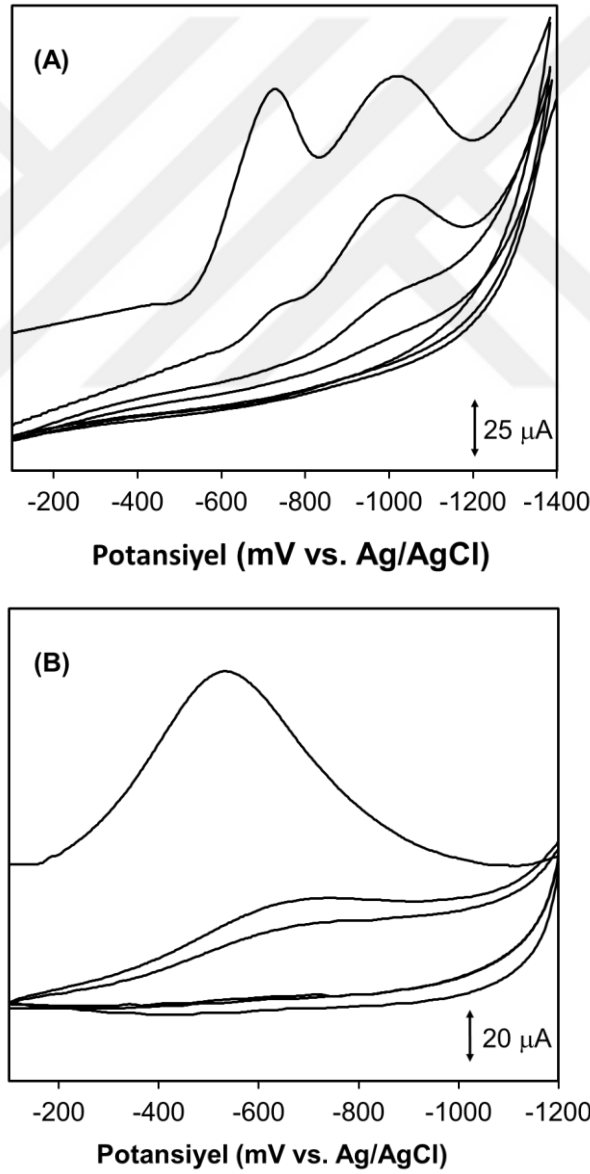


Şekil 87. Elektrot yüzey modifikasyonunun şematik gösterimi.

Çalışmalarımızda voltametrik incelemeler tetrabutylamonyumtetrafloroborat ( $\text{TBABF}_4$ ) içeren asetonitril (ACN) çözeltisinde, düşük akım modülüne sahip BAS 100 B/W elektrokimyasal analizör ile gerçekleştirildi. Çalışma elektrotu olarak GC disk ve levha elektrotlar kullanıldı. Voltametrik cevaplar oda sıcaklığında kapalı grup tip bölünmemiş hücrede (BAS model C-3 hücre) platin karşıt ve  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  (3,0 M) referans elektrotlara karşın kaydedildi. Uygun potansiyel aralıkları belirlendikten sonra farklı tarama hızlarında taramaya devam edilerek elektrot yüzeylerinin modifikasyonu gerçekleştirildi. Tarama sayısı olarak 10 ve 60 tarama olmak üzere iki farklı tarama sayısı alındı.

Şekil 88, 4-aminopiridin (4-APy) ve 5-aminofenantrolin (5-Aphen) moleküllerinin in-situ şartlar altında yüzeyi önceden temizlenmiş GC elektrotlarda kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. 4-APy ve 5-Aphen moleküllerinin indirgenme voltamogramları incelendiğinde bazı farklılıklar dikkat çekmektedir. Bunlardan birincisi Şekil 88. B’de gösterildiği gibi, in-situ oluşturulmuş 4-APy diazonyum kationlarını içeren çözeltinin

ilk taraması süresince, indirgeme üzerine dinitrojen kaybıyla diazonyum tuzlarından radikaller oluşumuna işaret eden  $-0.54\text{ V}$ 'ta takip eden taramalarda gözden kaybolan tek bir dönüşümsüz geri dönüşümsüz katodik pik sergiler (Pinson *et al.* 2017). Diğer yandan, 5-APhen içeren çözeltide kaydedilen dönüşümlü voltamogram,  $-0,72\text{ V}$  ve  $-1,02\text{ V}$  potansiyelde iki dönüşümsüz katodik pik gösterir (Şekil 88.A). Bu pik noktaları sırasıyla protonlanmış fenantrolin halkalarının ve in-situ oluşturulan fenantrolin diazonyum tuzlarının indirgenmesine atfedilir. Her durumda, katodik tepe akımları, artan tarama sayısı ile azalma eğilimindedir (Yeşil dağ ve Ekinci 2010; Li *et al.* 2015). Böylece piridin ve fenantrolin moleküllerinin çok reaktif radikalleri kovalent bir şekilde aromatik karakter sergileyen karbon elektrot yüzeyine bağlanmıştır ve diazonyum tuzlarının daha ileri elektrokimyasal redüksiyonunu engelleyen bir organik film oluşturmuşlardır.

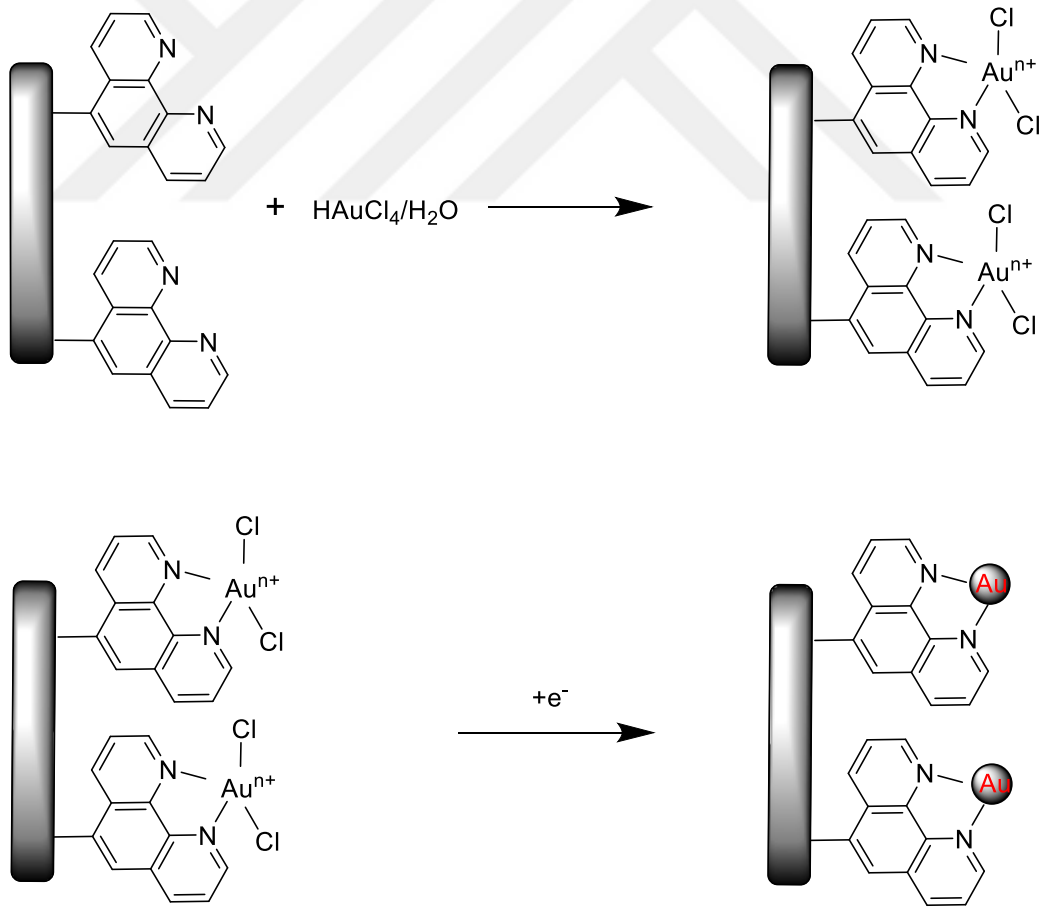


**Şekil 88.** İn-situ ortamda (a) 5-APhen, (b) 4-APy moleküllerini içeren asetonitril çözeltisinde,  $200\text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında GC elektrotlarda kaydedilen voltamogramlar.

Diğer bir farklılık ise, elektrotun 5-Aphen ile modifikasyonunda in-situ ortamda oluşan diazonyum tuzu daha yüksek potansiyelde indirgenirken, 4-APy ile modifikasyonunda daha düşük potansiyelde indirgenme gerçekleşmesidir.

### Heteroaromatik Halkalar ile Modifiye Edilmiş GC Elektrotlar Yüzeyinde Altın Nanopartiküllerin Sentezi

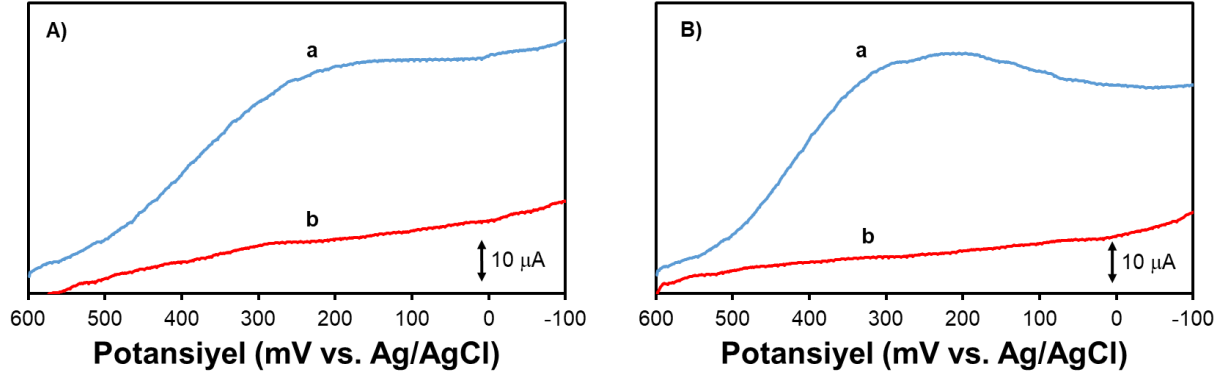
Altın nanopartikül (AuNP)'leri oluşturmak için, heteroaromatik moleküller ile modifiye edilen elektrotlar önce oda sıcaklığında tetrakloroaurik asit ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltisine daldırılıp 1 gün (24 saat) boyunca beklemeye bırakıldı. Bu süre zarfında yüzey modifikasyonunda kullanılan heteroaromatik moleküllerde bulunan ortaklaşmamış  $e^-$  çiftine sahip N atomları ile altın üzerindeki d-orbitalleri arasında etkileşim sonucu güçlü bir koordinasyon oluşur. Elektrotlar çözülden çıkarıldıktan sonra saf suda yıkandı ve daha sonra elektrotlar üzerinde altın iyonları elektrokimyasal indirgenmesinin gerçekleştirildiği saf destekleyici elektrolite (0,1 M  $\text{KNO}_3$ ) daldırılarak altın iyonlarının altın nanopartiküllerine indirgenme işlemi gerçekleştirildi (Şekil 89).



Şekil 89. Yüzeşte oluşturulan metal nanopartiküllerinin şematik gösterimi.

Au iyonlarının Au nanopartiküllerine indirgenme işlemi lineer taramalı voltametri tekniğinden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaç için 0,1 M  $\text{KNO}_3$  çözeltisine daldırılmış

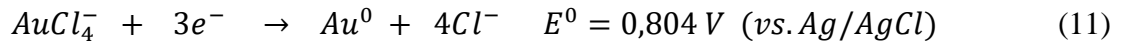
modifiye GC elektrotlar +600 mV başlangıç potansiyeli ile -100 mV son potansiyel aralığında pozitif yönden negatif yöne doğru tarandığında heteroaromatik moleküller ile kaplanmış elektrotlar üzerine adsorbe edilen altın iyonlarının indirgenmesi için Ag/AgCl/KCl'a karşı yaklaşık 0,2 V'de geniş bir indirgeme piki gözlemlendi (Şekil 90. A ve B, eğri a).



**Şekil 90.** A) 5-Phen/GC ve B) 4-Py/GC elektrot yüzeylerine üzerine adsorbe edilen  $AuCl_4^-$  iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi için kaydedilen LSV voltamogramları. Tarama hızı  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ . Eğri a: 1. çevrim, eğri b: 2. çevrim.

Oluşan bu pikin 5-Phen/GC ve 4-Py/GC elektrot yüzeylerinde bulunan Au iyonlarının metalik forma dönüşümüne karşılık geldiği rapor edilmiştir. Her iki voltamogramda da ilk taramada yüzeyde bulunan iyonların büyük çoğunluğu indirgendiği için ikinci ve sonraki taramalarda bu belirgin piklerin oluşumu gözlenmemiştir (Şekil 90. A ve B, eğri b). Bu durum modifiye elektrotlar üzerine adsorbe edilen altın iyonlarının tamamının ilk katodik tarama sırasında metalik forma indirgendiğini gösterir.

Sulu çözeltide  $Au^{3+}/Au^0$  sisteminin Ag/AgCl'ye karşı standart redox potansiyeli ( $E^0$ ) 0,804 V'dir (Ivanova and Zamborini 2010; Banu *et al.* 2015).

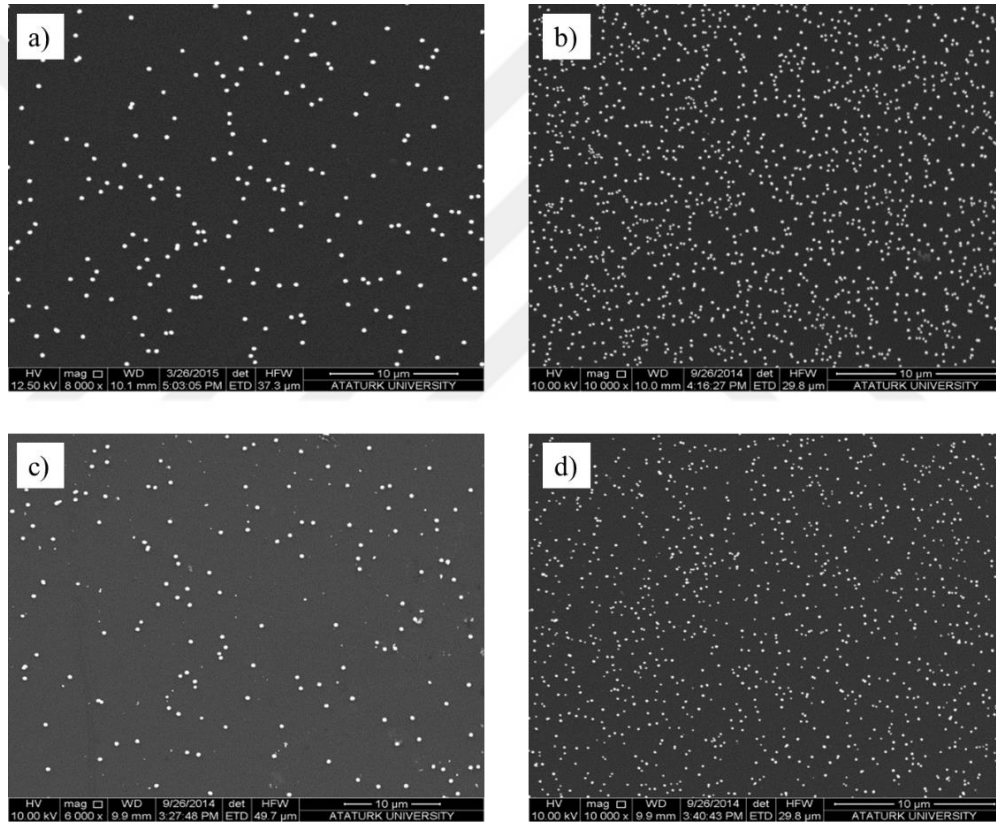


Eşitlik 11'deki bu potansiyel deneylerimizde gözlemlenen önemli ölçüde daha düşüktür ( $\sim 0,2 \text{ V}$ ). Bu fark heteroaromatik halkaların N atomları ile Au atomları arasında nispeten güçlü bir koordinasyon oluşumuna atfedilebilir. Standart indirgeme potansiyelleri, ligand orbitalleri ile merkez altın atom üzerindeki d-orbitalleri arasındaki etkileşimin doğasına güçlü bir şekilde bağlı olduğundan bu fark heteroaromatik halkaların N atomları ile Au atomları arasında nispeten güçlü bir koordinasyon oluşumuna atfedilebilir (Johnson *et al.* 2014; Durovic *et al.* 2014).

### Modifiye Elektrotların Yüzey Analizi

Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrot yüzeylerindeki AuNP'lerin varlığı ve yüzeye dağılımı hakkında daha ayrıntılı bilgi elde etmek ve filmlerin GC elektrotları üzerindeki yüzey

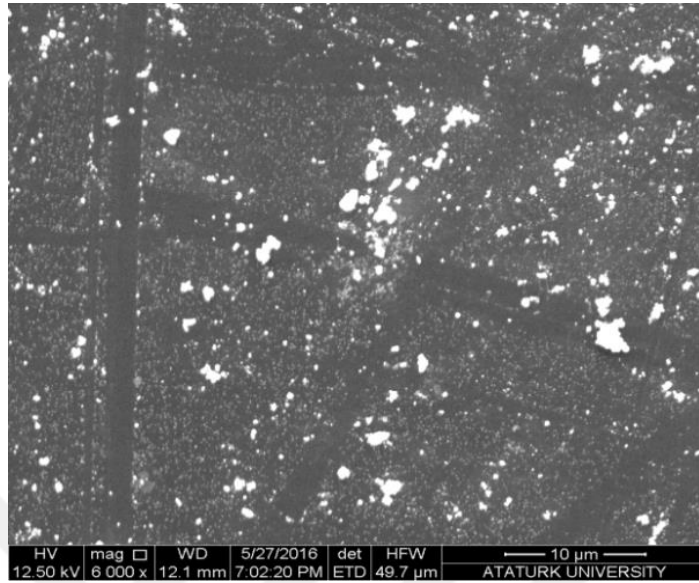
morfolojisini karakterize etmek için SEM analizleri gerçekleştirildi. Bu amaç doğrultusunda öncelikle boş GC yüzeyleri 10 ve 60 tarama olmak üzere iki farklı film kalınlığında 4-Py ve 5-Phen ile kaplandı. 4-Py/GC-10, 4-Py/GC-60, 5-Phen/GC-10 ve 5-Phen/GC-60 olmak üzere dört farklı modifiye elektrotlar üzerinde oluşturulan AuNP'lerin SEM görüntüleri alındı (Şekil 91). SEM görüntülerinde görüldüğü gibi AuNP'ler, 10 ve 60 ardışık taramadan sonra elde edilen 4-Py/GC ve 5-Phen/GC elektrotları üzerinde homojen olarak dağılmıştır. Diğer yandan AuNP'lerin miktarı, artan film kalınlığı ile arttığı ve nanopartiküller, ortalama 100-150 nm çap ile nispeten küresel şekillerini korudukları belirlenmiştir. Ayrıca, 60 dönüşümlü voltametrik taramanın, elektrot yüzeylerinde yüksek tekdüzelik ve istenen yoğunluklara sahip nanopartiküller oluşturmak için film kalınlığının yeterli kontrolünü sağladığı tespit edilmiştir (Şekil 91. b-d).



**Şekil 91.** Elektrot yüzeylerinde oluşturulan AuNP'lere ait SEM görüntüleri a) Au/4-Py/GC-10 tarama b) Au/4-Py/GC-60 tarama c) Au/5-Phen/GC-10 tarama d) Au/5-Phen/GC-60 tarama.

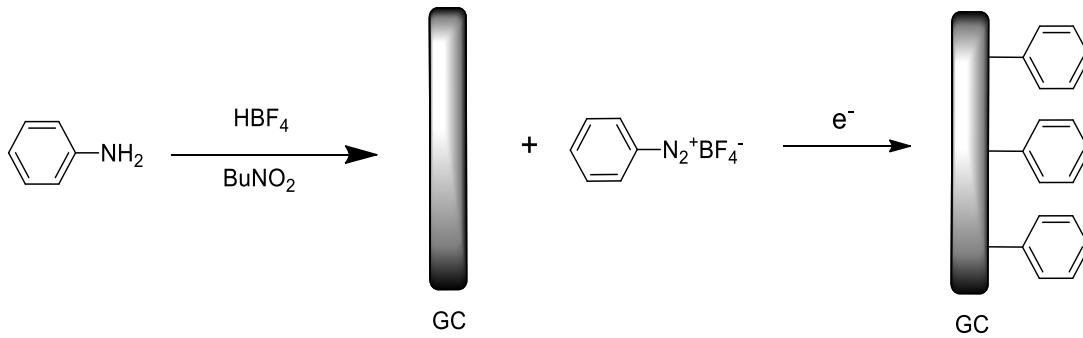
Bu çalışmaların ardından daha kalın film üzerinde oluşturulan AuNP'lerin, yüzeye dağılımını ve partikül boyutlarını incelemek için boş GC elektrot yüzeyi 4-aminopiridin ile tarama sayısı 240 olacak şekilde artırılıp yüzey daha kalın organik bir film ile kaplandı. Daha sonra aynı bekleme süresi ve şartlar altında, Au/4-Py/GC-240 elektrotu üzerinde oluşturulan AuNP'lere ait SEM görüntüsü Şekil 92'de verilmiştir. Au/4-Py/GC-240 elektrotunun tipik bir SEM görüntüsü, yüzey daha kalın bir film ile kaplandığında AuNP'lerin, filmin kalınlığına

bağlı olarak büyük bir yüzdede düzensiz şekilli partiküllerle, homojen olmayan bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Bunun yanında AuNP'ler bir araya gelerek daha büyük partiküller haline geldiği ve aglomera bir yapı oluşturduğu belirlenmiştir (Şekil 92).



**Şekil 92.** 4-Py/GC-240 elektrot yüzeyinde oluşturulan AuNP'lerine ait SEM görüntüsü.

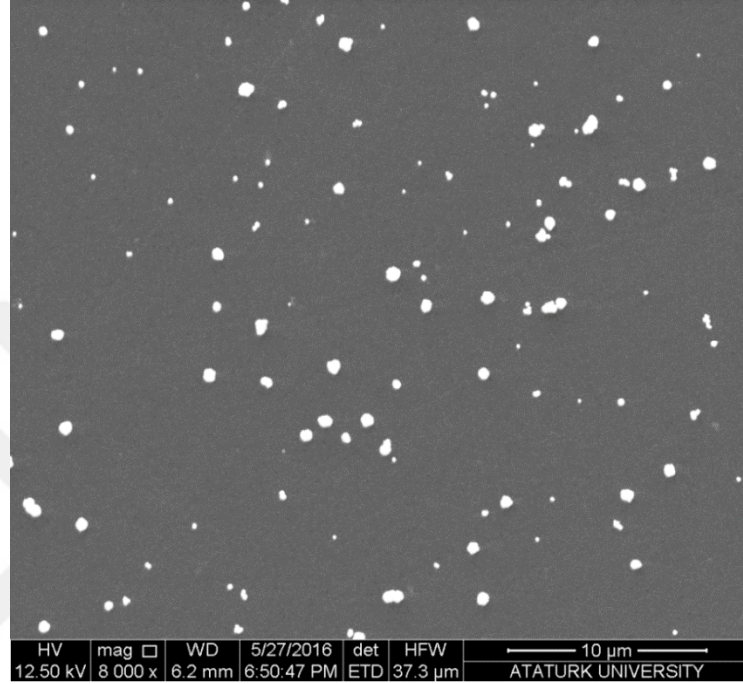
Yapılan bir diğer AuNP sentezi çalışmasında ise, organik yüzey filminin AuNP'lerin oluşumu üzerindeki etkisini ortaya çıkarmak için ex-situ ortamda Anilin'in diazonyum tuzu oluşturulmuş ve daha sonra bu diazonyum tuzu ile yüzey 60 tarama ile kaplanmıştır (Şekil 93). Yüzey anilin diazonyum tuzu ile kaplandıktan sonra GC elektrot üzerinde AuNP'lerin oluşması için aynı bekleme süresi ve indirgeme işlemlerinden sonra SEM görüntüsü alınmıştır (Şekil 94).



**Şekil 93.** Anilin diazonyum tuzun ile GC elektrot yüzey modifikasyonunun şematik gösterimi.

Ex-situ ortamda anilin diazonyum tuzundan oluşturulan AuNP'lerin SEM görüntüsü (Şekil 94) ile in-situ ortamda Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotlarda oluşturulan altın nanopartiküllere ait SEM görüntüleri (Şekil 91) karşılaştırıldığında birbirinden oldukça farklı bir olduğu görülmektedir. Anilin'den yola çıkılarak oluşturulan diazonyum tuzunda sadece bir benzen halkası varken, 4-aminopiridin ve 5-aminofenantrolin'in diazonyum tuzunda ise halka da en az bir azot atomu vardır. Halka bulunan azot atomunun ortaklaşmamış elektron çifti ile

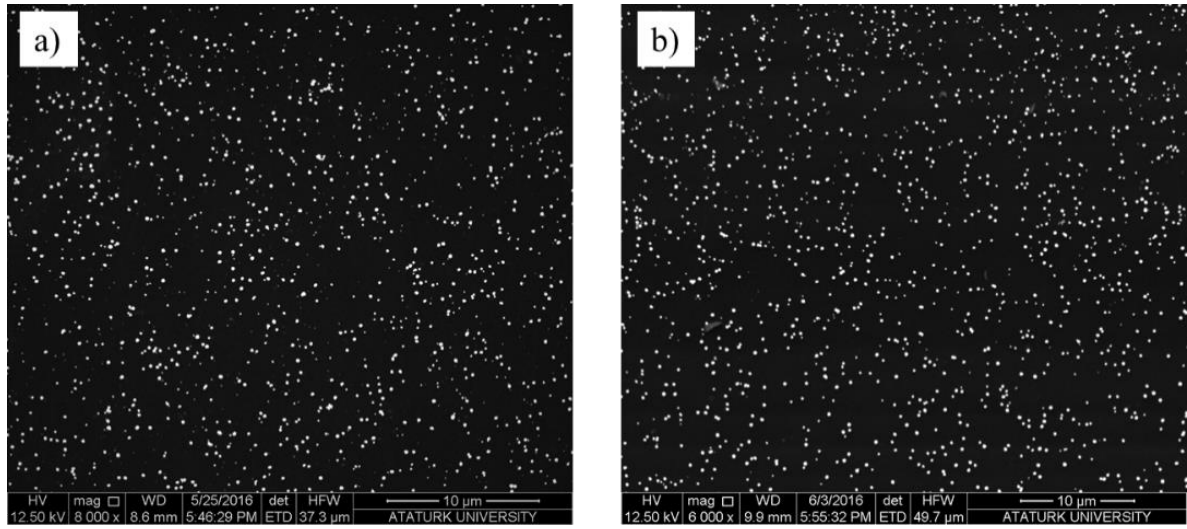
Au atomunun boş d orbitalleri ile etkileşmesi sonucu N-Au bağı oluşmaktadır. Anilin'in diazonyum tuzu ile modifiye edilen elektrotta ise çözeltiliye daldırıldıktan sonra diazonyum kaplılarından oluşan azo bağlarına çok zayıf bağlanması ya da çözeltiliden gelen altın iyonların organik filmdeki boşluklara yerleşmiş olduğu düşünülmekte ve bu yüzden in-situ ortamda Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotlarda oluşturulan altın nanopartiküllere göre düzensiz, orantısız, daha büyük ve az sayıda AuNP'ler elde edilmiştir.



**Şekil 94.** Anilin diazonyum tuzundan oluşturulan AuNP'ler.

Yapılan bu denemelerden sonra yüzeyde AuNP'ler oluşturulmadan önce tarama sayısının 60 olması ve in-situ ortamda GC elektrot yüzeyinin kaplanması durumunda daha monodispers ve daha düzenli altın nanopartiküllerin elde edildiği SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Bu yüzden tarama sayısının 60 olması ve in-situ ortamda nanopartiküllerin oluşturulması karar verilerek sonraki tüm karakterizasyon ve katalitik çalışmalarda optimum değer olarak kullanılmıştır.

Optimum şartlar oluşturulduktan sonra elde ettiğimiz AuNP'lerin kararlılığını test etmek amacıyla, 4-Py/GC elektrot üzerinde AuNP'ler oluşturulup SEM görüntüsü alınmıştır. Ardından bu Au/4-Py/GC elektrodun laboratuvar ortamında 9 gün bekletildikten sonra tekrardan SEM görüntüsü alınmıştır (Şekil 95).



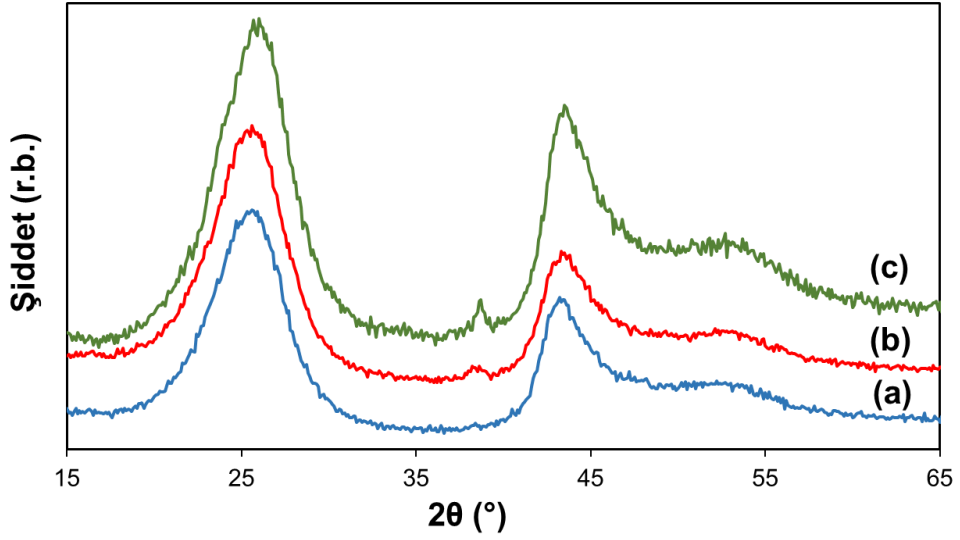
**Şekil 95.** a) 4-Py/GC elektrot yüzeyinde oluşturulan AuNP'ler ve b) 9 gün bekletildikten sonra tekrardan alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere yüzeyde oluşturulan AuNP'ler için herhangi bir aglomerasyon veya yapısal değişiklik göstermediği açıkça görülmektedir. Bu da AuNP'lerin laboratuvar ortamında 9 gün beklemesine rağmen bozulmadan bırakıldığı gibi kaldığını ve ne kadar kararlı olduğunu göstermektedir.

### **Modifiye Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu**

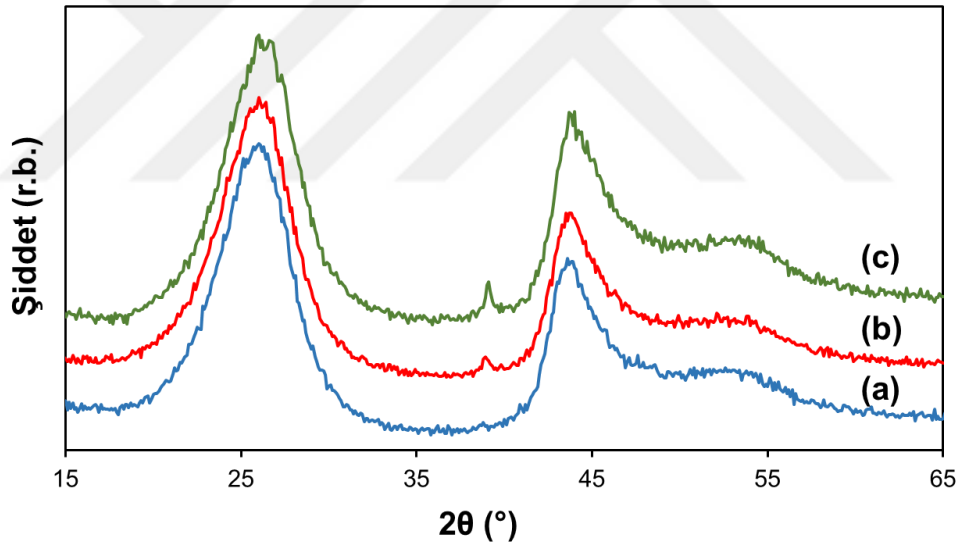
Modifiye elektrotlarda AuNP'lerin varlığının belirlenmesi için bir diğer yöntem olan X-ışını difraksiyon (XRD) yöntemi kullanılarak yapısal karakterizasyonu belirlenmiştir. GC elektrot organik filmler ile modifiye edilmeden önce ve yüzey 4-Py ve 5-Phen molekülleri ile 10 ve 60 tarama olmak üzere farklı kalınlıkta kaplandıktan sonra yüzeylerde AuNP'lerin oluşturulmasıyla elde edilen Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotlarına ait XRD spektrumları Şekil 96 ve Şekil 97'de verilmiştir. Bu dört spektrumdan da anlaşılacağı üzere SEM görüntülerini de destekler nitelikte yüzeyde AuNP'lerin oluştuğu anlaşılmaktadır.  $2\theta=25^\circ$  ve  $45^\circ$  civarlarında GC elektrot substratından kaynaklanan karbona ait pikler görülürken  $2\theta=38,7^\circ$  civarında ise AuNP'lere ait küçük şiddetli bir pik ortaya çıkmaktadır.

Boş GC, Au/4-Py/GC-10 ve Au/4-Py/GC-60 elektrotları için kaydedilen XRD spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 96'da verilmiştir. Boş GC için alınan spektrumda yüzeyde herhangi bir film ve AuNP'ler olmadığından sadece karbona ait pik görülmektedir. 10 ve 60 tarama olmak üzere iki farklı modifiye elektrotta oluşturulan AuNP'lere ait pikler  $2\theta=39^\circ$  civarında pikler görülmektedir. 60 tarama yapılarak modifiye edilen GC elektrot yüzeyindeki organik film 10 taramaya göre daha kalın olduğundan oluşan AuNP'lere ait pikin şiddetinin de fazla olduğu Şekil 96.c)'de görülmektedir.



**Şekil 96.** a) Boş GC b) Au/4-Py/GC-10 tarama c) Au/4-Py/GC-60 tarama elektrotlarına ait XRD grafikleri.

Au/5-Phen/GC-10 ve Au/5-Phen/GC-60 elektrotların XRD spektrumlarının karşılaştırılması ise Şekil 97’de verilmiştir.

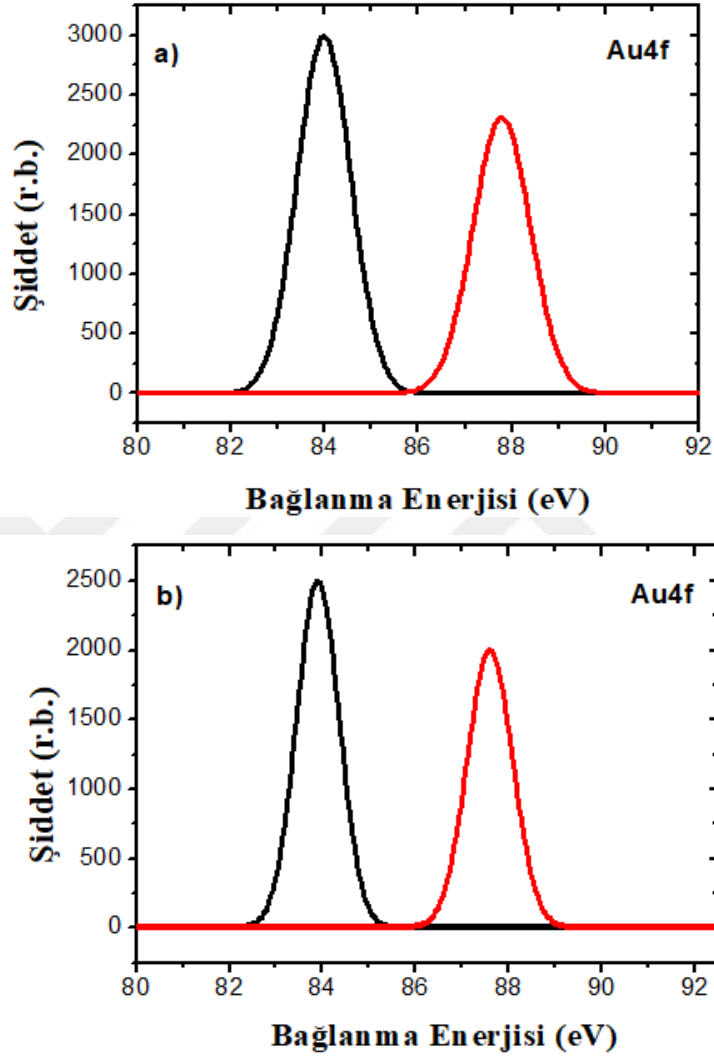


**Şekil 97.** a) a) Boş GC b) Au/5-Phen/GC-10 tarama c) Au/5-Phen/GC-60 tarama elektrotlarına ait XRD grafikleri.

Au/5-Phen/GC-60 elektrotu için alınan spektrumda  $2\theta=39^\circ$  civarında görülen pikin şiddetinin, Au/5-Phen/GC-10 elektrota ait spektrumda görülen pikin şiddetine oranla daha fazla olduğu görülmüştür (Şekil 97.c). Bu sonuçlardan Au/4-Py/GC-60 ve Au/5-Phen/GC-60 elektrotlarında bulunan AuNP’lerin, SEM sonuçlarıyla oldukça uyumlu olan ortalama kristal boyutlarının, Debye-Scherrer denklemi kullanılarak sırasıyla yaklaşık 321 ve 393 nm olduğu tahmin edilmiştir.

## Yüzeyde Oluşturulan AuNP'lerin XPS Analizi

İn-sitü ortamda iki farklı diazonyum tuzu ile 60 tarama yapılarak elde edilen modifiye elektrotlar yüzeyinde oluşturulan AuNP'lerin karakterizasyonu X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)'den faydalanarak gerçekleştirildi. Şekil 98, Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotlarına ait Au4f çekirdek seviyesi spektrumlarını ortaya koymaktadır.

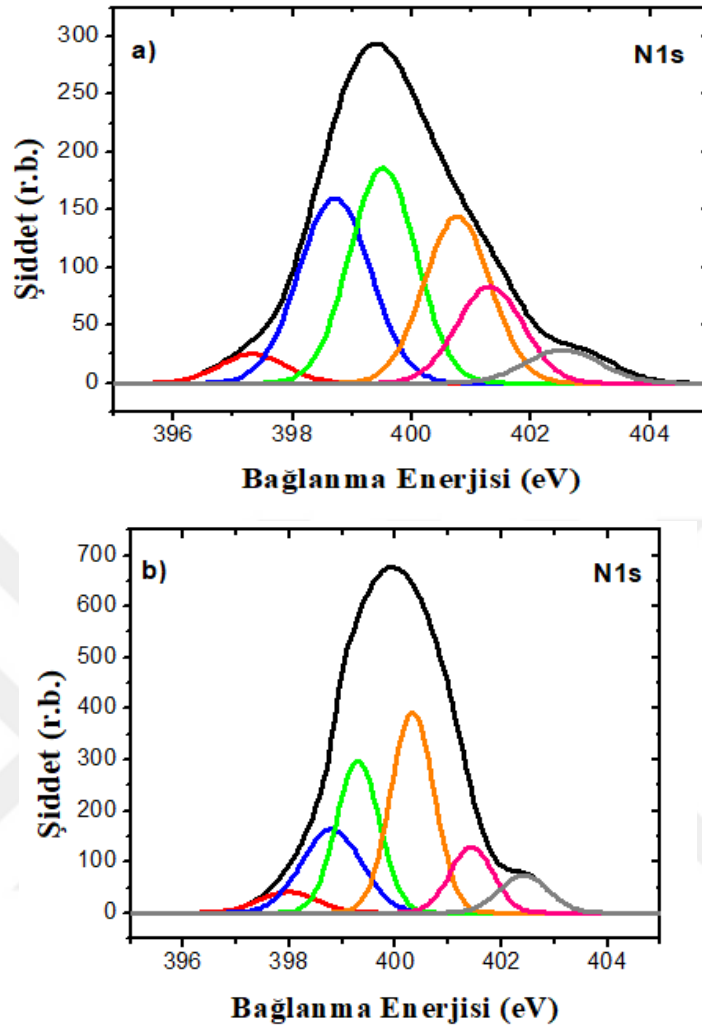


**Şekil 98.** a) Au/4-Py/GC ve b) Au/5-Phen/GC elektrotları için kaydedilen Au4f bölge XPS spektrumları.

Her iki modifiye elektrot için Au4f XPS spektrumları incelendiğinde Au/5-Phen/GC elektrotu için sırasıyla 83,8 eV ve 87,8 eV bağ enerjisinde, Au/4-Py/GC elektrotu için ise sırasıyla 83,9 eV ve 87,8 eV bağ enerjisinde iki pikin varlığı görülmektedir. Bağ enerjileri Au4f<sub>7/2</sub> ve Au4f<sub>5/2</sub>' ye atfedilen daha önceki çalışmalarda rapor edilen sonuçlarla iyi bir uyum içerisindedir (Y.C. Liu ve L.C. Juang 2004).

Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotları için kaydedilen N1s XPS spektrumları Şekil 99'da verilmektedir. N1s pikinin detaylı analizi altı azot komponentin varlığını ortaya

koymaktadır. Yaklaşık 399,6 eV ve 401,3 eV civarındaki bileşenler nötr piridin benzeri azota ve protonlanmış azot atomlarına atfedilebilir (Yeşildağ ve Ekinci 2010).

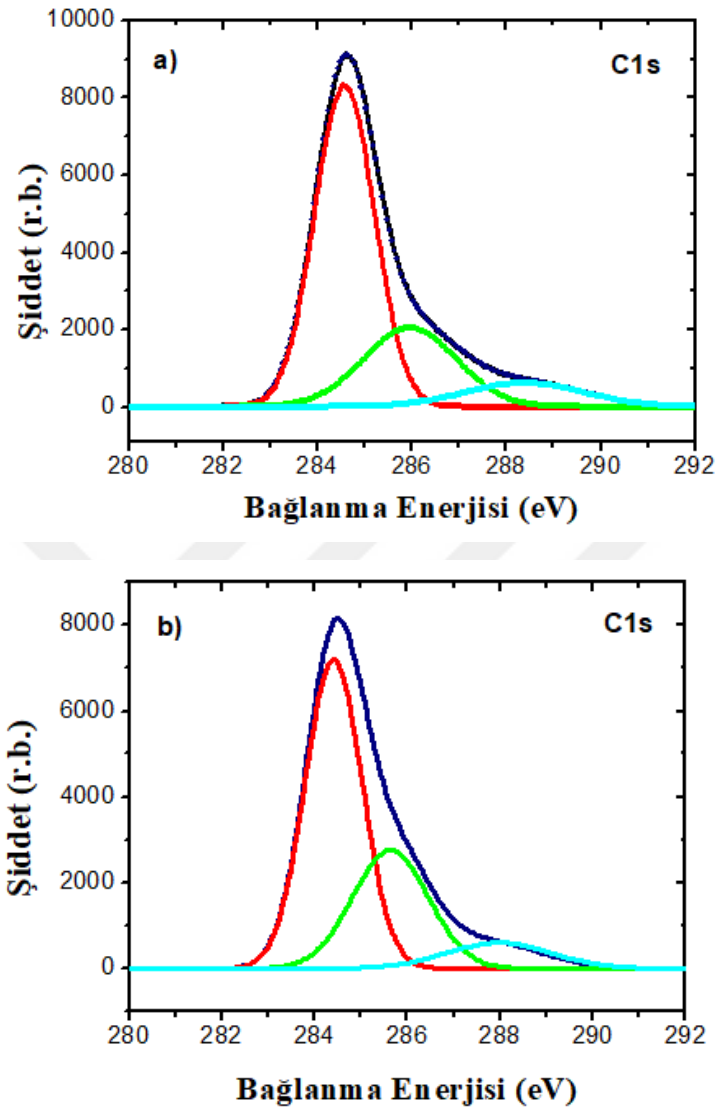


**Şekil 99.** a) Au/4-Py/GC ve b) Au/5-Phen/GC elektrotlar için kaydedilen N1s bölge XPS spektrumları.

Diğer yandan yaklaşık 400 ve 402 eV civarında daha yüksek bağlanma enerjili bileşenler, piridinik azot bölgelerinden metal nanopartiküllere yük transferi N1s'in daha yüksek bağlanma enerjisine yol açacağından piridinik azot atomları ile altın atomları arasındaki farklı etkileşim kuvvetleriyle ilişkilendirilebilir (Liu *et al.* 2007; Kim *et al.* 2011). Ayrıca, 400,4 eV'deki pikin, diazonyum tuzlarının indirgenmesi sırasında filmde azo köprülerinin oluşumundan kaynaklandığı iyi bilinmektedir (Yeşildağ ve Ekinci 2010). Bununla birlikte N1s bölgesindeki (398-399 eV) daha düşük bağlanma enerjisinde gözlenen pikler, amino ve amonyum gibi indirgenmiş azot türlerine atfedilebilir.

Şekil 100.a ve Şekil 100.b'de Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotlar için kaydedilen C1s bölge XPS spektrumları birbirine benzerlik göstermektedir. Her iki spektrum için yaklaşık 284,4 eV'da gözlenen şiddetli pik 4-aminopiridin ve 5-aminofenantrolin yapısında bulunan C-

C, C-H ve C=C bağlarına atfedilebilir. Daha yüksek bağ enerjisi bölgesinde görülen yaklaşık 285,9 eV ve 285,7 eV civarındaki pikler ise sırasıyla 4-aminopiridin ve 5-aminofenantrolin yapısında bulunan C-N bağına atfedilebilir.

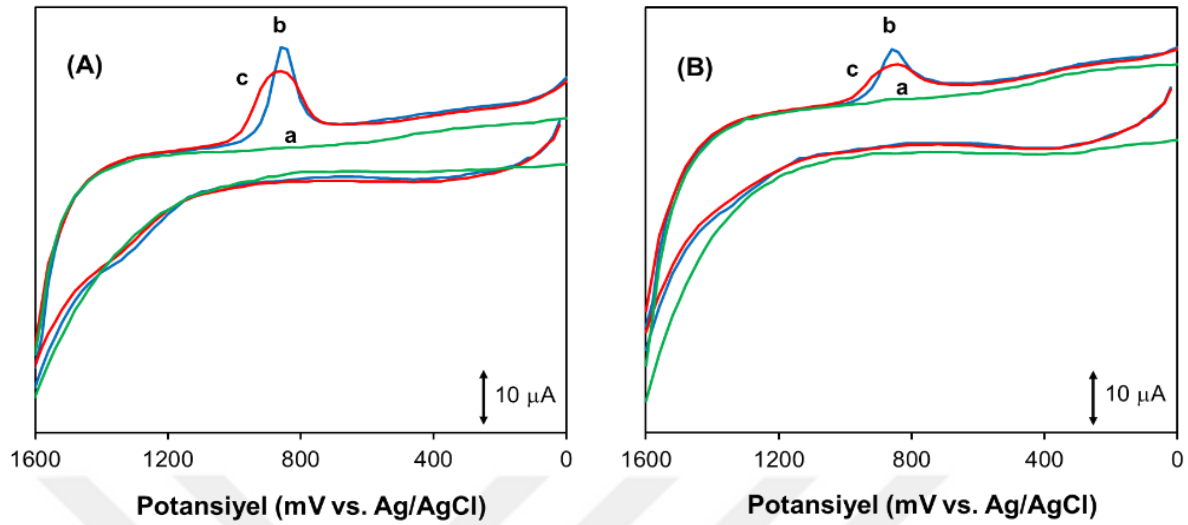


**Şekil 100.** a) Au/4-Py/GC ve b) Au/5-Phen/GC elektrotlar için kaydedilen N1s bölge XPS spektrumları.

### Modifiye Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotları için elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirildi. 4-Py/GC ve 5-Phen/GC elektrotlarını karşılaştırmak için dönüşümlü voltamogramları aynı şartlar altında kaydedildi ve elde edilen kararlı voltamogramlar Şekil 101'de sunulmuştur. Şekil 101.A ve B'de (eğri a) gösterildiği gibi, heteroaromatik halkalarla modifiye edilmiş elektrotlarda önemli faradayik akım elde edilmemiştir. Diğer yandan, AuNP'leri içeren kompozit filmlerde (Şekil 101.A ve B, eğri b) metal yüzeyindeki oksit filminin büyümesine ve redüksiyonuna atfedilen altının karakteristik redoks pikleri açıkça görülmektedir (Lee *et al.* 2004; Sarapuu *et al.* 2008).

Partiküllerin kararlılığını değerlendirmek için tekrarlanan voltametrik taramalar, sulu 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 0,0 V ile 1,6 V aralığında Ag/AgCl/KCl'e karşı 0,1 V s<sup>-1</sup>'lik bir tarama hızında yürütülmüştür.



**Şekil 101.** 4-Py/GC (A, eğri a), Au/4-Py/GC (A, eğri b ve eğri c), 5-Phen/GC (B, eğri a) ve Au/5-Phen/GC (B, eğri b ve eğri c) elektrotları için 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı 0,1 V s<sup>-1</sup>. Eğri b: 1. tarama ve eğri c: 100.

AuNP'lerin modifiye GC elektrotlar üzerindeki elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı, altın oksit filminin redüksiyon pik alanından elde edilebilir. Polikristal Au metali için teorik yükün yaklaşık 420 µC cm<sup>-2</sup> olduğu ve anodik tarama sırasında altın yüzeyinde oluşan oksit tabakasının yüzey alanının, indirgeme yükünün teorik değere oranı ile hesaplandığı iyi bilinmektedir (Finklea *et al.* 1990; Guo *et al.* 2005). Buna göre, Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotları için yüzey alanları sırasıyla 0,0562 cm<sup>2</sup> ve 0,0340 cm<sup>2</sup> olduğu tahmin edilmiştir. Şekil 101. A ve B (eğri c), 100. potansiyel taramada kaydedilen dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. Görüldüğü gibi, her iki kompozit film için de 100. potansiyel taramadan sonra, katodik pik akımlarının azalması ve bununla birlikte genişlemesi gibi yüzey alanlarındaki değişiklikler ihmal edilebilecek kadar küçüktür (Tablo 8). Bu da modifiye edilmiş yüzeylerdeki AuNP'lerin oldukça kararlı olduğunu göstermektedir.

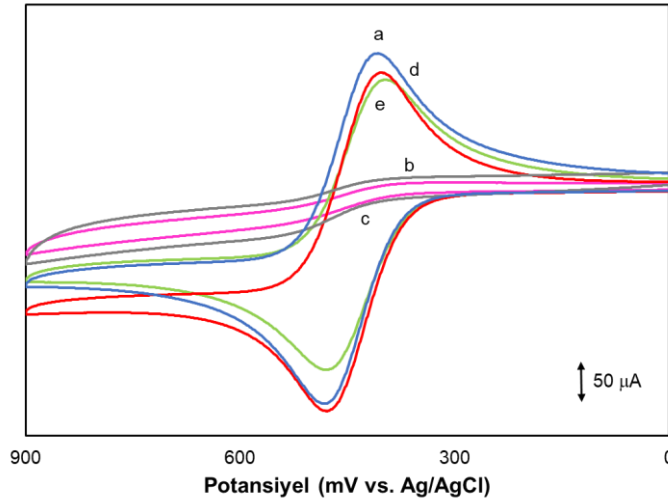
**Tablo 2.** 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisinde Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC Elektrotları İçin Tarama Sayısının Bir Fonksiyonu Olarak AuNP Yüzeylerinde Oluşan Oksit Tabakasının İndirgeme Yükü ve Yüzey Alanı

Elektrot	1. tarama		100. tarama	
	Yük (µC)	Yüzey alanı (cm <sup>2</sup> )	Yük (µC)	Yüzey alanı (cm <sup>2</sup> )
Au/4-Py/GC	23,59	0,0562	21,30	0,0507
Au/5-Phen/GC	14,28	0,0340	13,65	0,0325

## Modifiye Filmlerin ve AuNP'lerin Elektroaktif Redoks Türlerine Karşı Davranışı

Piridin ve fenantrolin moleküller ile kaplı elektrotlarda elektroaktif türlerin dönüşümlü voltamogramının incelenmesi filmlerin varlığını ve onların blokasyon davranışını çalışmak geleneksel yöntemlerden biridir. Bu nedenle hem piridin ve fenantrolin ile modifiye edilmiş elektrotların elektron transfer blokasyon analizi hemde elektrot yüzeylerinde AuNP'lerin varlığını daha da doğrulamak için, sıklıkla çalışılan susuz ortamda ferrosen, sulu ortamda  $K_3Fe(CN)_6$  ve  $Ru(NH_3)_6Cl_3$  olmak üzere çeşitli elektroaktif problar varlığında dönüşümlü voltamogramlar alındı.

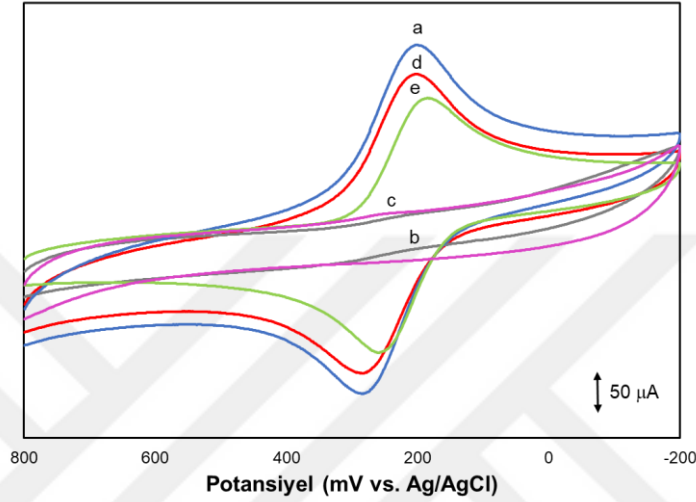
Şekil 102, boş ve modifiye edilmiş GC elektrotları için 1 mM ferrosen ve 0,1 M TBABF<sub>4</sub> içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Beklendiği gibi, boş GC elektrotta, 0,414 V'luk bir formal potansiyele ( $E^0$ ) ve 47 mV'luk küçük bir pik potansiyelleri ( $\Delta E_p$ ) sahip bir çift iyi tanımlanmış redoks pikleri gözlemlendi (Şekil 102.a). Buna karşılık, heteroaromatik filmlerle kaplı elektrotların bariyer etkisi göstermesi nedeniyle ferrosenin redoks davranışı, 4-Py/GC ve 5-Phen/GC elektrotları (sırasıyla Şekil 102.b ve Şekil 102.c) için neredeyse tamamen bloke edildiği gözlemlendi. Diğer taraftan, ferrosenin redoks pik akımları Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotlarında (sırasıyla Şekil 102.d ve Şekil 102.e) yeniden arttığı açıkça görülmektedir. Bu da AuNP'lerin dikkat çekici elektriksel özellikleri nedeniyle redoks prob türleri ile elektrot yüzeyi arasındaki elektron transfer reaksiyonunu artırdığını göstermektedir.



**Şekil 102.** a) boş GC, b) 4-Py/GC c) 5-Phen/GC, d) Au/4-Py/GC ve e) Au/5-Phen/GC elektrotları için 0,1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN içinde 1 mM ferrosenin dönüşümlü voltametri sonuçları.

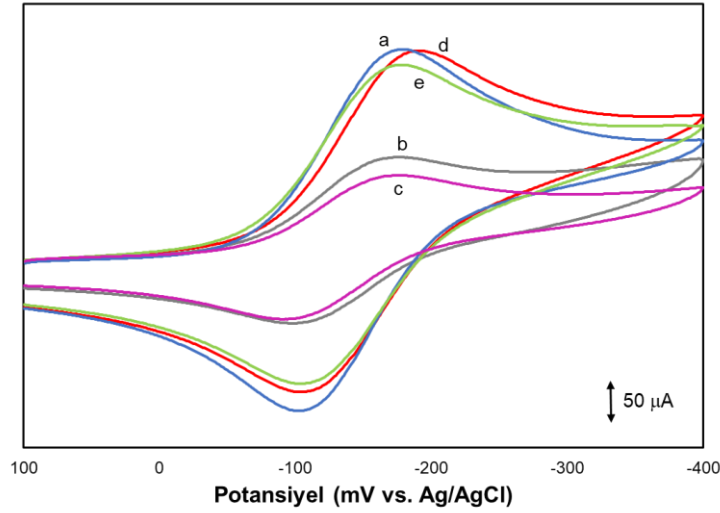
Şekil 103, 4-Py/GC, 5-Phen/GC, Au/4-Py/GC, Au/5-Phen/GC ve boş GC elektrotları için sulu 1 mM  $K_3Fe(CN)_6$  ve 0,1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Boş GC elektrotta, ferrosen çözeltisindeki davranışına benzer şekilde 79

mV'luk bir pik ayırımına ( $\Delta E_p$ ) sahip bir çift iyi tanımlanmış redoks pikleri gözlemlendi (Şekil 103.a). Diğer taraftan, heteroaromatik filmlerle kaplı elektrotların bariyer davranışı nedeniyle  $K_3Fe(CN)_6$  redoks probunun pik noktalarının, 4-Py/GC ve 5-Phen/GC elektrotları (sırasıyla Şekil 103.b ve Şekil 102.c) için neredeyse tamamen bastırıldığı gözlemlenmiştir. Buna karşın, ferrisiyanürün redoks pik akımları Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotlarında (sırasıyla Şekil 103.d ve Şekil 103.e) yüzeydeki AuNP'lerin etkisi ile ferrosende olduğu gibi tekrardan arttığı görülmektedir.



**Şekil 103.** a) boş GC, b) 4-Py/GC c) 5-Phen/GC, d) Au/4-Py/GC ve e) Au/5-Phen/GC elektrotları için 1 mM  $K_3Fe(CN)_6$  ve 0,1 M KCl çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

Şekil 104, bir diğer elektroaktif redoks probu olan  $Ru(NH_3)_6^{3+}$  varlığında boş ve modifiye edilmiş GC elektrotları için sulu 1 mM  $Ru(NH_3)_6Cl_3$  ve 0,1 M KCl çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Umulduğu gibi boş GC elektrot,  $Ru(NH_3)_6Cl_3$  çözeltisinde yaklaşık -0,18 V'da dönüşümlü bir redoks davranışı sergilediği görülmüştür (Şekil 104.a). Buna karşılık, 4-Py ve 5-Phen molekülleri ile modifiye edilmiş GC elektrotlar (4-Py/GC ve 5-Phen/GC) için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda, genişlemiş pik potansiyelleri ve daha düşük pik akımlarında bir redoks davranışı sergilediği tespit edilmiştir (Şekil 104.b ve Şekil 104.c). Diğer taraftan  $Ru(NH_3)_6Cl_3$ 'ün redoks pik akımları Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotlarında (sırasıyla Şekil 104.d ve Şekil 104.e) yeniden arttığı görülmüştür.

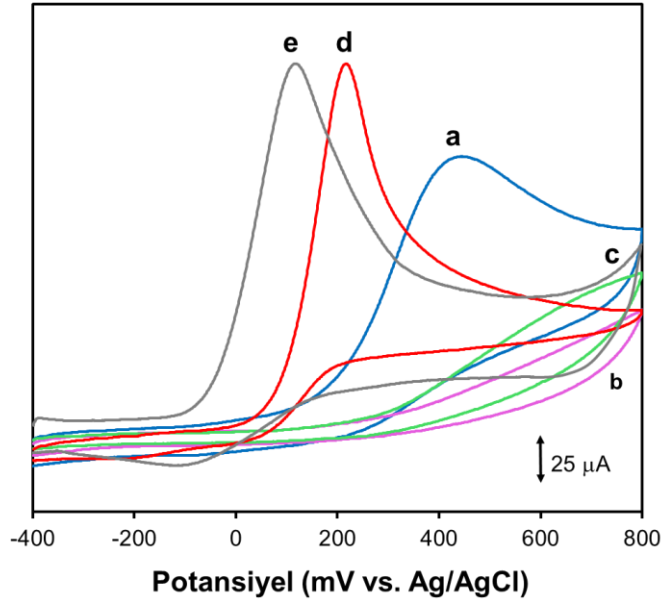


**Şekil 104.** a) boş GC, b) 4-Py/GC c) 5-Phen/GC, d) Au/4-Py/GC ve e) Au/5-Phen/GC elektrotları için 1 mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  ve 0,1 M KCl çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

### Kompozit Elektrotlarda Hidrazin Hidratın Elektrokatalitik Oksidasyonu

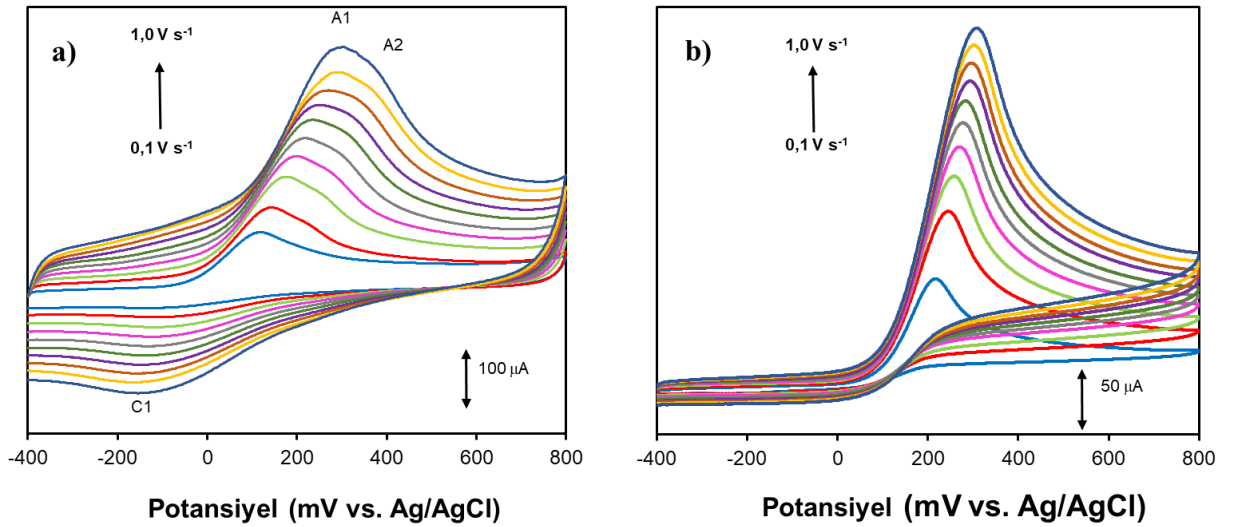
Hazırlanan kompozit filmlerin HH'nin oksidasyonuna yönelik elektrokatalitik aktivitelerini incelemek için, boş ve modifiye edilmiş GC elektrotlarının elektrokimyasal davranışı, 0,1 M fosfat tamponu içerisinde (pH 7,0) dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanılarak araştırılmıştır.

Şekil 105, boş GC, 5-Phen/GC, 4-Py/GC, Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotları için 2 mM HH varlığında tipik dönüşümlü voltamogramları gösterir. Boş GC elektrotu için  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{tuz})}$ 'a karşı  $E_{\text{pa}} = 0,44 \text{ V}$ 'de HH'nin oksidasyonuna karşılık gelen geniş bir tersinmez pik gözlemlendi (Şekil 105, eğri a) (Gupta and Ganesan 2015; Kazemi *et al.* 2015). Diğer yandan, heteroaromatik filmlerin baştan sona elektron transfer reaksiyonunu tamamen engellemesi nedeniyle 4-Py/GC (Şekil 105, eğri b) ve 5-Phen/GC (Şekil 105, eğri c) elektrotlarında oksidasyon piki belirlenemedi. Buna karşılık, AuNP'ler ile modifiye edilmiş GC elektrotları (Şekil 105, eğriler d,e), pik potansiyel değerlerinde negatif bir kayma ve pik akımlarında bir artış ile oksidasyon piki sergilemektedir (Au/4-Py/GC için  $E_{\text{pa}} = 0,22 \text{ V}$  ve Au/5-Phen/GC için  $E_{\text{pa}} = 0,12 \text{ V}$ ). Pik potansiyelindeki azalma ve anodik pik akımındaki artış, AuNP'lerin HH'nin oksidasyonuna karşı güçlü elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu gösterir. Ayrıca, Au/5-Phen/GC elektrotu (Şekil 105, eğri e), şaşırtıcı bir şekilde, Au/4-Py/GC elektrotuna kıyasla daha düşük elektrokimyasal potansiyelde HH'nin oksidasyonu için daha iyi katalitik performans göstermektedir (Şekil 105, eğri d). Au/5-Phen/GC elektrotunun bu iyi performansı, XPS analizi ile teyit edilen, fenantrolin halkaları ve nanopartiküller arasındaki verimli etkileşim ile ilişkilendirilebilir. Bu etkileşimin, elektrot-elektrolit boyunca yük transfer sürecini kolaylaştırdığı ve böylelikle katalitik aktiviteyi artırdığı söylenebilir.



**Şekil 105.** 0,1 M fosfat tamponu içerisinde (pH 7,0) 2 mM HH varlığında (a) boş GC, (b) 4-Py/GC, (c) 5-Phen/GC, (d) Au/4-Py/GC ve (e) Au/5-Phen/GC elektrotları için kaydedilen dönüşümlü voltametri eğrileri.

Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotlarda HH'nin elektrokatalitik oksidasyon davranışını daha iyi anlamak için 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,0) içerisinde çözülmüş 2 mM HH varlığında farklı tarama hızlarında ( $0,1-1,0 \text{ Vs}^{-1}$ ) bir dizi dönüşümlü voltamogramları kaydedildi (Şekil 106).

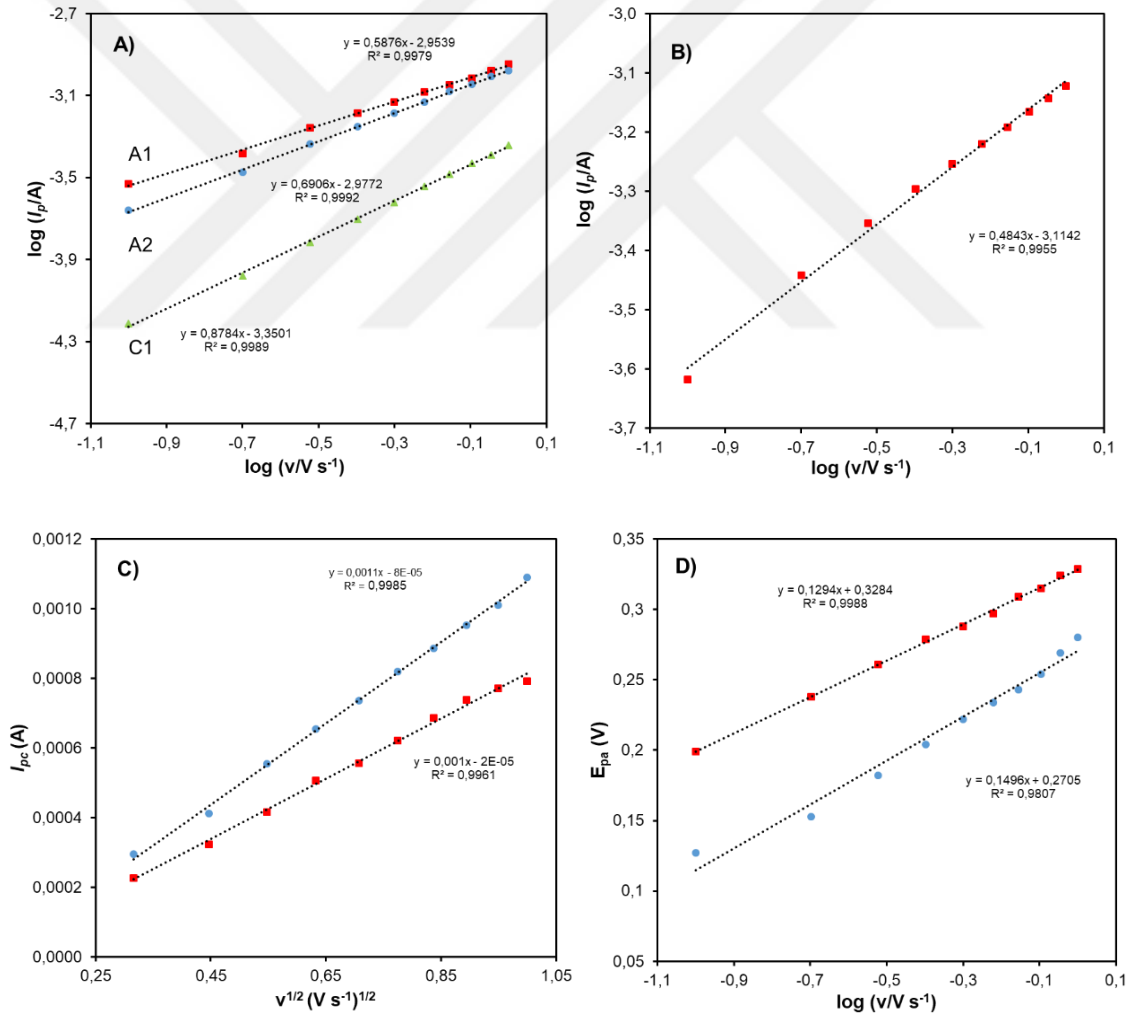


**Şekil 106.** 0,1 M fosfat tamponu çözeltisi içerisinde 2 mM HH varlığında a) Au/5-Phen/GC ve b) Au/4-Py/GC elektrotları için farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

Görüldüğü gibi her iki modifiye elektrot için, tarama hızı arttıkça HH'nin oksidasyon potansiyelleri daha pozitif değerlere kaymakta ve akımlar artmaktadır. Bunun yanında Au/5-Phen/GC elektrotu için yüksek tarama hızlarında omuz şeklinde anodik ve katodik pikler

görülmektedir (Şekil 106.a). Bu pikler HH'nin redoks davranışına ve katalitik aktif bölgelerde adsorbe edilen oksidasyon ürünü nitrojen moleküllerine atfedilebilir (Pournaghi-Azar and Sabzi 2003; Gu *et al.* 2016).

Bu konuyu netleştirmek için logaritmik akım değerleri ( $\log I_p$ ), tarama hızının ( $\log v$ ) logaritmasına karşı grafik edildi (Şekil 107.A ve B). Au/4-Py/GC elektrotu için,  $\log I_p$ 'ye karşı  $\log v$  grafiği (Şekil 107.B), tamamen difüzyon kontrollü bir süreç için teorik değer olan 0,5'e çok yakın 0,48 eğimli düz bir çizgi vermektedir (Gosser 1993). Au/5-Phen/GC elektrot durumunda ise (Şekil 107.A) anodik (A1 ve A2) ve katodik (C1) pikler için eğim değerleri sırasıyla 0.59, 0.69 ve 0.88 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, birinci ve ikinci oksidasyon pik noktalarının (A1 ve A2) sırasıyla difüzyon ve adsorpsiyon-difüzyon kontrollü elektrot süreci olduğu, buna karşın indirgeme zirvesinin tek başına bir adsorpsiyon işlemi olduğu belirtilmelidir (Tiwari *et al.* 2012).



**Şekil 107.** A) Au/5-Phen/GC ve B) Au/4-Py/GC elektrotları için tarama hızının logaritmasının bir fonksiyonu olarak pik akımlarının logaritmasının değişimi. C) Au/5-Phen/GC (•) ve Au/4-Py/GC (▪) elektrotlarının yüzeyinde tarama hızının karekökü ile anodik pik akımlarının değişimi. D) Au/5-Phen/GC (•) ve Au/4-Py/GC (▪) elektrotlarının yüzeyinde tarama hızının logaritması ile anodik pik potansiyellerinin değişimi.

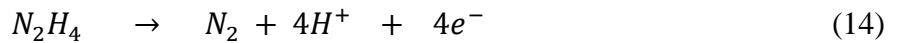
HH'nin kompozit elektrotlar üzerindeki elektrooksidasyon mekanizmasını değerlendirmek için, elektrokimyasal olarak tersinmez reaksiyonlar için genel reaksiyondaki elektron sayısı (n) aşağıdaki denkleme göre hesaplandı (Eşitlik 12).

$$I_{pa} = (2.99 \times 10^5)n[(1 - \alpha)n_a]^{1/2}AD^{1/2}C_0v^{1/2} \quad (12)$$

Bu eşitlikte;  $I_{pa}$  anodik pik akımı (A); n alınan verilen elektronların sayısı; D difüzyon katsayısı ( $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  alınmıştır); A çalışma elektrodu yüzey alanı ( $0,72 \text{ cm}^2$ );  $C_0$  HH'nin konsantrasyonu ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) ve v tarama hızıdır ( $\text{V s}^{-1}$ ). Bu bağlamda, anodik pik akımları, tarama hızının kareköküne ( $v^{1/2}$ ) karşı grafik edildi (Şekil 107.C). Au/5-Phen/GC elektrotu için ilk anodik pik (A1) dikkate alındı. Ayrıca,  $(1-\alpha)n_a$  değerleri, Laviron denklemine (Eşitlik 13) göre tarama hızının logaritması ( $\log v$ ) ile anodik pik potansiyellerinin ( $E_{pa}$ ) değişimi kullanılarak dönüşümlü voltamogramlardan hesaplanmıştır (Laviron, 1979).

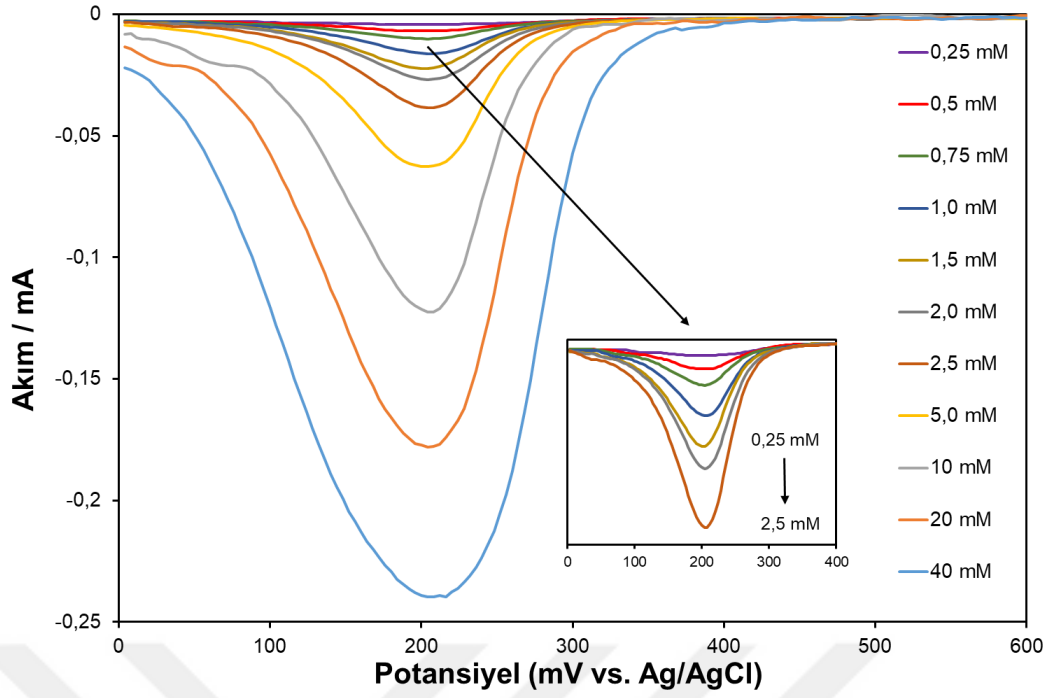
$$E_{pa} = \frac{2.303RT}{(1 - \alpha)n_aF} \log v \quad (13)$$

burada R gaz sabiti ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ); T, oda sıcaklığı (298 K); F, Faraday sabiti;  $\alpha$ , yük transfer katsayısı ve  $n_a$ , hız belirleme adımında transfer edilen elektronların sayısıdır. Şekil 107.D, her iki kompozit elektrot için  $\log v$ 'nin bir fonksiyonu olarak pik potansiyellerinin varyasyonlarını ve potansiyel değerlerinin  $\log v$  ile orantılı olduğunu göstermektedir. Eğimlerden  $(1-\alpha)n_a$  değerleri Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC için sırasıyla 0,460 ve 0,398 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Eşitlik 12'de kullanılarak, Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotları için n değerleri sırasıyla 3,42 ve 4,05 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara dayanarak, HH oksidasyon işlemi için olası mekanizma aşağıdaki reaksiyonla önerilebilir (Rebis *et al.* 2015):

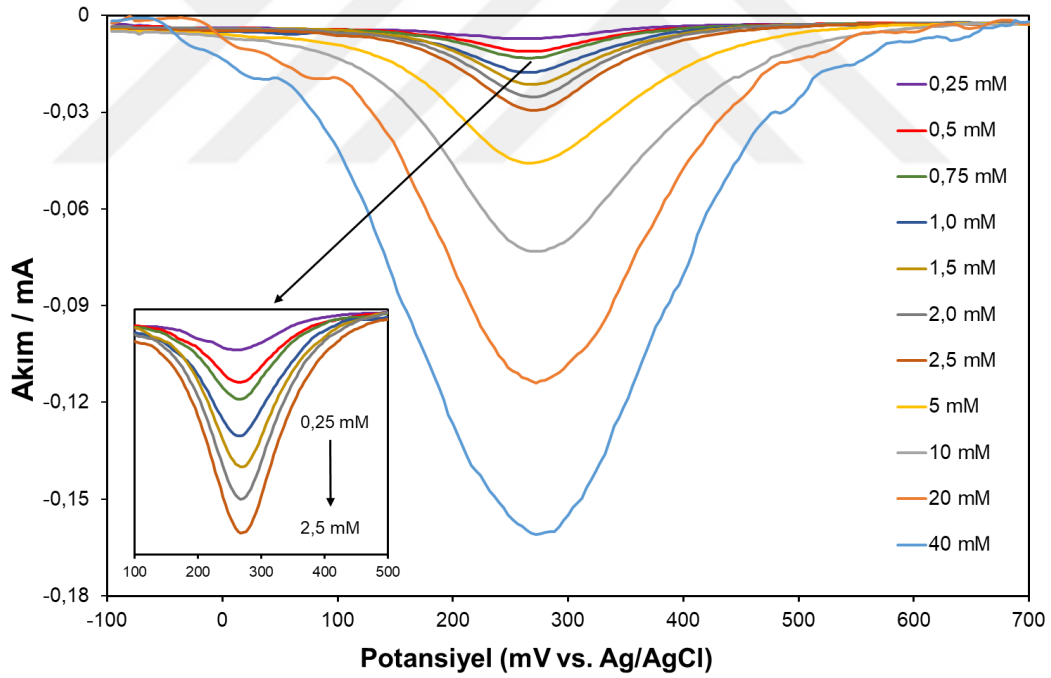


### Hidrazin Hidrat İçin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

Elde edilen Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotlarda, öncelikli bir kirlenici ve toksisitesi, kanserojenliği ile insanlar ve hayvanlar üzerinde olumsuz etkilere neden olan HH'nin düşük konsantrasyonlarda elektrokimyasal belirlenmesi gerçekleştirildi. Çözeltiler, HH stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınıp 0,25 mM'dan 40 mM'a kadar artan konsantrasyonlarda fosfat tamponu ile hazırlandı ve HH'nin oksidasyonu DVP tekniği ile incelendi (Şekil 108 ve Şekil 109).

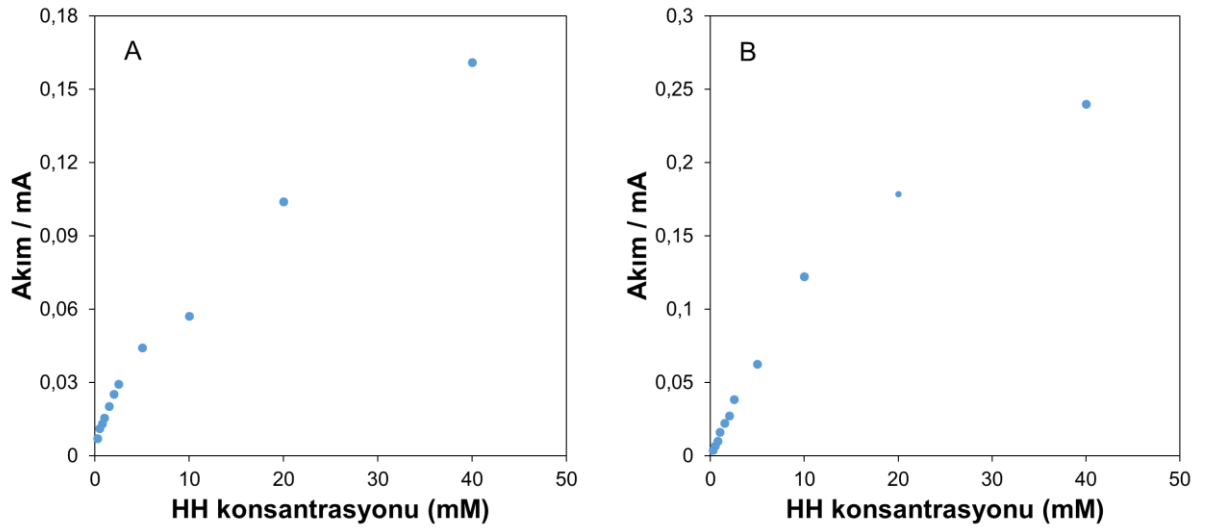


**Şekil 108.** Au/5-Phen/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) konsantrasyonu artan HH çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ).



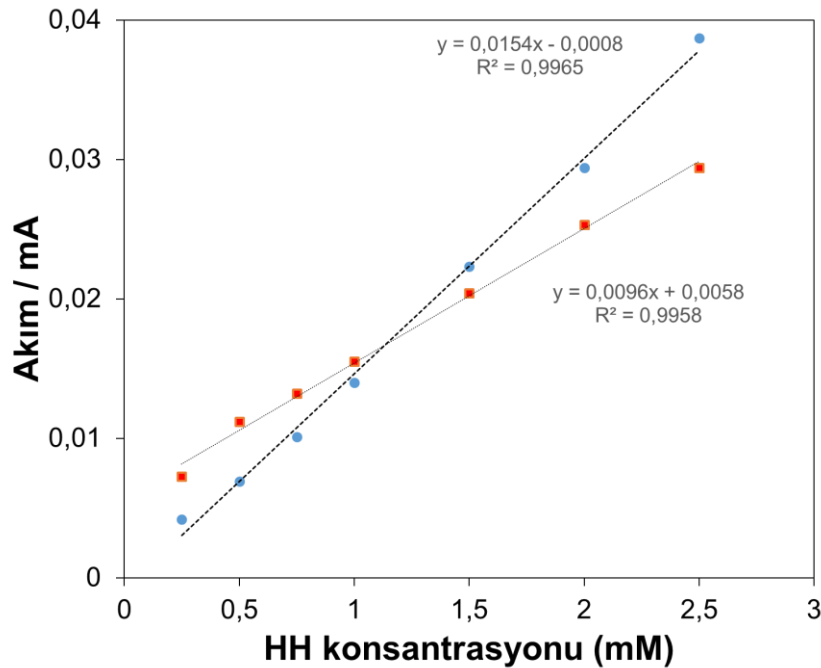
**Şekil 109.** Au/4-Py/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) konsantrasyonu artan HH çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ).

Şekil 108 ve Şekil 109, 0,25 mM ile 40 mM arasında değişen farklı HH konsantrasyonlarında sırasıyla Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotları üzerinde kaydedilen tipik DPV eğrilerini göstermektedir.



**Şekil 110.** A) Au/4-Py/GC ve B) Au/5-Phen/GC elektrotları için 0,25-40 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği.

Voltamogramlardan da görüldüğü gibi her iki elektrot için yaklaşık 200 mV potansiyelde HH'nin oksidasyon pikleri oluşmaktadır. Konsantrasyonun artması ile bu pikin pik akımları da artmakta ve konsantrasyona karşı pik akımlarının kalibrasyon eğrileri 0,25-2,5 mM aralığında lineer bir ilişki vermektedir (Şekil 111). Ancak daha yüksek HH konsantrasyonlarında (>5 mM), akım cevapları kademeli olarak azalmakta ve lineerlikten sapma göstermektedir (Şekil 110.A ve B). Bu sonuçlar, kompozit elektrotların gerçek numunelerde düşük konsantrasyonlu HH'nin belirlenmesi için uygun olduğu anlamına gelmektedir.



**Şekil 111.** Au/4-Py/GC (■) ve Au/5-Phen/GC (●) elektrotları için 0,25-2,5 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği.

Şekil 111, Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotları için 0,25-2,5 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiğini göstermektedir. Kalibrasyon eğrisi grafiğinden, gerçek numunelerde HH'ı belirleme sınırı (limit of detection: LOD) değerleri Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotları için sırasıyla 0,011 mM ve 0,013 mM olarak hesaplandı.

### Gerçek Numune Analizinde Hidrazin Hidratın Belirlenmesi

Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotlarının genel performansı gerçek numunelerde NB ile birlikte HH'ın da belirlenmesi araştırılmıştır. Bu amaçla deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinde, standart ilave yöntemiyle ilave edilen HH miktarının, Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotları kullanılarak belirlenmesi çalışılmış ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 9 ve Tablo 10'da verilmiştir.

**Tablo 3.** Au/5-Phen/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde HH Miktarının Belirlenmesi

Au/5-Phen/GC	Eklenen (mM)	Bulunan (mM)	RSD (%)	% Geri Kazanım
Deiyonize Su	0,5	0,49	1,18	98,0
	1,0	0,99	1,75	99,0
	1,5	1,54	2,39	102,7
Musluk Suyu	0,5	0,47	2,04	94,0
	1,0	1,01	1,93	101,0
	1,5	1,57	3,26	104,7
Irmak Suyu	0,5	0,51	1,51	102,0
	1,0	1,04	2,43	104,0
	1,5	1,55	1,89	103,3

**Tablo 4.** Au/4-Py/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde HH Miktarının Belirlenmesi

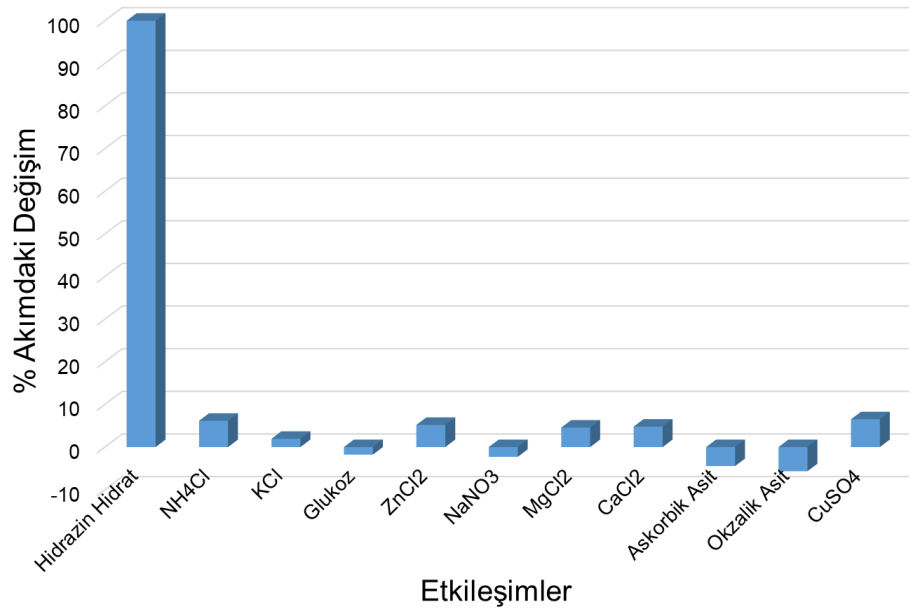
Au/4-Py/GC	Eklenen (mM)	Bulunan (mM)	RSD (%)	% Geri Kazanım
Deiyonize Su	0,5	0,49	1,47	98,0
	1,0	1,02	3,51	102,0
	1,5	1,53	2,77	102,0
Musluk Suyu	0,5	0,48	1,24	96,0
	1,0	0,99	2,13	99,0
	1,5	1,55	1,95	103,3
Irmak Suyu	0,5	0,50	2,60	100,0
	1,0	1,06	3,32	106,0
	1,5	1,57	2,91	104,7

Tablo 9’da Au/5-Phen/GC elektrotu üzerinde, HH miktarının belirlenmesi için gerçek numune analizinde kullanılan deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinin standart ekleme sonuçları incelendiğinde, geri kazanım değerlerinin uygun olduğu görülmüştür. Deiyonize su için geri kazanım değerleri %98,0 ile %102,7 arasında değişmektedir. Musluk suyu için bu değer %94,0 ile %104,7 arasındadır. Irmak suyu için ise %102,0 ile %104,0 arasındadır.

Tablo 10’da ise Au/4-Phen/GC elektrotu üzerinde, HH için gerçek numune analizinde kullanılan deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinin standart ekleme sonuçları incelendiğinde, Au/5-Phen/GC elektrotu için elde edilen geri kazanım değerlerine benzer şekilde oldukça uygun olduğu görülmüştür. Deiyonize su için geri kazanım değerleri %98,0 ile %102,0 arasında değişmektedir. Musluk suyu için bu değer %96,0 ile %103,3 arasındadır. Irmak suyu için ise %100,0 ile %104,7 arasındadır.

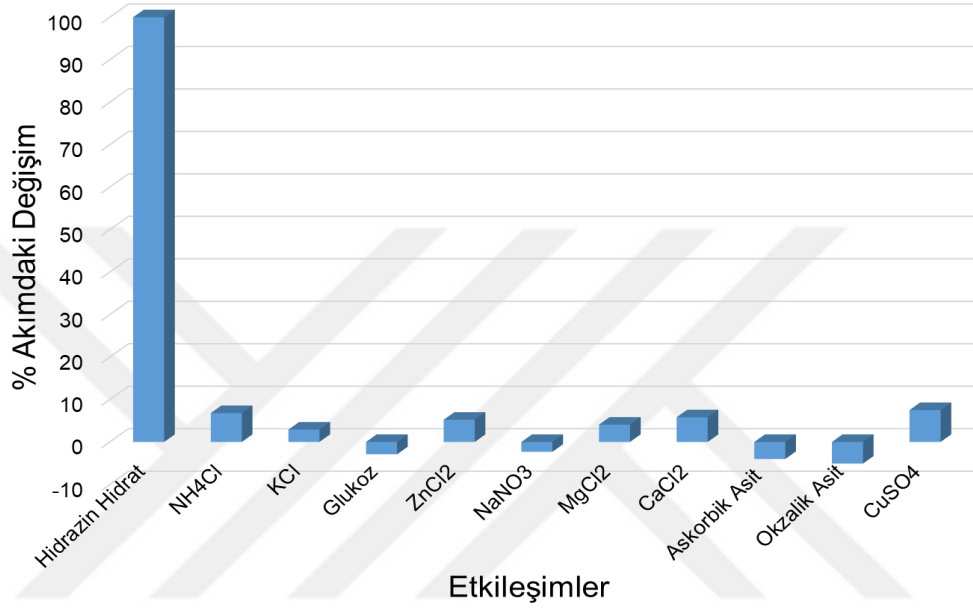
### Modifiye Elektrotların Hidrazin Hidrat İçin Seçicilik Çalışması

HH’nin belirlenmesi için modifiye elektrotların seçiciliği, çeşitli girişim yapabilecek türlerin varlığında DPV tekniği ile araştırıldı. Girişim çalışmaları için 1,0 mM HH ile 5 kat fazla askorbik asit, glukoz, okzalik asit ve 20 kat fazla  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  ve  $\text{CuSO}_4$  inorganik tuzları kullanıldı. Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotları için HH ile yapılan girişim çalışmalarına ait sonuçlar sırasıyla Şekil 112 ve Şekil 113’te gösterilmektedir.



**Şekil 112.** Au/5-Phen/GC elektrot üzerinde 1,0 mM HH için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması.

Modifiye elektrotların HH'ın seçiciliği için alınan DPV cevapları incelendiğinde Au/5-Phen/GC elektrotu için  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ , okzalik asit ve Au/4-Py/GC elektrotu için  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  ve okzalik asit %5 ile %10 arasında değişikliğe neden olurken,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ , askorbik asit, glukoz gibi diğer etkileşim türlerinin akım cevabında %5'ten daha az değişikliğe neden olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotlarının, karmaşık bir matriste yüksek seçiciliğe sahip HH'ı belirlemek için kullanılabilceğini doğrulamaktadır.



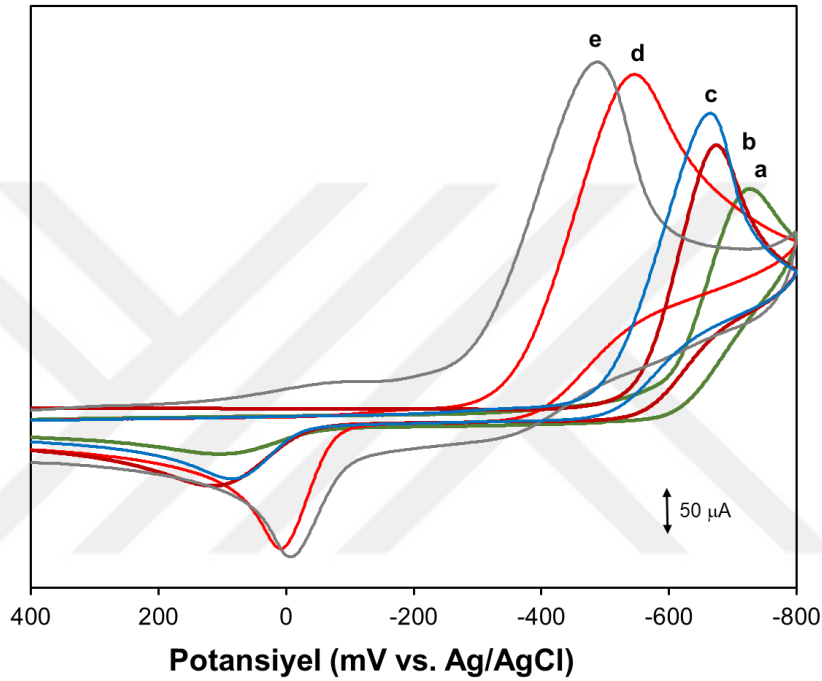
**Şekil 113.** Au/4-Py/GC elektrot üzerinde 1,0 mM HH için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması.

### Modifiye Elektrotların Nitrobenzen Çözeltisindeki Katalitik Davranışının İncelenmesi

Elektrot yüzeyi üzerinde oluşturulan organik film ve metal nanopartiküllerin katalitik davranışı voltametri tekniğinden faydalanılarak 0,5 mM NB çözeltisi içerisinde araştırıldı. Yüzey modifiye edilmeden önce boş elektrot, yüzey diazonyum tuzu ile kaplandıktan sonra ve yüzeyde oluşturulmuş metal nanopartiküllerin varlığında NB çözeltisinde altın nanopartiküllerin katalitik davranışı farklı tarama hızlarında taramalar yapılarak incelendi.

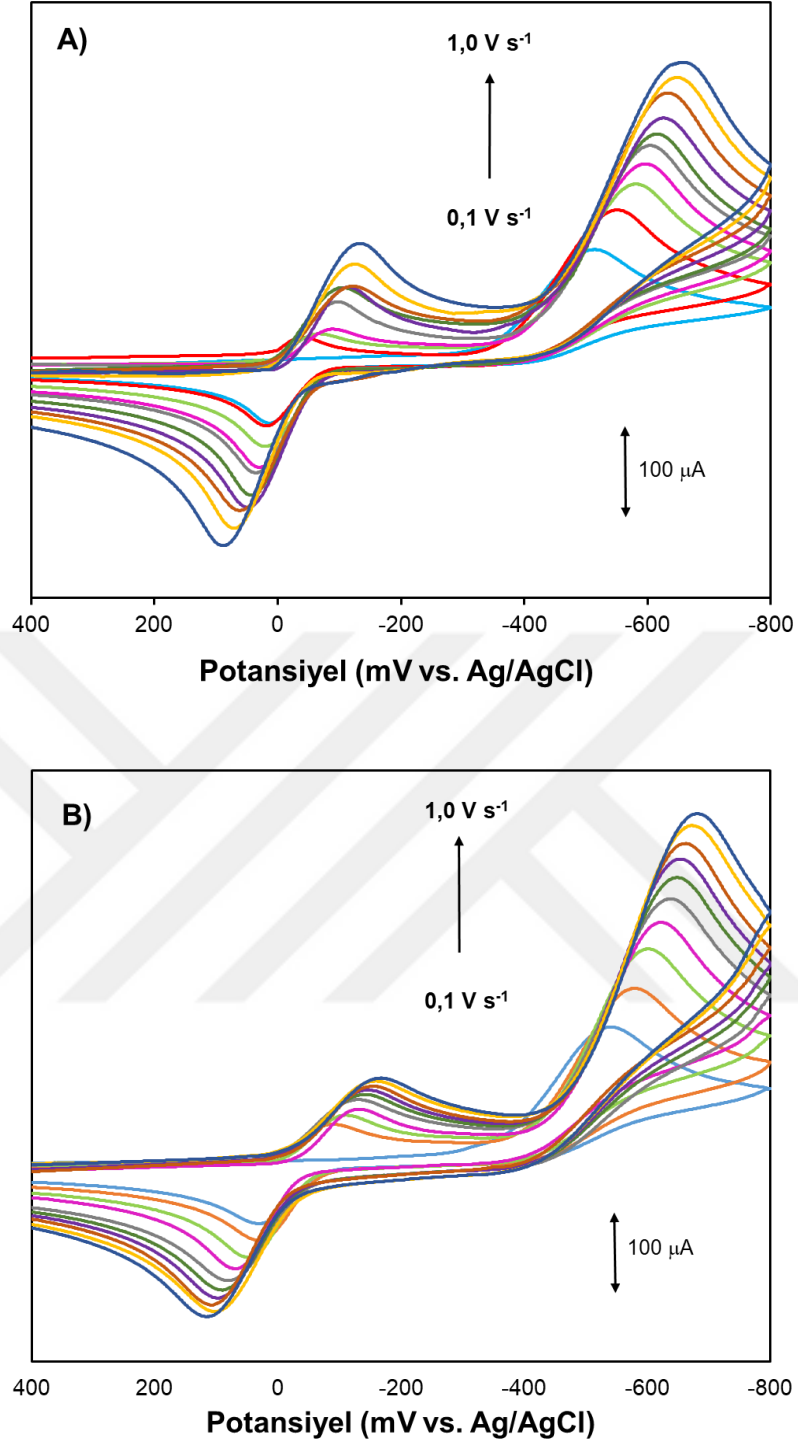
Şekil 114, 500 ile -800 mV arasında 0,5 mM NB içeren 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde boş GC ve modifiye edilmiş GC elektrotlarının dönüşümlü voltametik eğrilerini göstermektedir. Voltamogramlardan görüldüğü üzere boş GC elektrot için yaklaşık -700 mV (eğri a) ve yüzey 5-Phen ve 4-Py organik filmlerle kaplandığında sırasıyla -660 mV ve -630 mV civarında (eğri b ve c) NB'in indirgenmesiyle ilgili bir tersinmez katodik pik sergilemektedir. Bu voltametik eğriler, NB'in iyi bilinen elektrokimyasal davranışı ile iyi bir uyum içindedir (Pak *et al.* 2011; Thirumalraj *et al.* 2015). Diğer yandan, -800 mV' dan 500 mV' a doğru pozitif taramada yaklaşık 10 mV ile 110 mV arasında

gözlemlenen pikler NB'in indirgeme işlemi sırasında oluşan ürünün, diğer bir ifadeyle EC mekanizması ile dönüştüğü Anilinin oksidasyonuna karşılık gelen anodik piklere atfedilebilir (Manivannan and Ramaraj 2012). Boş GC elektrotunda elde edilen voltamogramla karşılaştırıldığında (eğri a), modifiye edilmiş GC elektrotlar, pik akımlarındaki artış ve pik potansiyellerinde önemli pozitif kayma ile NB'in elektrokimyasal indirgenmesi için yüksek aktivite göstermektedir. Ayrıca, modifiye edilmiş GC elektrotlar arasında, Au/5-Phen/GC elektrotunun NB'in indirgenmesi üzerindeki katalitik etkisi, pik potansiyelinde muazzam bir kayma ile oldukça yüksektir ( $E_{pc} = 0,48 \text{ V}$ ) (eğri e).



**Şekil 114.** 0,1 M fosfat tamponu içerisinde (pH 7,0) 0,5 mM NB varlığında (a) boş GC, (b) 4-Py/GC, (c) 5-Phen/GC, (d) Au/4-Py/GC ve (e) Au/5-Phen/GC elektrotları için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotları kullanılarak NB'in elektrokimyasal davranışı üzerinde tarama hızının etkisi araştırıldı. Şekil 115, Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotları için 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,0) içerisinde çözülmüş 0,5 mM NB çözeltisi içerisinde 0,1 ile 1,0  $\text{V s}^{-1}$  arasında değişen farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. Görüldüğü gibi tarama hızının artması ile NB'in redüksiyon ve oksidasyon pik akımları artmaktadır. Ayrıca tarama hızı arttıkça redüksiyon pik potansiyel değerleri daha negatif potansiyele kaymıştır.



**Şekil 115.** A) Au/5-Phen/GC ve B) Au/4-Py/GC elektrotları için 2 mM NB çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar.

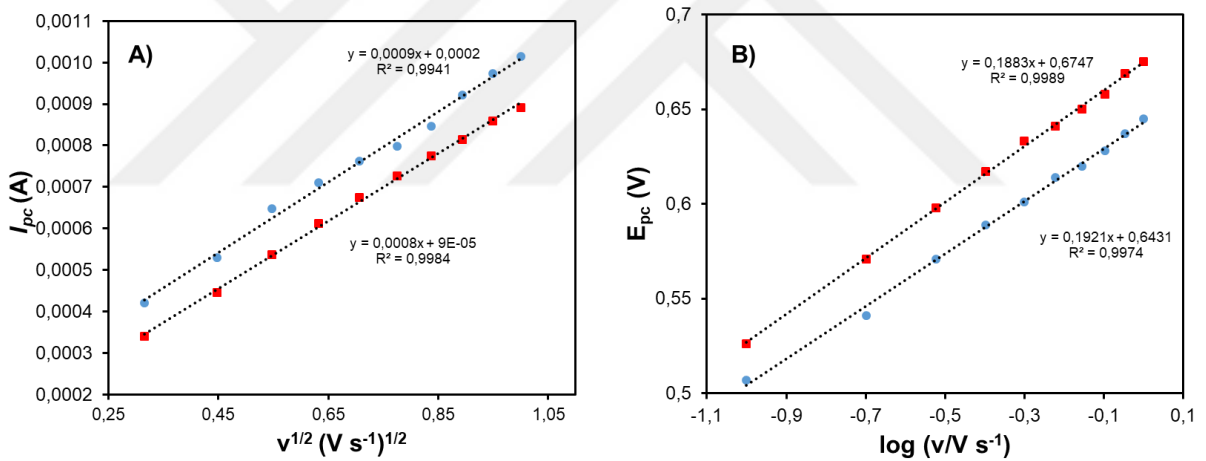
Her iki kompozit elektrot için, katodik pik akımlarının, tarama hızlarının kareköküne karşı grafikleri lineer eğrilere sahiptir (Şekil 116.A). Bu da, kompozit elektrotlarda NB'in elektrokimyasal redüksiyonunun, difüzyon kontrollü bir proses olduğunu göstermektedir. NB'in indirgenmesi sırasında geçen toplam elektron sayısı, aşağıdaki denklem kullanılarak belirlendi (Eşitlik 15).

$$I_{pc} = (2.99 \times 10^5)n(\alpha n_\alpha)^{1/2}AD^{1/2}C_0v^{1/2} \quad (15)$$

Difüzyon katsayısı (D)  $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  olarak alındı ve  $\alpha n_\alpha$  değerleri, katodik pik potansiyellerinin ( $E_{pc}$ ) tarama hızının logaritması ( $\log v$ ) ile aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı (Eşitlik 16).

$$E_{pc} = \frac{2,303 RT}{\alpha n_\alpha F} \log v \quad (16)$$

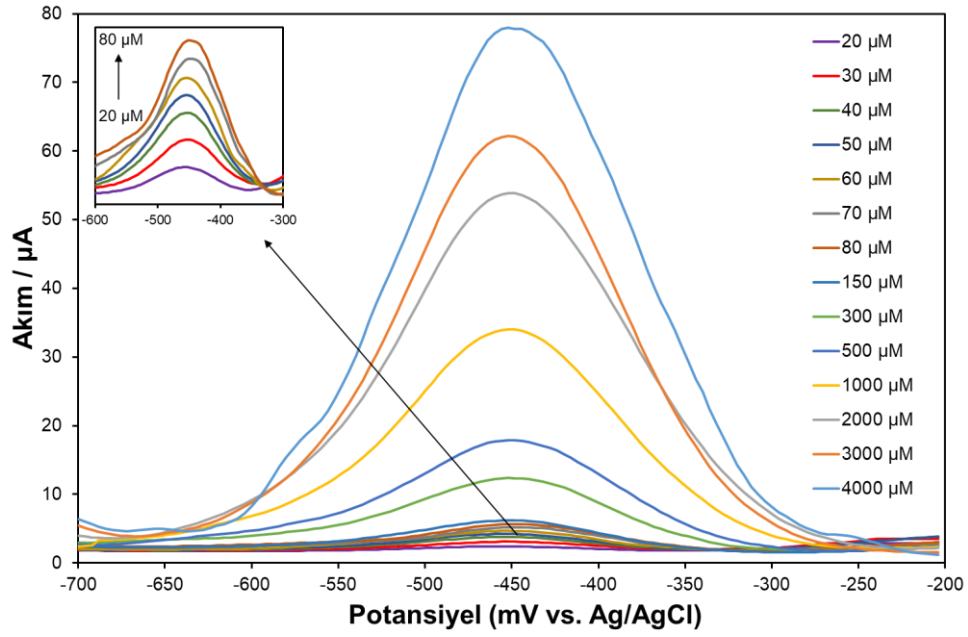
$E_{pc}$  ve  $\log v$  arasındaki ilişkiden (Şekil 116.B),  $\alpha n_\alpha$  değerleri Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotları için sırasıyla 0,309 ve 0,316 olarak hesaplandı. Bu değerler, eşitlik 15'te kullanılarak n değerleri sırasıyla Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotları için 3,76 ve 3,30 olarak bulunmuştur. Buna göre, NB'in indirgenmesi için reaksiyon mekanizmasının, ilk  $4e^-$  transfer basamağı boyunca fenilhidroksilaminin oluşumu olduğu öne sürülmektedir (Eşitlik 17):



**Şekil 116.** Au/5-Phen/GC-60 (•) ve Au/4-Py/GC-60 (▪) elektrotlarının NB çözeltisi içerisinde A) pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi B) pik potansiyeline karşı tarama hızının logaritması.

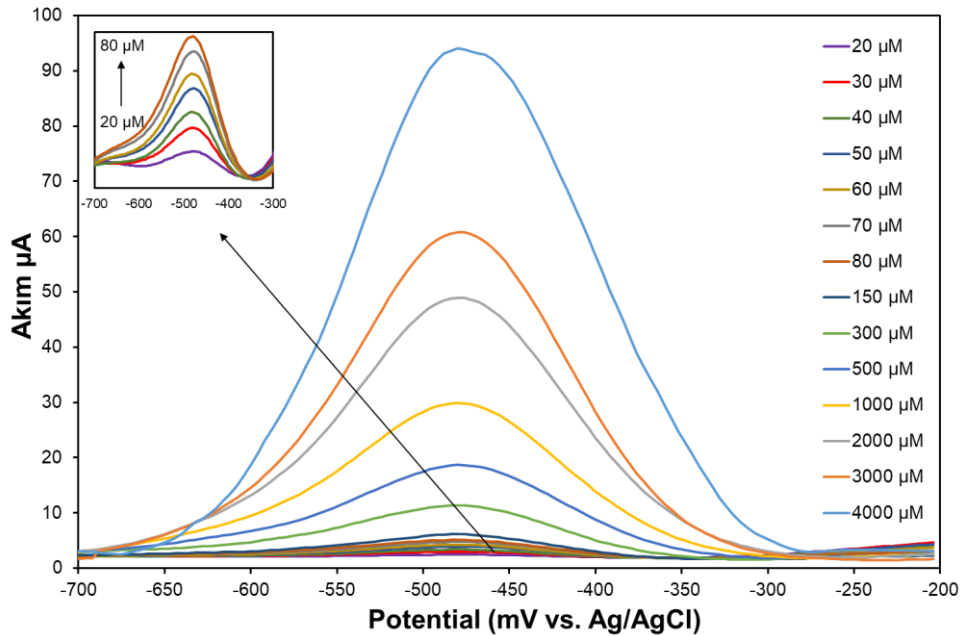
### Nitrobenzen İçin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotlarda, HH gibi toksisitesi ve kanserojenliği yüksek olan NB'in elektrokimyasal belirlenmesi gerçekleştirildi. Çözeltiler, NB stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınıp  $20 \mu M$ 'dan  $4000 \mu M$ 'a kadar artan konsantrasyonlarda fosfat tamponu ile hazırlandı ve NB'nin indirgenmesi DPV tekniği ile incelendi (Şekil 117 ve Şekil 118).



**Şekil 117.** Au/5-Phen/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) artan farklı konsantrasyonlarda NB çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ).

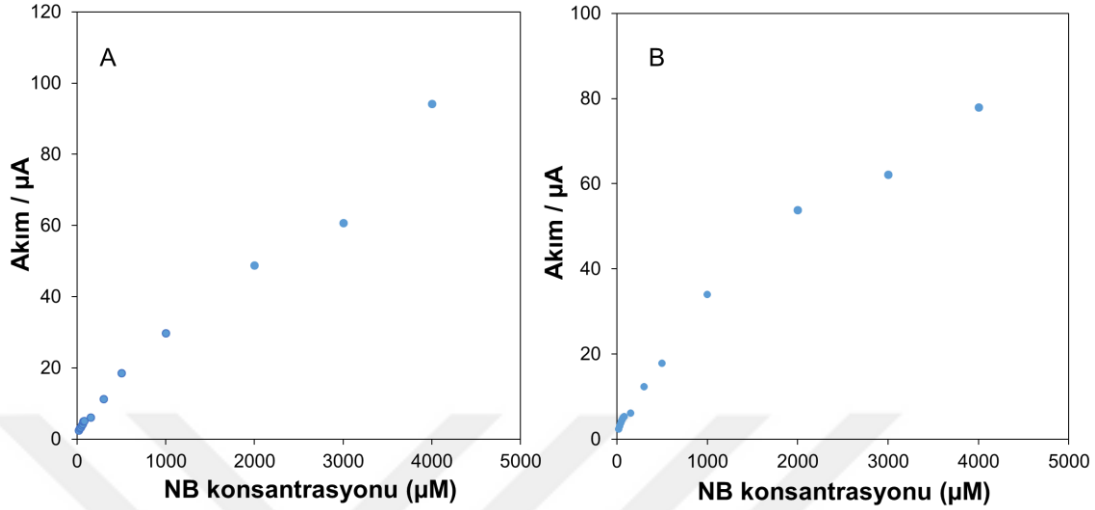
NB'in 20  $\mu\text{M}$  ile 4000  $\mu\text{M}$  arasında değişen farklı NB konsantrasyonlarında sırasıyla Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotları üzerinde kaydedilen tipik DPV cevapları Şekil 117 ve Şekil 118'de gösterilmektedir. Her iki elektrot için Ag/AgCl/KCl'a karşı -460 mV potansiyel civarındaki redüksiyon piki NB'in indirgenmesi ile ilgilidir ve artan NB konsantrasyonu ile bu pikin pik akımları da artmaktadır (Şekil 117 ve Şekil 118).



**Şekil 118.** Au/4-Py/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) artan farklı konsantrasyonlarda NB çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ).

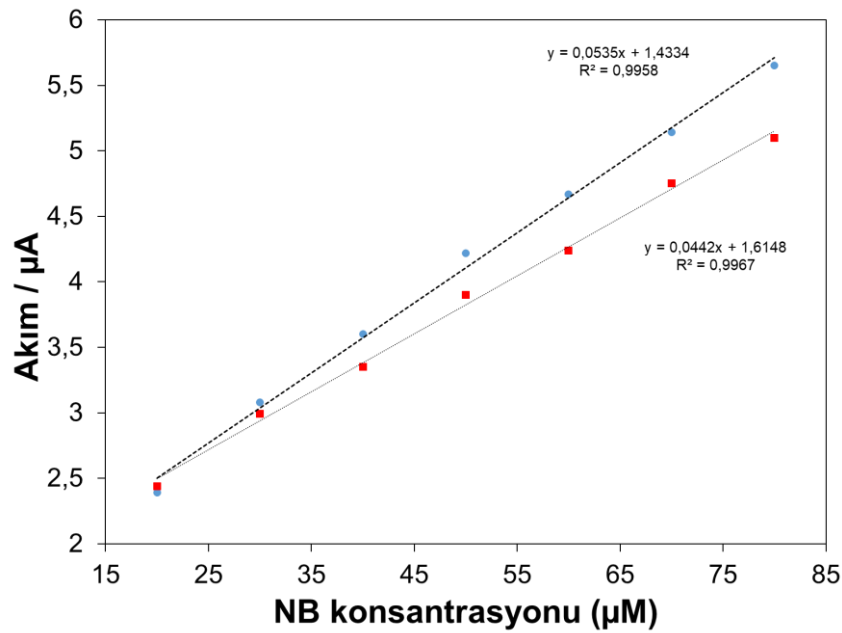
NB konsantrasyonuna karşı pik akımlarının kalibrasyon eğrileri incelendiğinde 20-80  $\mu\text{M}$  aralığında doğrusal bir ilişki gösterir (Şekil 120). Ancak daha yüksek NB

konsantrasyonlarına çıkıldığında (1000  $\mu\text{M}$ 'dan sonra), kaydedilen akım cevapları gitgide azalmakta ve doğrusallıktan sapmaktadır (Şekil 119.A ve B). Bu gözlem neticesinde, kompozit elektrotların düşük konsantrasyonlu NB'in tayin edilmesi için oldukça uygun olduğu sonucuna varılmıştır.



**Şekil 119.** A) Au/4-Py/GC ve B) Au/5-Phen/GC elektrotlarında 20-4000  $\mu\text{M}$  aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği.

Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotları için 20-80  $\mu\text{M}$  aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği Şekil 120'de verilmiştir. Kalibrasyon eğrisi grafiğinden, NB tayini için tespit sınırı (LOD) değerleri Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotları için sırasıyla 0,678  $\mu\text{M}$  ve 0,682  $\mu\text{M}$  olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 120.** Au/4-Py/GC (■) ve Au/5-Phen/GC (●) elektrotları için 20-80  $\mu\text{M}$  aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği.

## Gerçek Numune Analizinde Nitrobenzenin Belirlenmesi

Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotlarının genel performansının iyi olduğu görülmüş ve gerçek numunelerde NB'in belirlenmesi araştırılmıştır. Bu amaçla deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinde, standart ilave yöntemiyle ilave edilen NB miktarının, Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotları kullanılarak belirlenmesi çalışılmış ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 11 ve Tablo 12'de verilmiştir.

**Tablo 5.** Au/5-Phen/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde NB Miktarının Belirlenmesi

Au/5-Phen/GC	Eklenen ( $\mu\text{M}$ )	Bulunan ( $\mu\text{M}$ )	RSD (%)	% Geri Kazanım
Deiyonize Su	30	30,19	1,49	100,6
	60	59,62	1,64	99,3
	90	92,00	2,71	102,2
Muskuk Suyu	30	31,37	1,57	104,6
	60	56,76	3,21	94,6
	90	92,6	2,94	102,9
Irmak Suyu	30	30,10	1,33	100,3
	60	63,11	2,69	105,2
	90	93,59	2,51	103,9

Tablo 11'deki Au/5-Phen/GC elektrotu üzerinde, gerçek numune analizinde kullanılan deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinin standart ekleme sonuçları incelendiğinde, geri kazanım değerlerinin uygun olduğu görülmüştür. Deiyonize su için geri kazanım değerleri %99,3 ile %102,2 arasında değişmektedir. Muskuk suyu için bu değer %94,6 ile %104,6 arasındadır. Irmak suyu için ise %100,3 ile %105,2 arasındadır.

**Tablo 6.** Au/4-Py/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde NB Miktarının Belirlenmesi

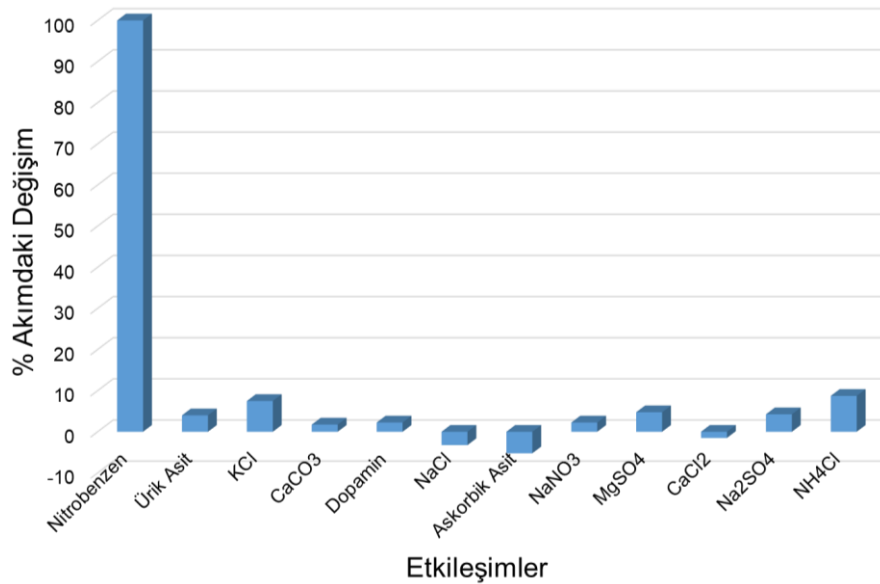
Au/4-Py/GC	Eklenen ( $\mu\text{M}$ )	Bulunan ( $\mu\text{M}$ )	RSD (%)	% Geri Kazanım
Deiyonize Su	30	29,70	2,32	99,0
	60	60,40	1,56	100,7
	90	90,90	1,08	101,0
Muskuk Suyu	30	30,05	2,94	100,2
	60	59,10	1,85	98,5
	90	91,50	3,17	101,7
Irmak Suyu	30	30,08	1,34	100,3
	60	60,20	2,76	100,3
	90	93,10	1,48	103,4

Tablo 12'deki Au/4-Phen/GC elektrotu üzerinde, gerçek numune analizinde kullanılan deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinin standart ekleme sonuçları incelendiğinde, Au/5-Phen/GC elektrotu için elde edilen geri kazanım değerlerine benzer şekilde oldukça uygun olduğu görülmüştür. Deiyonize su için geri kazanım değerleri %99,0 ile %101,0 arasında değişmektedir. Musluk suyu için bu değer %98,5 ile %101,7 arasındadır. Irmak suyu için ise %100,3 ile %103,4 arasındadır.

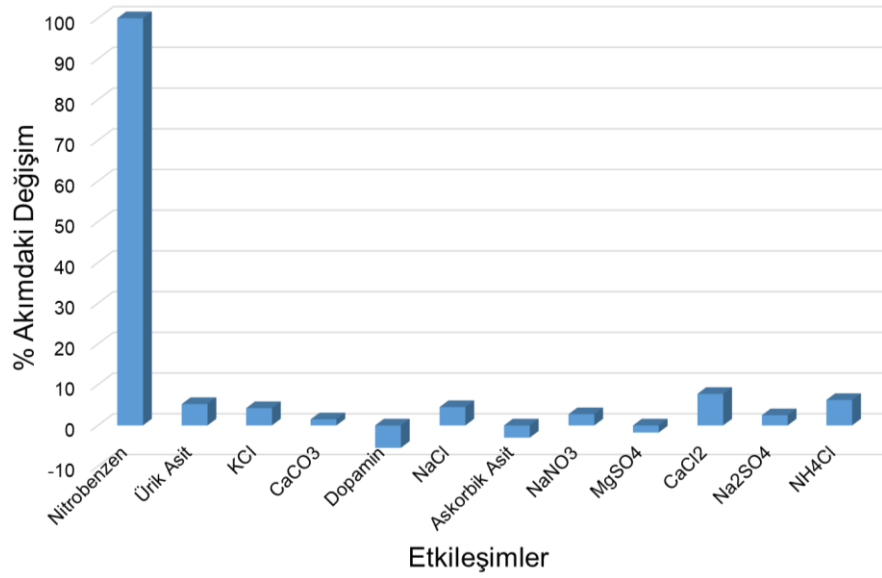
### Modifiye Elektrotların Nitrobenzen İçin Seçicilik Çalışması

NB'in belirlenmesi için modifiye elektrotların seçiciliği, çeşitli girişim yapabilecek türlerin varlığında DPV tekniği ile araştırıldı. Girişim çalışmaları için 50  $\mu\text{M}$  NB ile 2 kat fazla askorbik asit, dopamin, ürik asit ve 20 kat fazla KCl, CaCl<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, MgSO<sub>4</sub> ve NH<sub>4</sub>Cl inorganik tuzları kullanıldı. Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotları için NB ile yapılan girişim çalışmalarına ait sonuçlar sırasıyla Şekil 121 ve Şekil 122'te gösterilmektedir.

Şekil 121 ve Şekil 122 incelendiğinde DPV akım cevabında az sayıda etkileşim (Au/5-Phen/GC için KCl, NH<sub>4</sub>Cl, askorbik asit ve Au/4-Py/GC için NH<sub>4</sub>Cl, CaCl<sub>2</sub>, dopamin, ürik asit) %5 ile %10 arasında değişikliğe neden olurken, CaCO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, MgSO<sub>4</sub> gibi diğer etkileşim türlerinin %5'ten daha az akım cevabında değişikliğe neden olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotlarının, karmaşık bir matriste yüksek seçiciliğe sahip NB'i belirlemek için kullanılabileceğini doğrulamaktadır.



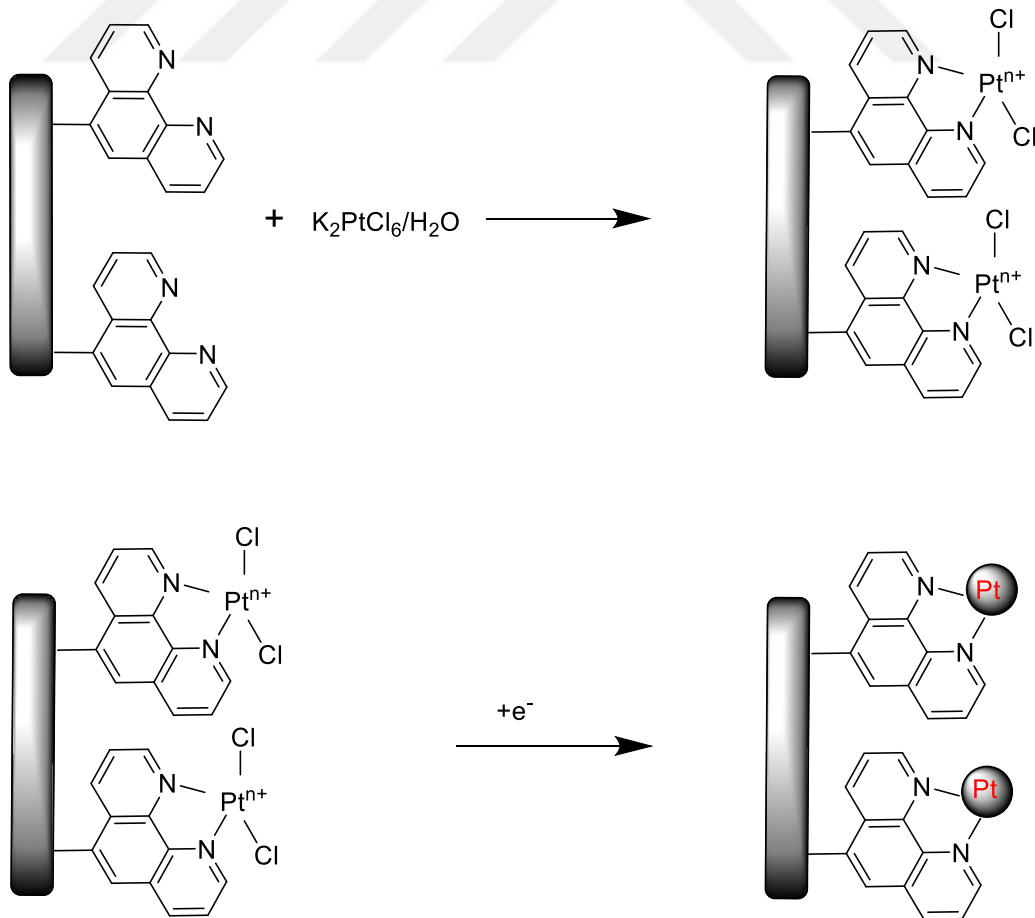
**Şekil 121.** Au/5-Phen/GC elektrotu üzerinde 50  $\mu\text{M}$  NB için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması.



**Şekil 122.** Au/4-Py/GC elektrot üzerinde 50  $\mu$ M NB için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması.

### Elektrot Yüzeyinde Platin Nanopartiküllerin Sentezi

Diazonyum tuzları ile yüzeyi modifiye edilmiş GC elektrotlar, potasyum heksakloroplatinat ( $K_2PtCl_6$ ) çözeltisine daldırılıp 2 gün (48 saat) bekleme işleminden sonra platin iyonlarının platin nanopartiküllerine indirgenme işlemi gerçekleştirildi (Şekil 123).



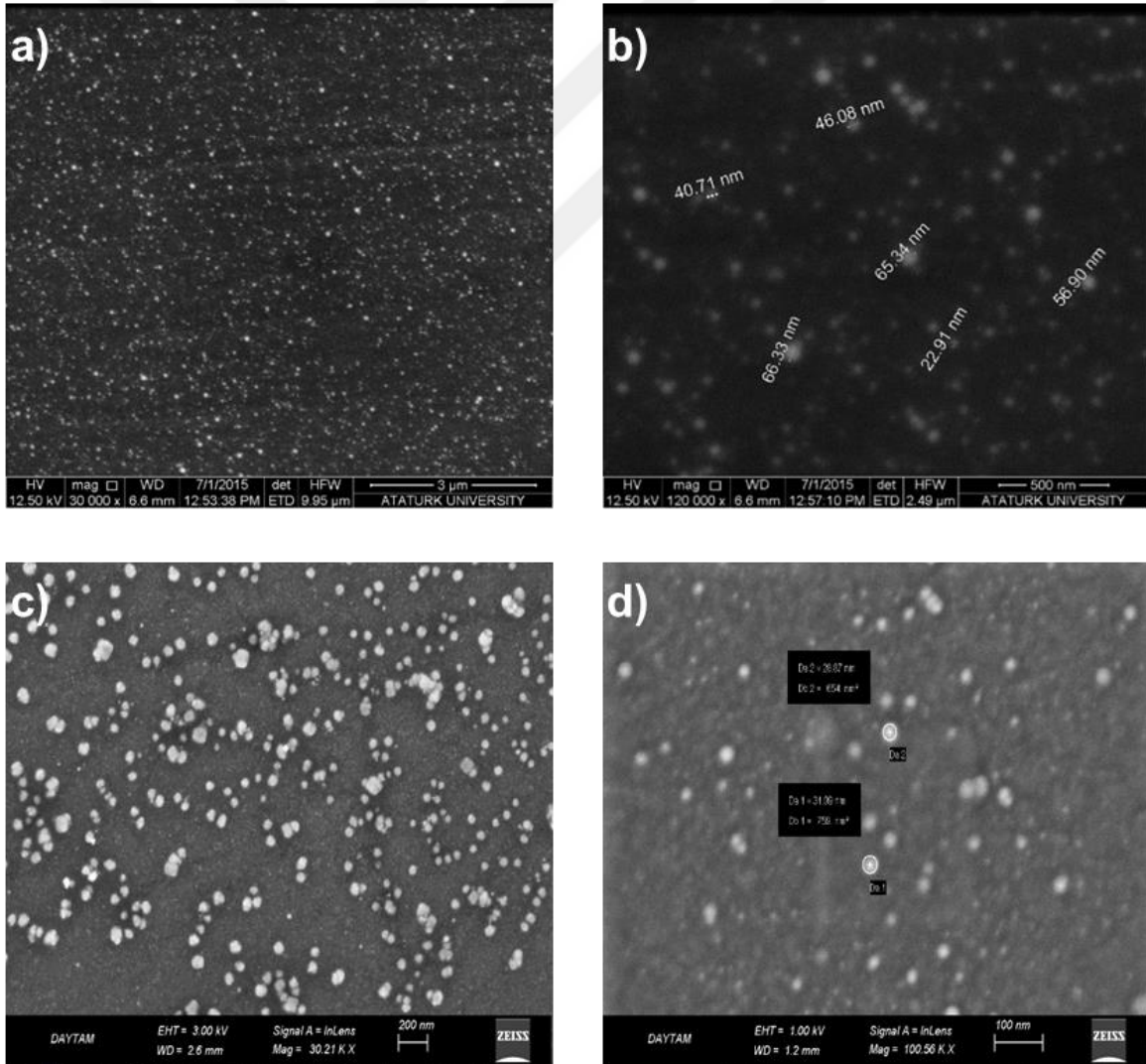
**Şekil 123.** Yüzeyde oluşturulan PtNP'lerin şematik gösterimi.

Pt iyonlarının Pt nanopartiküllerine indirgenme işlemi DPV tekniğinden faydalanılarak gerçekleştirildi. Bu amaç için modifiye GC elektrotlar elektrotu sulu 0,1 M KNO<sub>3</sub> çözeltisine daldırıldı ve tek bir tarama hızı (20 mV/s) ve puls genliği (50 mV) uygulanarak yüzeye adsorplanmış platin iyonları metalik Pt'e indirgenmiştir.

### Modifiye Edilmiş Platin Elektrotların Yüzey Analizi

Boş GC elektrot, fenantrolin ve piridin halkaları ile kaplandıktan sonra K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> çözeltisinde 2 gün beklemeye bırakıldı. İki gün bekletildikten sonra Pt iyonlarının Pt nanopartiküllerine indirgenme işlemi gerçekleştirildi ve SEM ile yüzey analizi yapıldı. Yapılan yüzey analizinin görüntüleri Şekil 124'te verilmiştir.

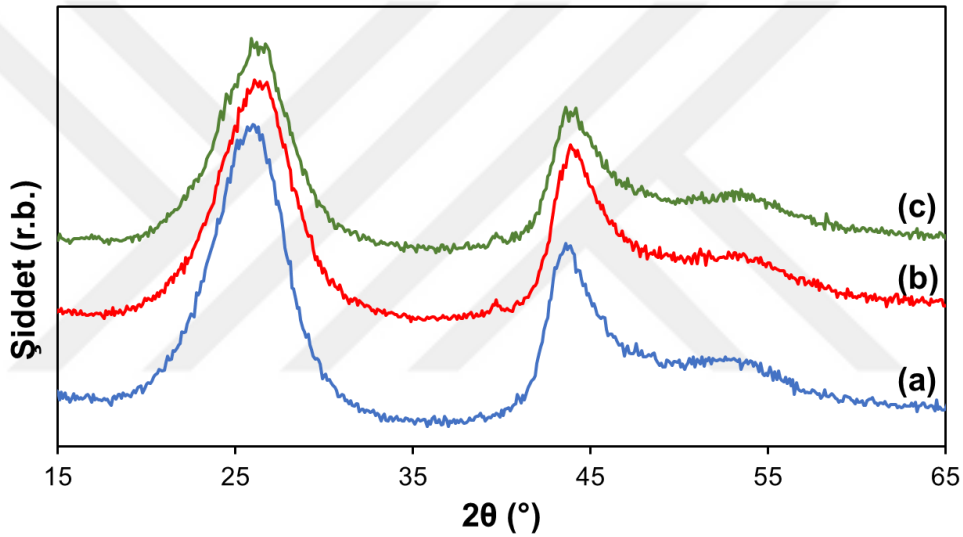
Pt/5-Phen/GC-120 ve Pt/4-Py/GC-120 elektrotlarına ait SEM görüntüleri incelendiğinde, PtNP'lerin daha önce elde edilen AuNP'lere nazaran yüzeye biraz daha düzensiz bir şekilde dağıldığı ve boyutlarının yaklaşık 25 nm ile 70 nm aralığında değiştiğine işaret etmektedir.



Şekil 124. Yüzeylerde oluşturulan PtNP'lere ait SEM görüntüleri a) ve b) Pt/5-Phen/GC-120 tarama c) ve d) Pt/4-Py/GC-120 tarama.

## Modifiye Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu

Modifiye elektrotlarda PtNP'lerin varlığının belirlenmesi için XRD yönteminden faydalanılarak yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda boş GC, Pt/4-Py/GC ve Pt/5-Phen/GC elektrotları için kaydedilen XRD spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 125'te verilmiştir. Boş GC için alınan spektrumda  $2\theta=25^\circ$  ve  $45^\circ$  civarlarında GC elektrot yüzeyinden kaynaklanan karbona ait pikler görülürken (Şekil 125.a), Pt/4-Py/GC ve Pt/5-Phen/GC elektrotları için alınan spektrumlarda karbona ait pikler ile birlikte sırasıyla  $2\theta=39,70^\circ$  ve  $2\theta=39,80^\circ$  civarında ayrıca küçük şiddetli bir pik gözlenmiştir (Şekil 125.b ve c). Bu pikler, organik filmler üzerinde metalik NP'lerin oluştuğunu doğrulayan yüzey merkezli kübik Pt yapısındaki (111) düzlemlerin atomik düzenine karşılık gelmektedir (Sivakumar 2007; Singh and Miyabayashi 2020).

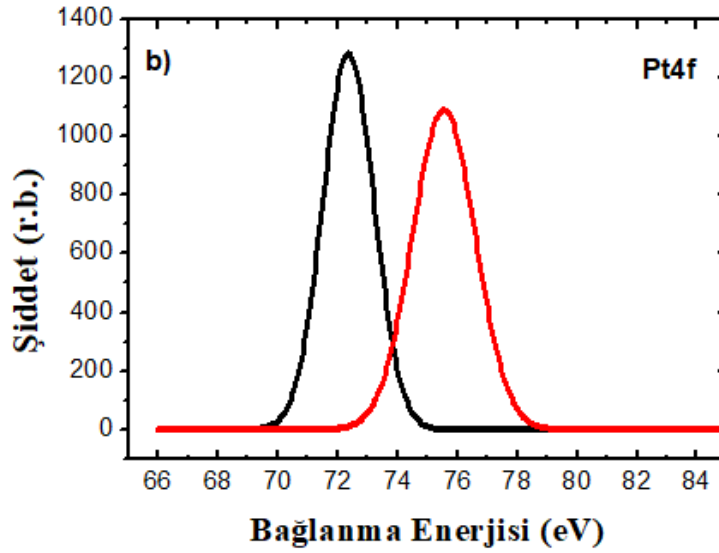
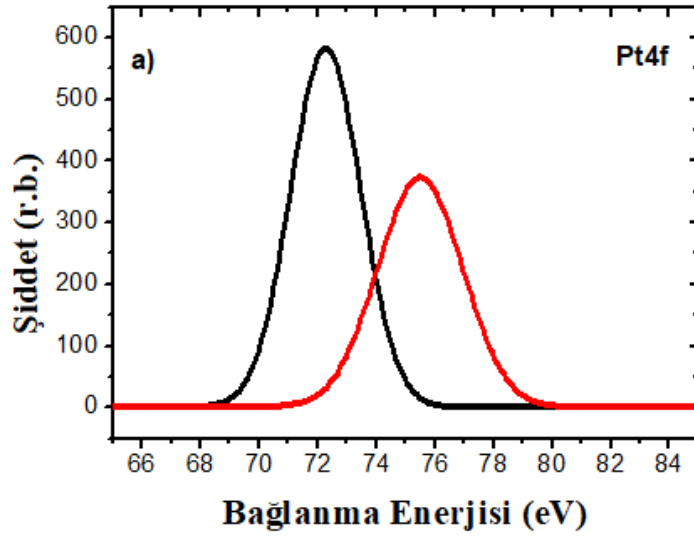


Şekil 125. a) Boş GC b) Pt/4-Py/GC ve c) Pt/5-Phen/GC elektrotlarına ait XRD grafikleri.

## Yüzeyde Oluşturulan Platin Nanopartiküllerin XPS Analizi

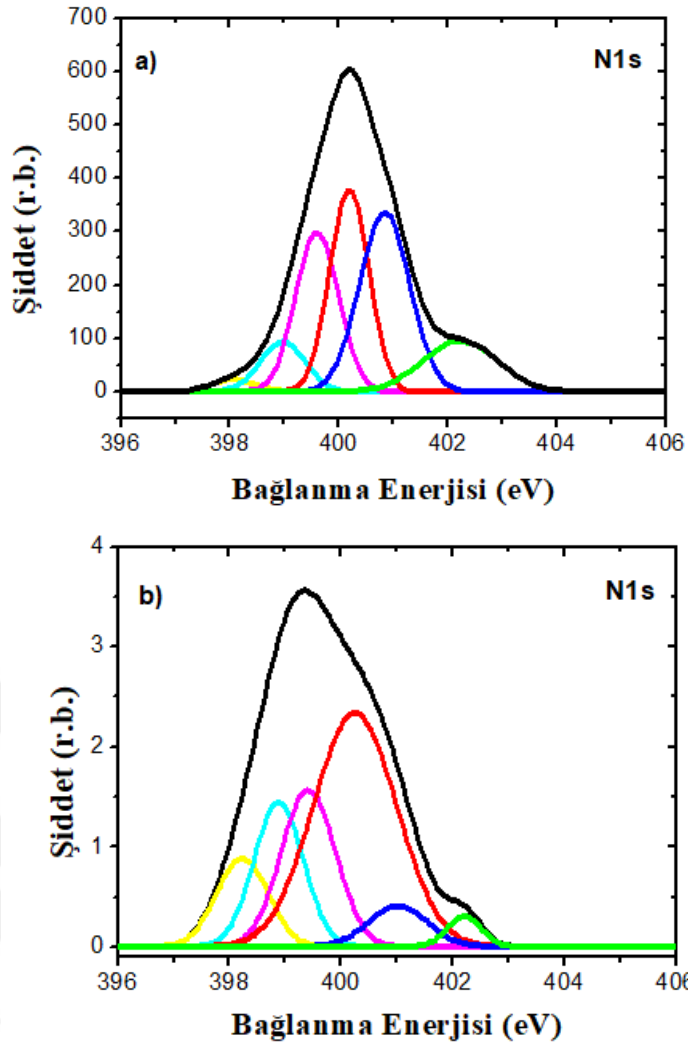
İn-sitü ortamda iki farklı diazonyum tuzu ile 120 tarama yapılarak elde edilen modifiye elektrotlar yüzeyinde oluşturulan PtNP'lerin karakterizasyonu XPS tekniğinden faydalanarak gerçekleştirildi. Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotlarına ait Pt4f çekirdek seviyesi spektrumları Şekil 126'da gösterilmektedir.

Pt/4-Py/GC ve Pt/5-Phen/GC elektrotları için Pt4f XPS spektrumu incelendiğinde Pt/4-Py/GC elektrotu için sırasıyla 72,3 eV ve 75,6 eV bağ enerjisinde, Pt/5-Phen/GC elektrotu için ise sırasıyla 72,0 eV ve 75,5 eV bağ enerjisinde iki pikin varlığı görülmektedir. Pt<sup>(0)</sup> oluşumunu gösteren bu pikler PtNP'lerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir. Bağ enerjileri Pt4f<sub>7/2</sub> ve Pt4f<sub>5/2</sub>'ye atfedilen pikler daha önceki çalışmalarda rapor edilen sonuçlarla iyi bir uyum içerisindedir (Sheng *et al.* 2012; Fu *et al.* 2014).



**Şekil 126.** a) Pt/4-Py/GC ve b) Pt/5-Phen/GC elektrotları için kaydedilen Pt4f bölge XPS spektrumları.

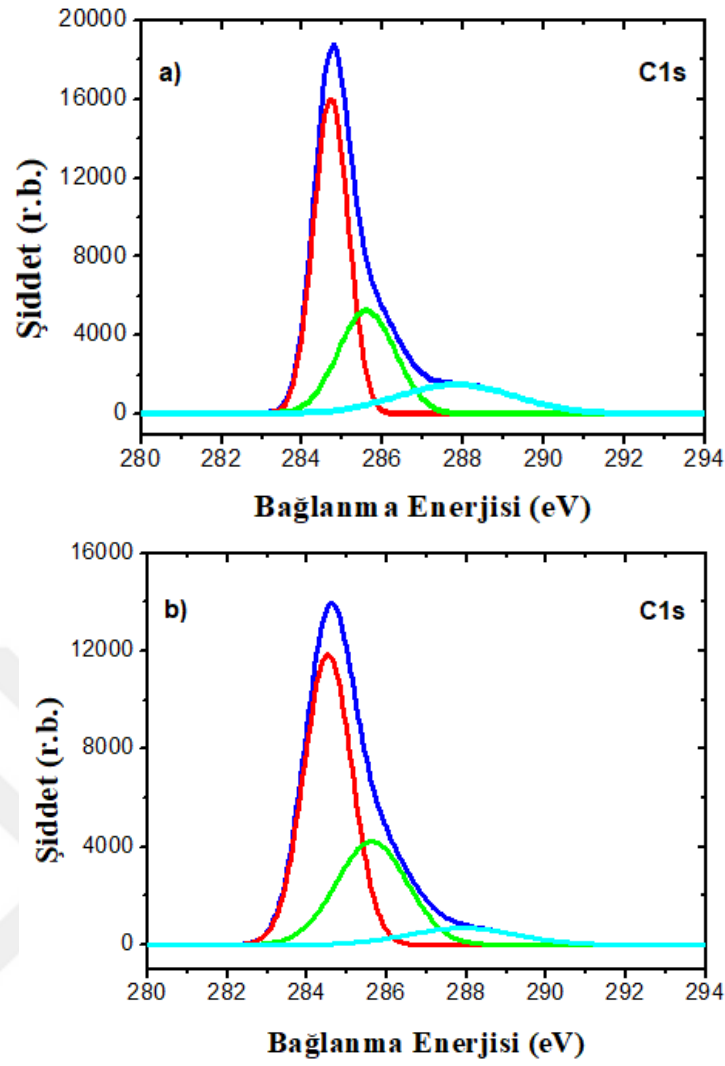
Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotları için kaydedilen N1s XPS spektrumları Şekil 127'de verilmektedir. N1s spektrumlarında yaklaşık 400 eV'da gözlenen ana komponent 6 pike fit edildi. Bu piklerden yaklaşık 399,4 eV ve 401,0 eV civarındaki bileşenler nötr piridin benzeri azota ve protonlanmış azot atomlarına atfedilebilir (Yeşildağ ve Ekinci 2010). Diğer yandan yaklaşık 401 ve 402,1 eV civarında daha yüksek bağlanma enerjili bileşenler, piridinik azot atomları ile altın atomları arasındaki farklı etkileşim kuvvetleriyle ilişkilendirilebilir (Liu *et al.* 2007; Kim *et al.* 2011). Ayrıca, 400,5 eV'deki pikin, diazonyum tuzlarının indirgenmesi sırasında filmde azo köprülerinin oluşumundan kaynaklandığı iyi bilinmektedir (Yeşildağ ve Ekinci 2010). Bununla birlikte 398,4 ve 399,1 eV'deki daha düşük bağlanma enerjisinde gözlenen pikler, amino ve amonyum gibi indirgenmiş azot türlerine atfedilebilir.



**Şekil 127.** a) Pt/4-Py/GC ve b) Pt/5-Phen/GC elektrotları kaydedilen N1s bölge XPS spektrumları.

Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotları için kaydedilen C1s bölge XPS spektrumları Şekil 128’de verilmiştir.

Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotlar için kaydedilen C1s bölge XPS spektrumları daha önce hazırladığımız Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotlarına ait C1s bölge XPS spektrumları (Şekil 100.a ve b) ile benzerlik göstermektedir. Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotlar için alınan C1s bölge spektrumlarında yaklaşık 284,6 eV ve 284,8 eV’ da gözlenen şiddetli pikler sırasıyla fenantrolin ve piridin yapısında bulunan C-C, C-H ve C=C bağlarına atfedilebilir (Zubavichus *et al.* 2004). Daha yüksek bağ enerji bölgesinde görülen yaklaşık 285,7 eV ve 285,6 eV civarındaki pikler ise C-N bağına ve yaklaşık 288,1 eV ve 287,9 eV’da gözlenen pikler de C=N-C bağına atfedilebilir (Yu *et al.* 2014).

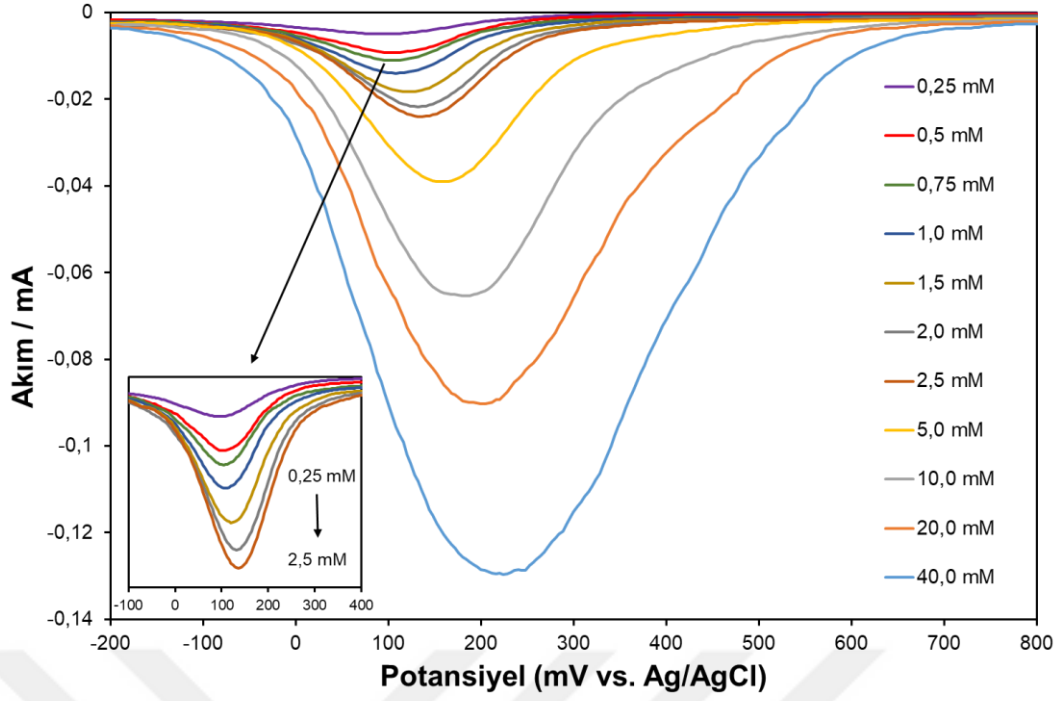


**Şekil 128.** a) Pt/5-Phen/GC ve b) Pt/4-Py/GC elektrotları için kaydedilen C1s bölge XPS spektrumları.

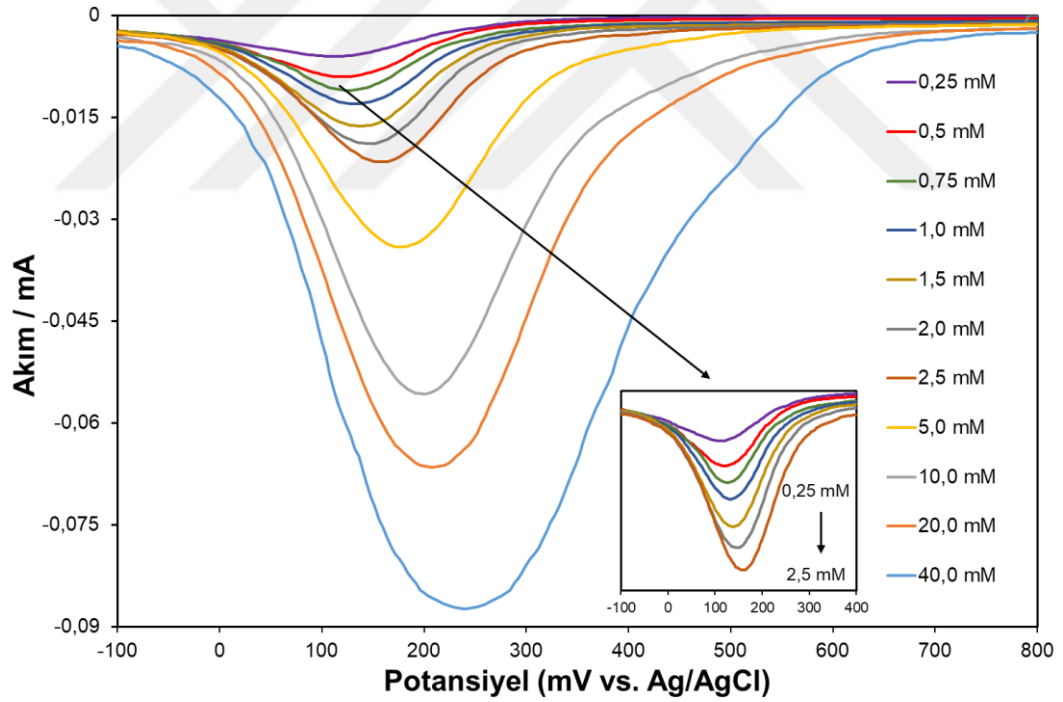
### Hidrazin Hidrat İçin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotlarda, toksisitesi ve kanserojenliği yüksek olan HH'nin elektrokimyasal belirlenmesi gerçekleştirildi. Çözeltiler, HH stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınıp 0,25 mM'dan 40 mM'a kadar artan konsantrasyonlarda fosfat tamponu ile hazırlandı ve HH'nin oksidasyonu DPV tekniği ile incelendi.

Şekil 129 ve Şekil 130, 0,25 mM ile 40 mM arasında değişen farklı HH konsantrasyonlarında sırasıyla Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotları üzerinde kaydedilen tipik DPV eğrilerini göstermektedir. Voltamogramlardan da görüldüğü gibi her iki elektrot için Ag/AgCl/KCl'a karşı yaklaşık 110 mV potansiyelde HH'nin oksidasyon piklerinin oluştuğu ve HH konsantrasyonunun artması ile bu piklerin pik akımlarının arttığı gözlemlendi.

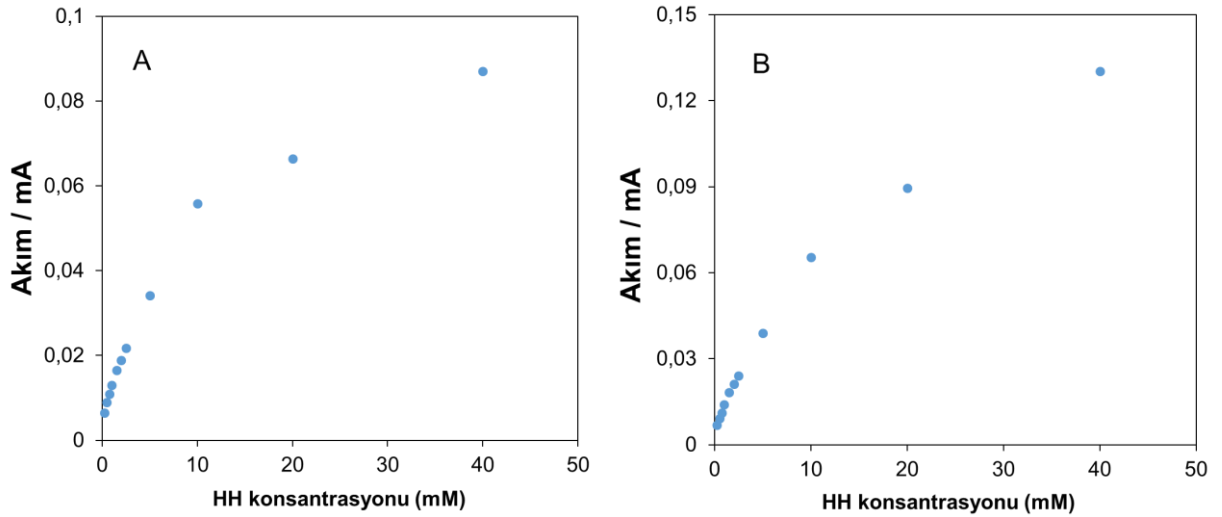


**Şekil 129.** Pt/5-Phen/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) konsantrasyonu artan HH çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ).



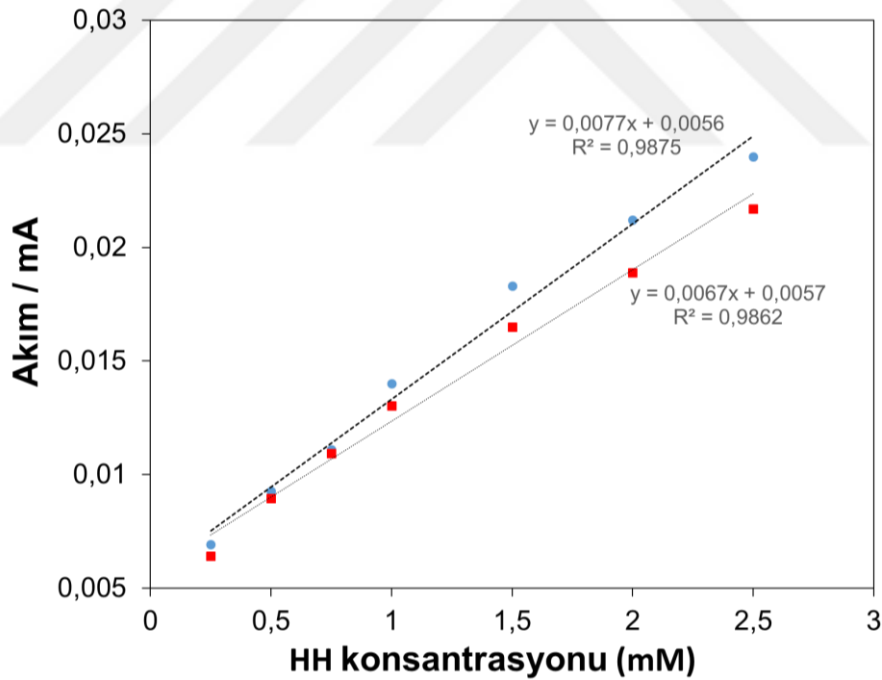
**Şekil 130.** Pt/4-Py/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) konsantrasyonu artan HH çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ).

Akım-konsantrasyon grafiği incelendiğinde, oksidasyon pik akımının 0,25-2,5 mM aralığında lineer bir şekilde artmakta (Şekil 132); ancak 10 mM'dan sonra akım cevaplarının kademeli olarak azalmakta ve lineerlikten sapma göstermektedir (Şekil 131). Bu sonuçlar, Pt/4-Py/GC ve Pt/5-Phen/GC kompozit elektrotların da gerçek numunelerde düşük konsantrasyonlu HH'ın belirlenmesi için uygun olduğu anlamına gelmektedir.



**Şekil 131.** A) Pt/4-Py/GC ve B) Pt/5-Phen/GC elektrotları için 0,25-40 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği.

Şekil 132, Pt/4-Py/GC ve Pt/5-Phen/GC elektrotları için 0,25-2,5 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiğini göstermektedir. Kalibrasyon eğrisi grafiğinden, gerçek numunelerde HH'nin LOD değerleri Pt/4-Py/GC ve Pt/5-Phen/GC elektrotları için sırasıyla 0,014 mM ve 0,015 mM olarak hesaplandı.



**Şekil 132.** Pt/4-Py/GC (■) ve Pt/5-Phen/GC (●) elektrotları için 0,25-2,5 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği.

### Gerçek Numune Analizinde Hidrazin Hidratın Belirlenmesi

Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotlarının genel performansı gerçek numunelerde HH'nin belirlenmesi için araştırılmıştır. Bu amaçla deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinde, standart ilave yöntemiyle ilave edilen HH miktarının, Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-

Py/GC elektrotları kullanılarak belirlenmesi çalışılmış ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 13 ve Tablo 14'te verilmiştir.

**Tablo 7.** Pt/5-Phen/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde HH Miktarının Belirlenmesi

Pt/5-Phen/GC	Eklene (mM)	Bulunan (mM)	RSD (%)	% Geri Kazanım
Deiyonize Su	0,5	0,51	4,23	102,0
	1,0	0,97	1,68	97,0
	1,5	1,53	1,34	102,0
Musluk Suyu	0,5	0,47	3,59	94,0
	1,0	1,03	1,20	103,0
	1,5	1,54	0,61	102,6
Irmak Suyu	0,5	0,53	1,54	106,0
	1,0	0,98	2,66	98,0
	1,5	1,52	1,61	101,3

Tablo 13'de Pt/5-Phen/GC elektrot üzerinde, HH miktarının belirlenmesi için gerçek numune analizinde kullanılan deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinin standart ekleme sonuçları incelendiğinde, geri kazanım değerlerinin uygun olduğu görülmüştür. Deiyonize su için geri kazanım değerleri %97,0 ile %102,0 arasında değişmektedir. Musluk suyu için bu değer %94,0 ile %103,0 arasındadır. Irmak suyu için ise %98 ile %106,0 arasındadır.

**Tablo 8.** Pt/4-Py/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde HH Miktarının Belirlenmesi

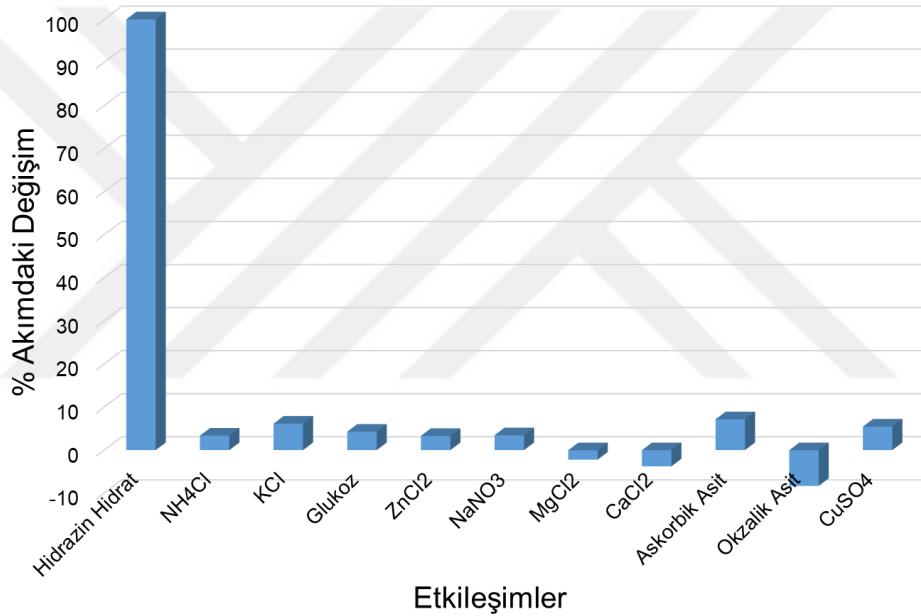
Pt/4-Py/GC	Eklene (mM)	Bulunan (mM)	RSD (%)	% Geri Kazanım
Deiyonize Su	0,5	0,52	1,47	104,0
	1,0	0,97	3,51	97,0
	1,5	1,47	2,77	98,0
Musluk Suyu	0,5	0,53	1,24	106,0
	1,0	0,96	2,13	96,0
	1,5	1,56	1,95	104,0
Irmak Suyu	0,5	0,54	2,60	108,0
	1,0	1,04	3,32	104,0
	1,5	1,58	2,91	105,3

Tablo 14'te ise Pt/4-Phen/GC elektrot üzerinde, HH için gerçek numune analizinde kullanılan deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinin standart ekleme sonuçları incelendiğinde, Pt/5-Phen/GC elektrotu için elde edilen geri kazanım değerlerine benzer şekilde

oldukça uygun sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Deiyonize su için geri kazanım değerleri %97,0 ile %104,0 arasında değişmektedir. Musluk suyu için bu değer %96,0 ile %106,0 arasındadır. Irmak suyu için ise %104,0 ile %108,0 arasındadır.

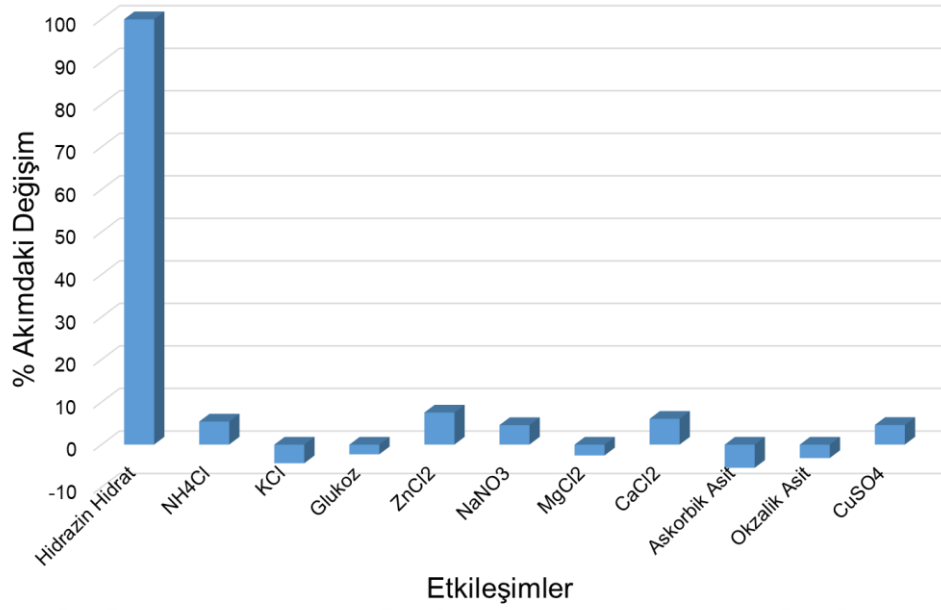
### Modifiye Elektrotların Hidrazin Hidrat İçin Seçicilik Çalışması

HH'nın belirlenmesi için modifiye elektrotların seçiciliği, çeşitli girişim yapabilecek türlerin varlığında DPV tekniği ile araştırıldı. Girişim çalışmaları için 1,0 mM HH ile 5 kat fazla askorbik asit, glukoz, okzalik asit ve 20 kat fazla  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  ve  $\text{CuSO}_4$  inorganik tuzları kullanıldı. Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotları için HH ile yapılan girişim çalışmalarına ait sonuçlar sırasıyla Şekil 133 ve Şekil 134'te gösterilmektedir.



**Şekil 133.** Pt/5-Phen/GC elektrot üzerinde 1,0 mM HH için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması.

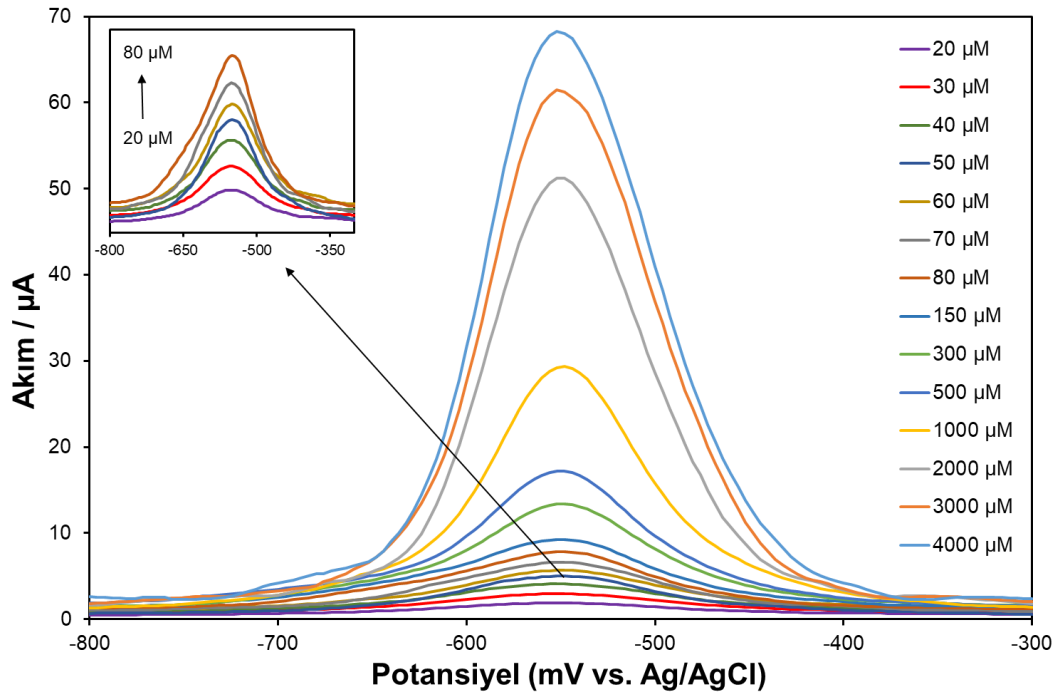
Modifiye elektrotların HH'nın seçiciliği için alınan DPV cevapları incelendiğinde, Pt/5-Phen/GC için  $\text{KCl}$ , askorbik asit, okzalik asit,  $\text{CuSO}_4$  ve Pt/4-Py/GC için  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , askorbik asit %5 ile %10 arasında değişikliğe neden olurken,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , glukoz gibi diğer etkileşim türlerinin akım cevabında %5'ten daha az değişikliğe neden olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotlarının, karmaşık bir matriste yüksek seçiciliğe sahip HH'ı belirlemek için de kullanılabilirliğini doğrulamaktadır.



**Şekil 134.** Pt/4-Py/GC elektrot üzerinde 1,0 mM HH için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması.

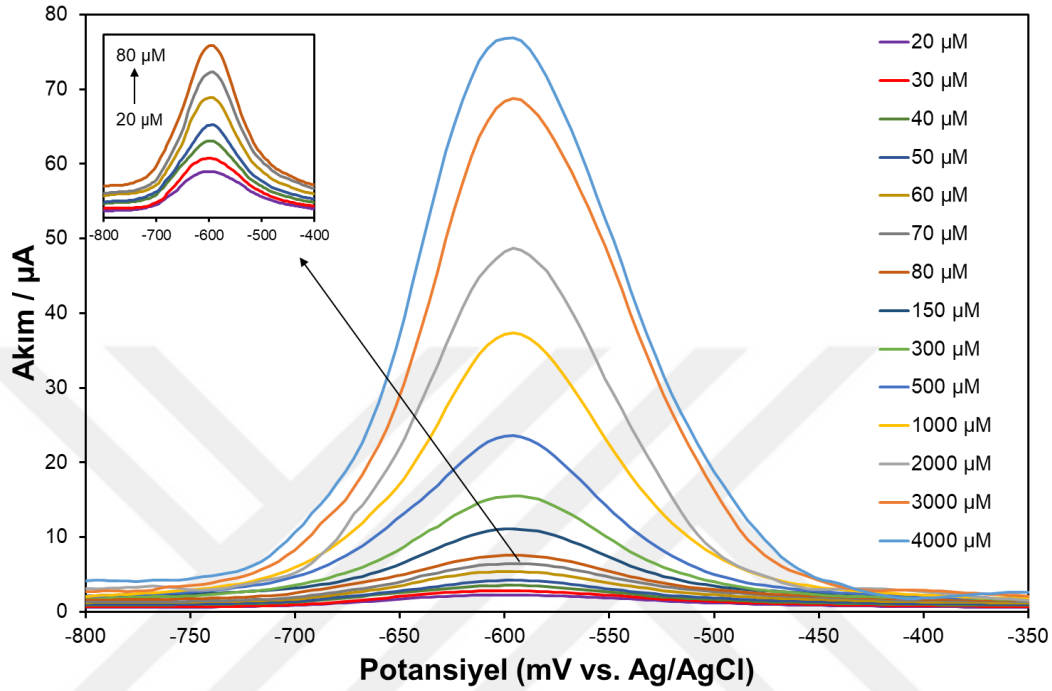
### Nitrobenzen İçin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

Elde edilen Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotlarda, NB'in elektrokimyasal belirlenmesi gerçekleştirildi. Çözeltiler, NB stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınıp 20  $\mu\text{M}$ 'dan 4000  $\mu\text{M}$ 'a kadar artan konsantrasyonlarda fosfat tamponu ile hazırlandı ve nitrobenzenin indirgenmesi DPV tekniği ile incelendi.



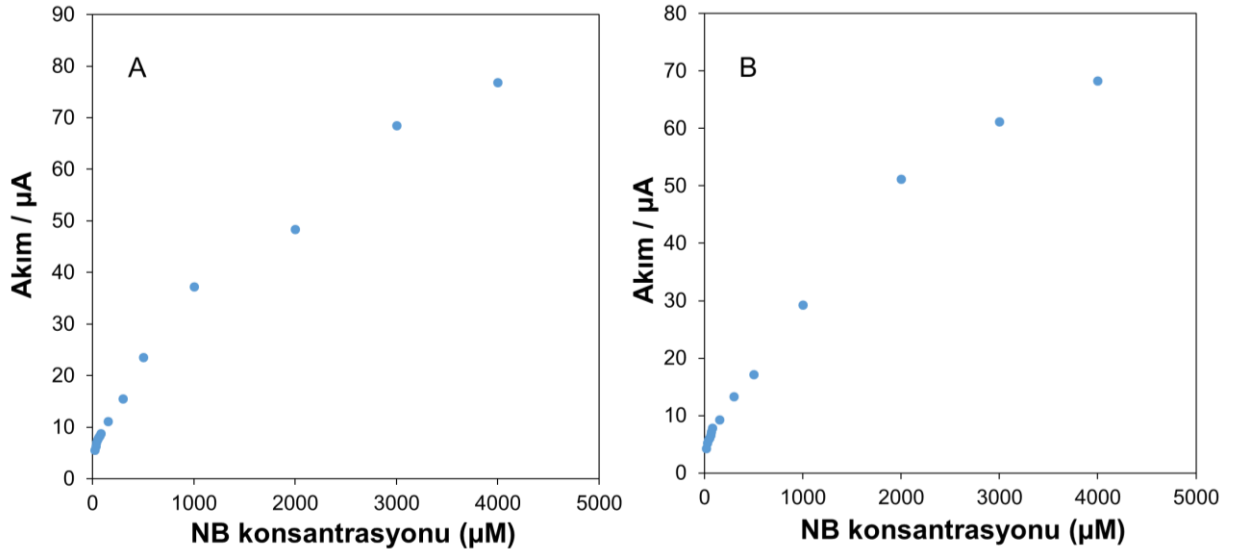
**Şekil 135.** Pt/5-Phen/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) artan farklı konsantrasyonlarda NB çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ).

NB'in 20  $\mu\text{M}$  ile 4000  $\mu\text{M}$  arasında değişen farklı NB konsantrasyonlarında sırasıyla Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotları üzerinde kaydedilen tipik DPV cevaplarını göstermektedir. DPV cevapları incelendiğinde, her iki elektrot için Ag/AgCl/KCl'a karşı -560 mV potansiyel civarında NB'in redüksiyonuna ait pik görülmekte ve artan NB konsantrasyonu ile bu pikin pik akımları da artmaktadır (Şekil 135 ve Şekil 136).



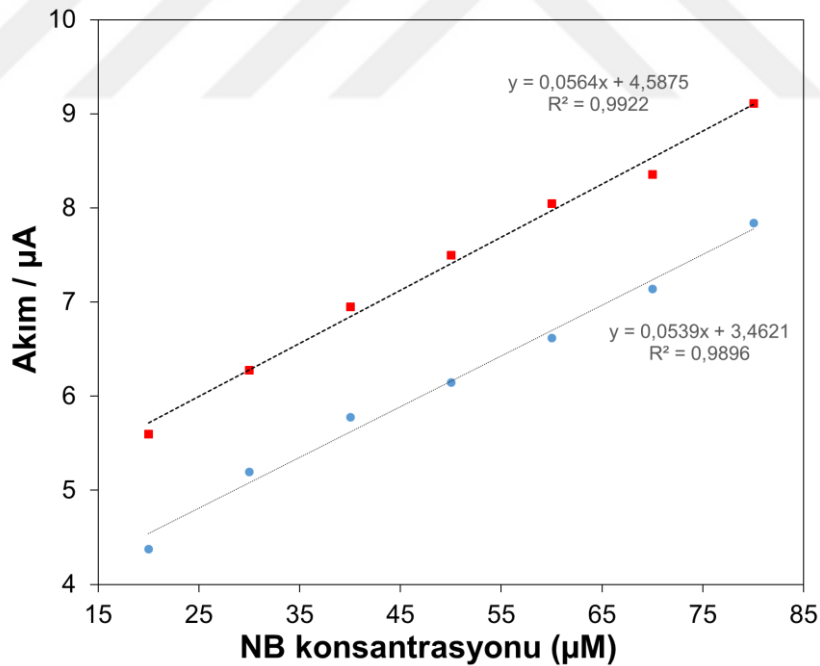
**Şekil 136.** Pt/4-Py/GC elektrotunun 0.1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) artan farklı konsantrasyonlarda NB çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $v = 20 \text{ V s}^{-1}$ ).

NB konsantrasyonuna karşı pik akımlarının kalibrasyon eğrilerinde görüldüğü gibi 20-80  $\mu\text{M}$  aralığında doğrusal bir ilişki söz konusudur (Şekil 138). Ancak daha yüksek NB konsantrasyonlarında ( $>1000 \mu\text{M}$ ), kaydedilen akım cevapları kademeli olarak azalmakta ve lineerlikten sapma göstermektedir (Şekil 137.A ve B). Bu sonuçlar, kompozit elektrotların gerçek numunelerde düşük konsantrasyonlu NB'in belirlenmesi için uygun olduğu anlamına gelmektedir.



**Şekil 137.** A) Pt/4-Py/GC ve B) Pt/5-Phen/GC elektrotlarında 20-4000  $\mu\text{M}$  aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği.

Pt/4-Py/GC ve Pt/5-Phen/GC elektrotları için 20-80  $\mu\text{M}$  aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği Şekil 138’de verilmiştir. Kalibrasyon eğrisi grafiğinden, NB’in LOD değerleri Pt/4-Py/GC ve Pt/5-Phen/GC elektrotları için sırasıyla 0,694  $\mu\text{M}$  ve 0,705  $\mu\text{M}$  olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 138.** Pt/4-Py/GC (■) ve Pt/5-Phen/GC (●) elektrotları için 20-80  $\mu\text{M}$  aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği.

### Gerçek Numune Analizinde Nitrobenzenin Belirlenmesi

Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotlarının genel performansının iyi olduğu görülmüş ve gerçek numunelerde NB’in belirlenmesi araştırılarak Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotlarının genel performansları ile karşılaştırılması yapılmıştır. Bu amaçla deiyonize su,

musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinde, standart ilave yöntemiyle ilave edilen NB miktarının, Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotları kullanılarak belirlenmesi çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 15 ve Tablo 16’da verilmiştir.

**Tablo 9.** Pt/5-Phen/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde NB Miktarının Belirlenmesi

Pt/5-Phen/GC	Eklenen ( $\mu\text{M}$ )	Bulunan ( $\mu\text{M}$ )	RSD (%)	% Geri Kazanım
Deiyonize Su	30	30,23	2,51	100,7
	60	60,34	1,42	101,1
	90	89,96	0,86	99,8
Musluk Suyu	30	30,97	2,45	103,2
	60	58,43	1,26	94,7
	90	91,8	0,93	106,0
Irmak Suyu	30	30,16	2,84	100,5
	60	62,73	1,36	109,1
	90	94,03	0,82	113,4

Tablo 15’teki Pt/5-Phen/GC elektrot üzerinde, gerçek numune analizinde kullanılan deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinin standart ekleme sonuçları incelendiğinde, geri kazanım değerlerinin uygun olduğu görülmüştür. Deiyonize su için geri kazanım değerleri %99,8 ile %101,1 arasında değişmektedir. Musluk suyu için bu değer %94,7 ile %106,0 arasındadır. Irmak suyu için ise %100,5 ile %113,4 arasındadır.

**Tablo 10.** Pt/4-Py/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde NB Miktarının Belirlenmesi

Pt/4-Py/GC	Eklenen ( $\mu\text{M}$ )	Bulunan ( $\mu\text{M}$ )	RSD (%)	% Geri Kazanım
Deiyonize Su	30	30,15	3,17	100,5
	60	59,94	1,26	99,8
	90	90,83	1,65	102,7
Musluk Suyu	30	30,45	1,19	101,5
	60	57,61	1,69	92,0
	90	91,39	1,22	104,6
Irmak Suyu	30	30,59	1,39	101,9
	60	63,13	1,51	110,4
	90	91,76	0,84	105,8

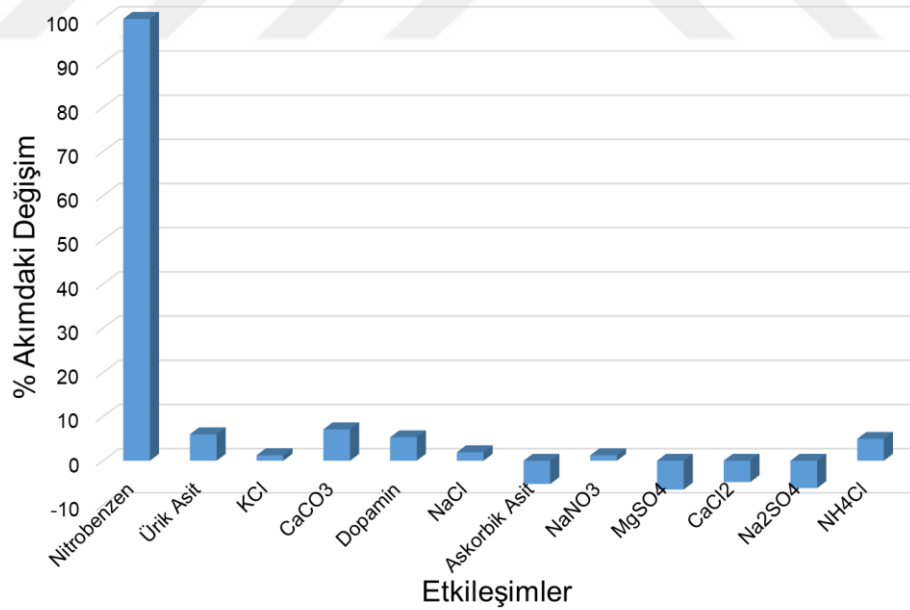
Tablo 16’daki Pt/4-Py/GC elektrotu üzerinde, gerçek numune analizinde kullanılan deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinin standart ekleme sonuçları incelendiğinde, Pt/5-Phen/GC elektrotu için elde edilen geri kazanım değerlerine benzer şekilde oldukça uygun olduğu görülmüştür. Aynı zamanda bu sonuçlar Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC

elektrotu için elde edilen geri kazanım değerleri ile benzerlik göstermektedir. Deiyonize su için geri kazanım değerleri %99,8 ile %102,7 arasında değişmektedir. Musluk suyu için bu değer %92,0 ile %104,6 arasındadır. Irmak suyu için ise %101,9 ile %110,4 arasında değişmektedir.

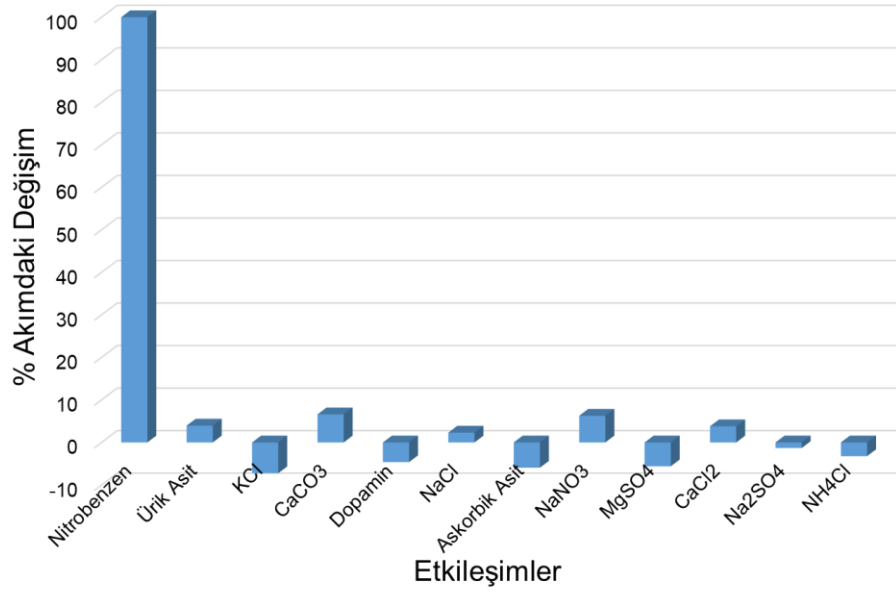
### Modifiye Elektrotların Nitrobenzen İçin Seçicilik Çalışması

NB'in belirlenmesi için modifiye elektrotların seçiciliği, çeşitli girişim yapabilecek türlerin varlığında DPV tekniği ile araştırıldı. Girişim çalışmaları için 50  $\mu\text{M}$  NB ile 2 kat fazla askorbik asit, dopamin, ürik asit ve 20 kat fazla KCl, CaCl<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, MgSO<sub>4</sub> ve NH<sub>4</sub>Cl inorganik tuzları kullanıldı. Pt/5-Phen/GC ve Pt/4-Py/GC elektrotları için NB ile yapılan girişim çalışmalarına ait sonuçlar sırasıyla Şekil 139 ve Şekil 140'de gösterilmektedir.

Şekil 139 ve Şekil 140 incelendiğinde, DPV akım cevabında Pt/5-Phen/GC elektrotu için ürik asit, CaCO<sub>3</sub>, askorbik asit, MgSO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Pt/4-Py/GC elektrotu için KCl, askorbik asit, NaNO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub> maddeleri girişim anlamında %5 ile %10 arasında değişikliğe neden olurken diğer etkileşim türlerinin %5'ten daha az akım cevabında değişikliğe neden olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar her iki modifiye elektrotun, karmaşık bir matriste yüksek seçiciliğe sahip NB'i belirlemek için kullanılabilceğini doğrulamaktadır.



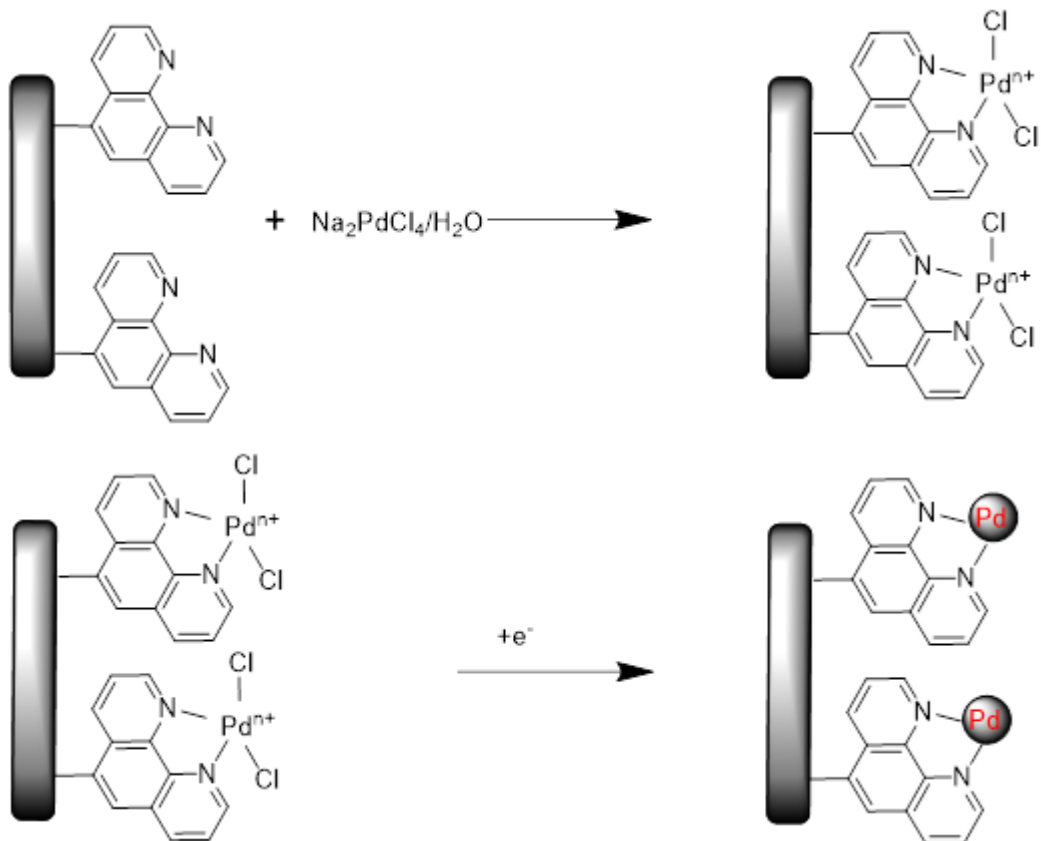
Şekil 139. Pt/5-Phen/GC elektrot üzerinde 50  $\mu\text{M}$  NB için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması.



**Şekil 140.** Pt/4-Py/GC elektrot üzerinde 50  $\mu$ M NB için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması.

### Elektrot Yüzeyinde Palladyum Nanopartiküllerin Sentezi

Diazonyum tuzları ile yüzeyi modifiye edilmiş elektrotların Pd/4-Py/GC ve Pd/5-Phen/GC elektrotlarına dönüşümü, sodyum tetrakloropalladat ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ) çözeltisine daldırılıp 2 gün (48 saat) bekleme işleminden sonra yüzeye adsorplanan paladyum iyonlarının paladyum nanopartiküllerine indirgenme işlemi ile gerçekleştirildi (Şekil 141).

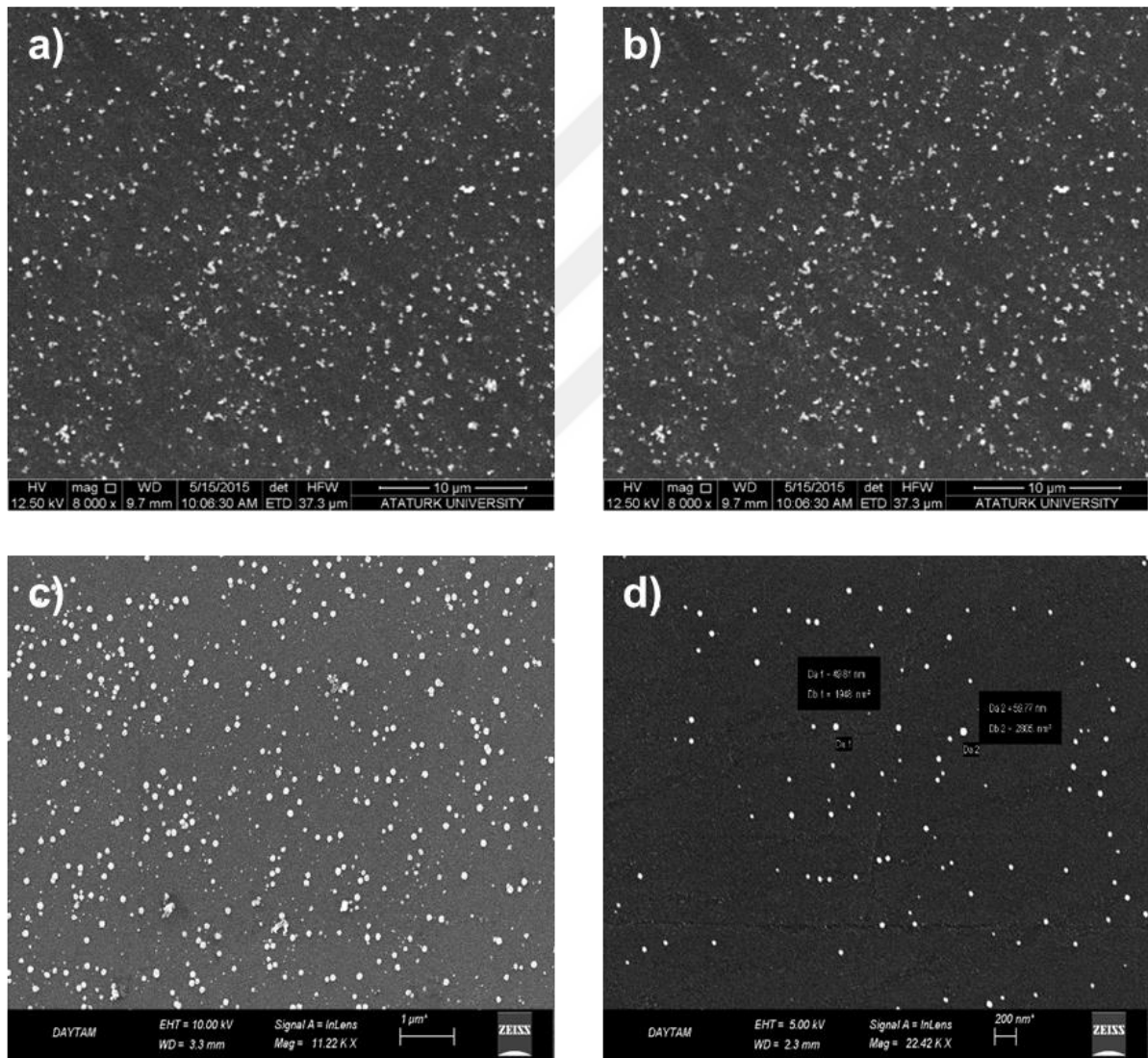


**Şekil 141.** Yüzeyde oluşturulan PdNP'lerin şematik gösterimi.

Pd iyonlarının Pd nanopartiküllerine indirgenme işlemi PtNP'lerin elde edilmesinde olduğu gibi DPV tekniğinden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaç için modifiye GC elektrotlar sulu 0,1 M KNO<sub>3</sub> çözeltisine daldırıldı ve tek bir tarama hızı (20 mV/s) ve puls genliği (100 mV) ile yüzeye adsorplanan paladyum iyonları metalik Pd'a indirgendi.

### Modifiye Edilmiş Palladyum Elektrotun Yüzey Analizi

Boş GC elektrot, fenantrolin ve piridin halkaları ile kaplandıktan sonra Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> çözeltisinde 1 gün beklemeye bırakıldı. Bir gün bekletildikten sonra Pd iyonlarının Pd nanopartiküllerine indirgenme işlemi gerçekleştirildi ve SEM ile yüzey analizi yapıldı. Yapılan yüzey analizinin görüntüleri Şekil 142'de verilmiştir.



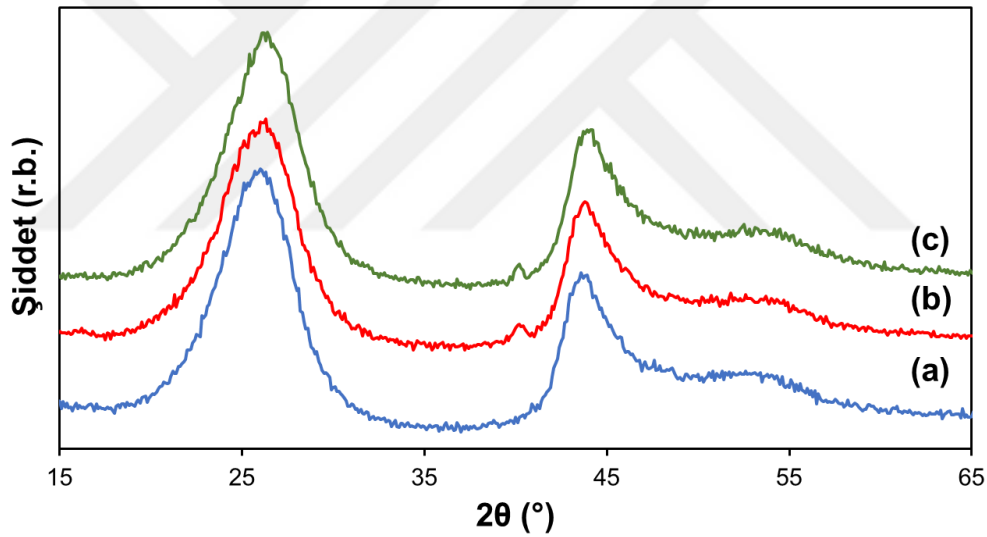
**Şekil 142.** Yüzeyde oluşturulan Pd nanopartiküllerine ait SEM görüntüleri a) ve b) Pd/5-Phen/GC-120 c) ve d) Pd/4-Py/GC-120.

Pd/5-Phen/GC-120 ve Pd/4-Py/GC-120 elektrotların SEM görüntüleri incelendiğinde PdNP'lerin daha önce elde edilen AuNP ve PtNP'lerin SEM görüntülerinde olduğu gibi (Şekil

91 ve Şekil 124) yüzeye düzenli bir şekilde dağıldığı ve boyutlarının yaklaşık 30 nm ile 60 nm aralığında değiştiğine işaret etmektedir (Şekil 142).

### Modifiye Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu

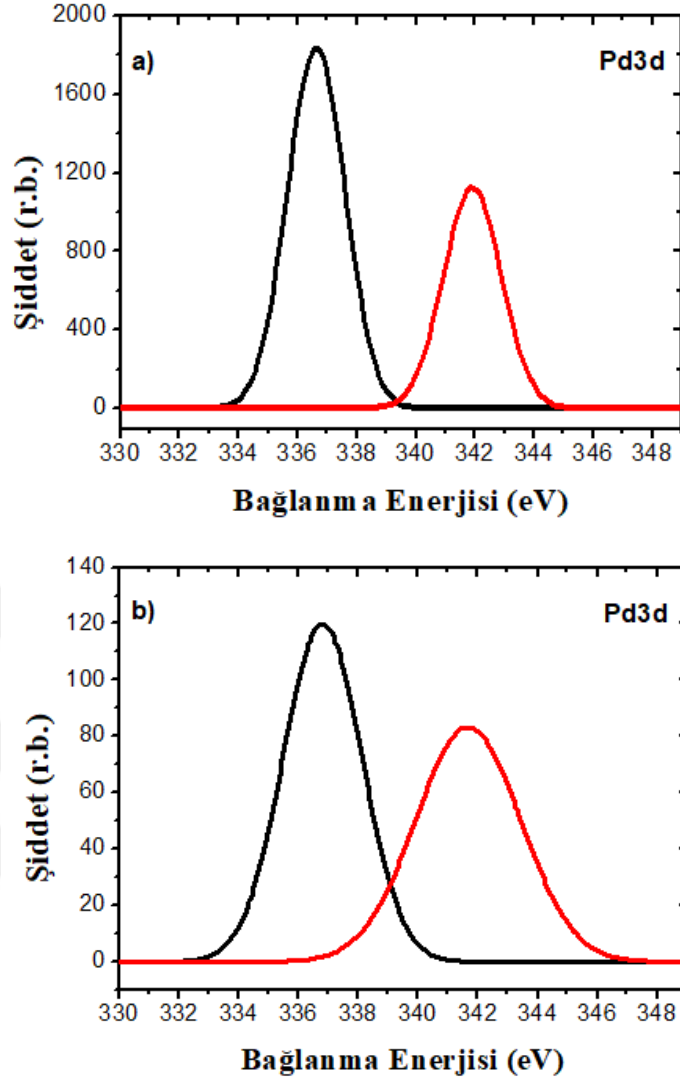
Modifiye elektrotlarda PtNP'lerin varlığının belirlenmesi için XRD yönteminden faydalanılarak yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Boş GC, Pd/4-Py/GC ve Pd/5-Phen/GC elektrotları için kaydedilen XRD spektrumlarının karşılaştırılmasına ait grafik Şekil 143'te verilmiştir. Boş GC için alınan spektrumda  $2\theta=25^\circ$  ve  $45^\circ$  civarlarında GC elektrot yüzeyinden kaynaklanan karbona ait pikler görülürken (Şekil 143.a), Pd/4-Py/GC ve Pd/5-Phen/GC elektrotları için alınan spektrumlarda karbona ait piklerin yansıra sırasıyla  $2\theta=40,1^\circ$  ve  $2\theta=40,3^\circ$  civarında küçük şiddetli birer pik gözlenmiştir (Şekil 143.b ve c). Karbona ait piklere ilaveten gözlenen bu pikler, organik filmler üzerinde PdNP'lerin oluştuğunu doğrulayan Pd'nin kübik yapısının (111) düzlemlerin atomik düzenine karşılık gelmektedir (Wang et al. 2012; Wang et al. 2014).



Şekil 143. a) Boş GC b) Pd/4-Py/GC ve c) Pd/5-Phen/GC elektrotlarına ait XRD grafikleri.

### Yüzeyde Oluşturulan Palladyum Nanopartiküllerin XPS Analizi

İn-sitü ortamda iki farklı diazonyum tuzu ile 120 tarama yapılarak elde edilen modifiye elektrotlar yüzeyinde oluşturulan PdNP'lerin karakterizasyonu XPS tekniğinden faydalanılarak gerçekleştirildi. Pd/5-Phen/GC ve Pd/4-Py/GC elektrotlarına ait Pd<sub>3d</sub> çekirdek seviyesi spektrumları Şekil 144'te gösterilmektedir.

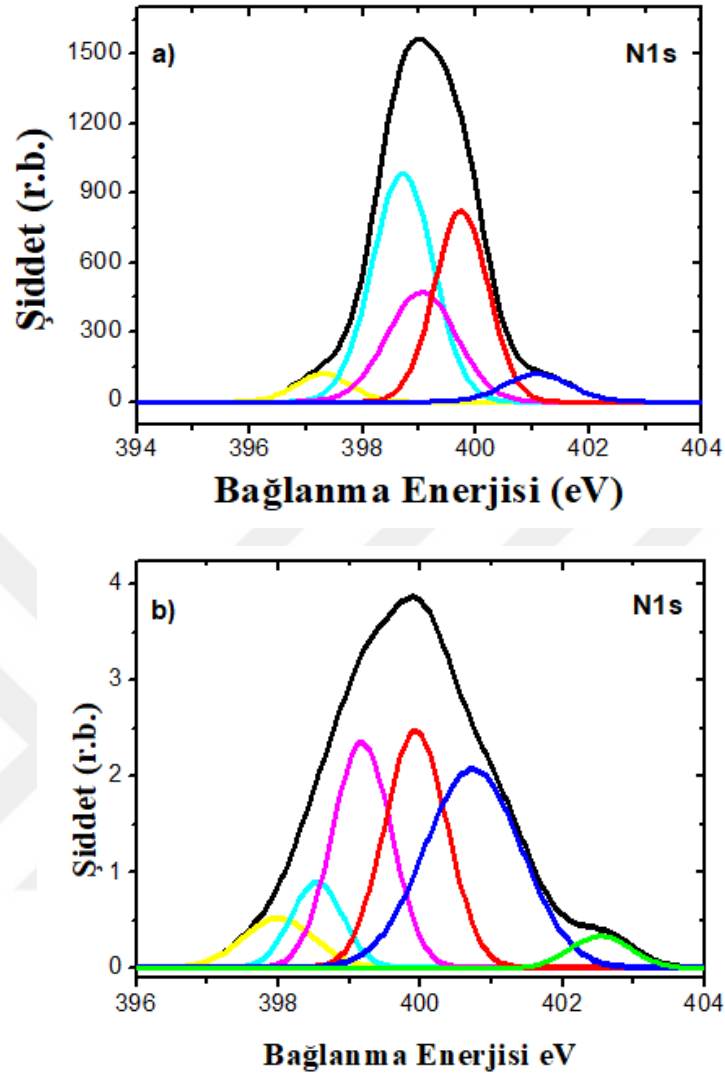


**Şekil 144.** a) Pd/4-Py/GC ve b) Pd/5-Phen/GC elektrotları için kaydedilen Pd3d bölge XPS spektrumları.

Pd/4-Py/GC ve Pd/5-Phen/GC elektrotları için Pd3d XPS spektrumları incelendiğinde Pd/4-Py/GC elektrotu için sırasıyla 336,7 eV ve 342,0 eV bağ enerjisinde, Pd/5-Phen/GC elektrotu için ise sırasıyla 337,2 eV ve 342,1 eV bağ enerjisinde iki pikin varlığı görülmektedir. Bu piklerin bağ enerjileri Pd3d<sub>5/2</sub> ve Pd3d<sub>3/2</sub>'ye atfedilen daha önce yapılan çalışmalarda rapor edilen sonuçlarla iyi bir uyum içerisindedir (Li *et al.* 2014; Luz Godino-Salido *et al.* 2016) ve modifiye yüzeylerde PdNP'lerin başarılı bir şekilde oluşturulduğunu desteklemektedir.

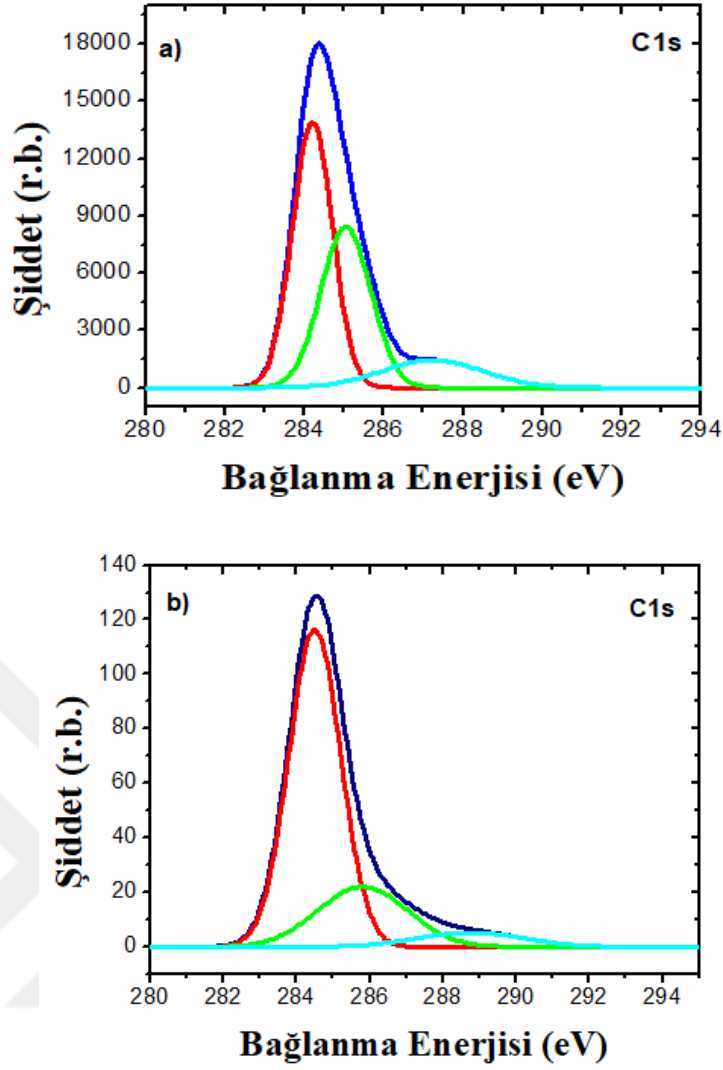
Şekil 145, Pd/5-Phen/GC ve Pd/4-Py/GC elektrotlarına ait N1s XPS spektrumlarını vermektedir. N1s spektrumları incelendiğinde yaklaşık 398,1 eV'da gözlenen pik nötral piridin azot, yaklaşık 400,9 eV'daki pik protonlanmış azot ve 402,5 eV'daki pik grafitik azot ile ilişkilendirilebilir (Hendrickson *et al.* 1969; Zhou *et al.* 1997). Bunun yanında, Pd/5-Phen/GC

ve Pd/4-Py/GC elektrotları için sırasıyla yaklaşık 400,1 eV ve 399,0 eV'daki pikler azotun metalle yapmış olduğu bağ enerjisine karşılık gelmektedir (Zhong *et al.* 2015).



**Şekil 145.** a) Pd/4-Py/GC ve b) Pd/5-Phen/GC elektrotlar için kaydedilen N1s bölge XPS spektrumları.

Pd/5-Phen/GC ve Pd/4-Py/GC elektrotları için kaydedilen C1s bölge XPS spektrumları Şekil 146'da verilmiştir. C1s bölge XPS spektrumları incelendiğinde yaklaşık 284,5 eV ve 284,3 eV'da gözlenen şiddetli pikler sırasıyla fenantrolin ve piridin'in yapısında bulunan C-C, C-H ve C=C bağlarına atfedilebilir. (Zubavichus *et al.* 2004). Daha yüksek bağ enerjisi bölgesinde görülen yaklaşık 285,9 eV ve 285,1 eV civarındaki pikler ise C-N bağına ve yaklaşık 288,8 eV ve 287,5 eV'da gözlenen pikler de ise C=N-C bağına atfedilebilir (Yu *et al.* 2014).

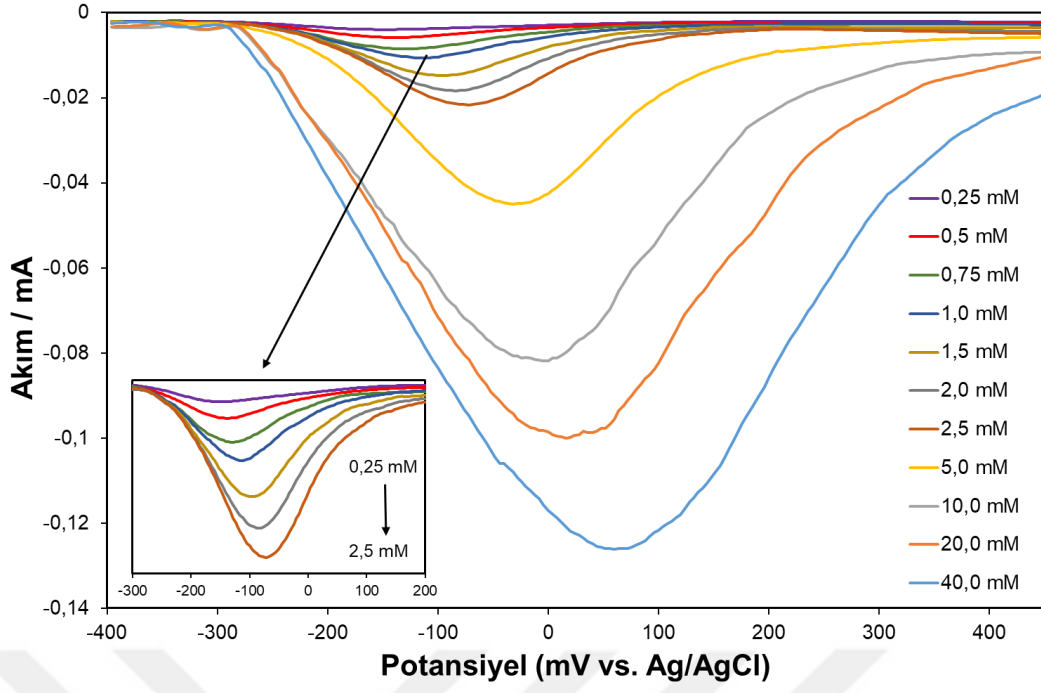


**Şekil 146.** a) Pd/4-Py/GC ve b) Pd/5-Phen/GC elektrotlar için kaydedilen C1s bölge XPS spektrumları.

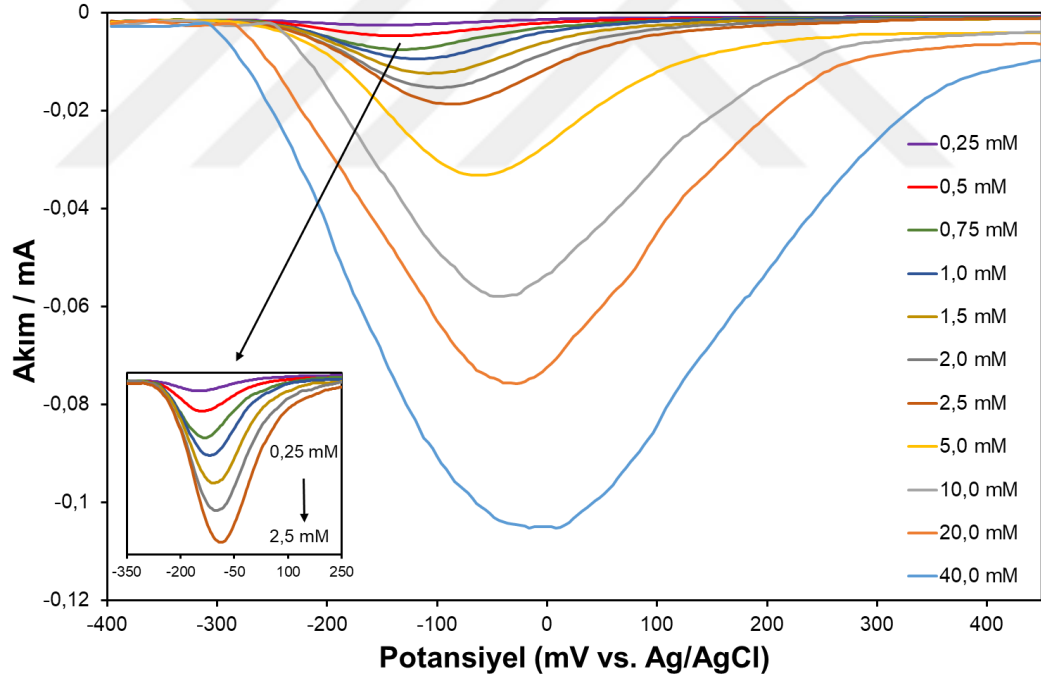
### Hidrazin Hidrat İçin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

Pd/5-Phen/GC ve Pd/4-Py/GC elektrotlarda, toksisitesi ve kanserojenliği yüksek olan HH'nin elektrokimyasal belirlenmesi gerçekleştirildi. Çözeltiler, HH stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınıp 0,25 mM'dan 40 mM'a kadar artan konsantrasyonlarda fosfat tamponu ile hazırlandı ve HH'nin oksidasyonu DVP tekniği ile incelendi.

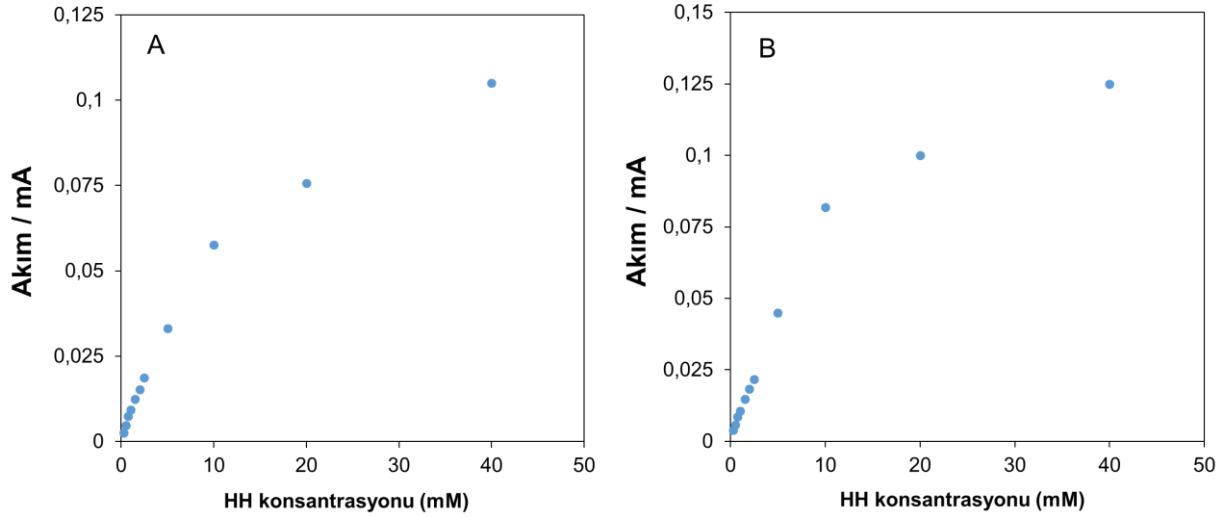
Şekil 147 ve Şekil 148, 0,25 mM ile 40 mM arasında değişen farklı HH konsantrasyonlarında sırasıyla Pd/5-PhenGC ve Pd/4-Py/GC elektrotları üzerinde kaydedilen tipik DPV eğrilerini göstermektedir. DPV cevaplarından da görüldüğü üzere her iki elektrot için yaklaşık -140 mV potansiyelde HH'nin oksidasyon pikleri oluşmaktadır.



Şekil 147. Pd/5-Phen/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) konsantrasyonu artan HH çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $v = 20 \text{ V s}^{-1}$ ).

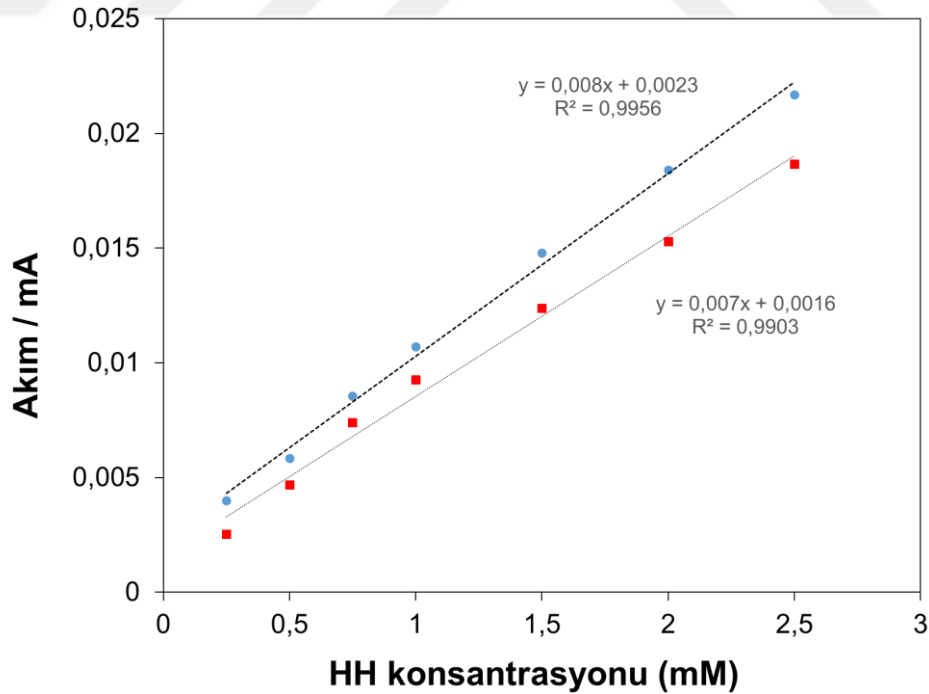


Şekil 148. Pd/4-Py/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) konsantrasyonu artan HH çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $v = 20 \text{ V s}^{-1}$ ).



**Şekil 149.** A) Pd/4-Py/GC ve B) Pd/5-Phen/GC elektrotları için 0,25-40 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği.

Konsantrasyonun artması ile bu pikin pik akımları da artmakta ve konsantrasyona karşı pik akımlarının kalibrasyon eğrileri 0,25-2,5 mM aralığında lineer bir ilişki vermektedir (Şekil 150). Ancak daha yüksek HH konsantrasyonlarında (>10 mM), akım cevapları kademeli olarak azalmakta ve lineerlikten sapma göstermektedir (Şekil 149.A ve B). Bu sonuçlar, kompozit elektrotların gerçek numunelerde düşük konsantrasyonlu HH'ın belirlenmesi için uygun olduğu anlamına gelmektedir.



**Şekil 150.** Pd/4-Py/GC (■) ve Pd/5-Phen/GC (●) elektrotları için 0,25-2,5 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği.

Şekil 150, Pd/4-Py/GC ve Pd/5-Phen/GC elektrotları için 0,25-2,5 mM aralığında HH konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiğini göstermektedir. Kalibrasyon eğrisi grafiğinden, gerçek numunelerde HH'nin LOD değerleri Pd/4-Py/GC ve Pd/5-Phen/GC elektrotları için sırasıyla 0,015 mM ve 0,016 mM olarak hesaplandı.

### Gerçek Numune Analizinde Hidrazin Hidratın Belirlenmesi

Pd/5-Phen/GC ve Pd/4-Py/GC elektrotlarının genel performansı gerçek numunelerde HH'nin belirlenmesinde araştırılmıştır. Bu amaçla deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinde, standart ilave yöntemiyle ilave edilen HH miktarının, Pd/5-Phen/GC ve Pd/4-Py/GC elektrotları kullanılarak belirlenmesi çalışılmış ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 17 ve Tablo 18'de verilmiştir.

Tablo 17'de Pd/5-Phen/GC elektrot üzerinde, HH miktarının belirlenmesi için gerçek numune analizinde kullanılan deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinin standart ekleme sonuçları incelendiğinde, geri kazanım değerlerinin uygun olduğu görülmüştür. Deiyonize su için geri kazanım değerleri %96,1 ile %104,0 arasında değişmektedir. Musluk suyu için bu değer %92,2 ile %102,3 arasındadır. Irmak suyu için ise %102,1 ile %110,0 arasındadır.

**Tablo 11.** Pd/5-Phen/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde HH Miktarının Belirlenmesi

Pd/5-Phen/GC	Eklenen (mM)	Bulunan (mM)	RSD (%)	% Geri Kazanım
Deiyonize Su	0,5	0,48	2,25	96,1
	1,0	1,02	0,44	104,0
	1,5	1,52	1,40	103,9
Muskuk Suyu	0,5	0,46	0,35	92,2
	1,0	0,97	0,29	94,1
	1,5	1,51	0,24	102,3
Irmak Suyu	0,5	0,51	2,24	102,1
	1,0	1,05	0,56	110,0
	1,5	1,54	2,95	108,2

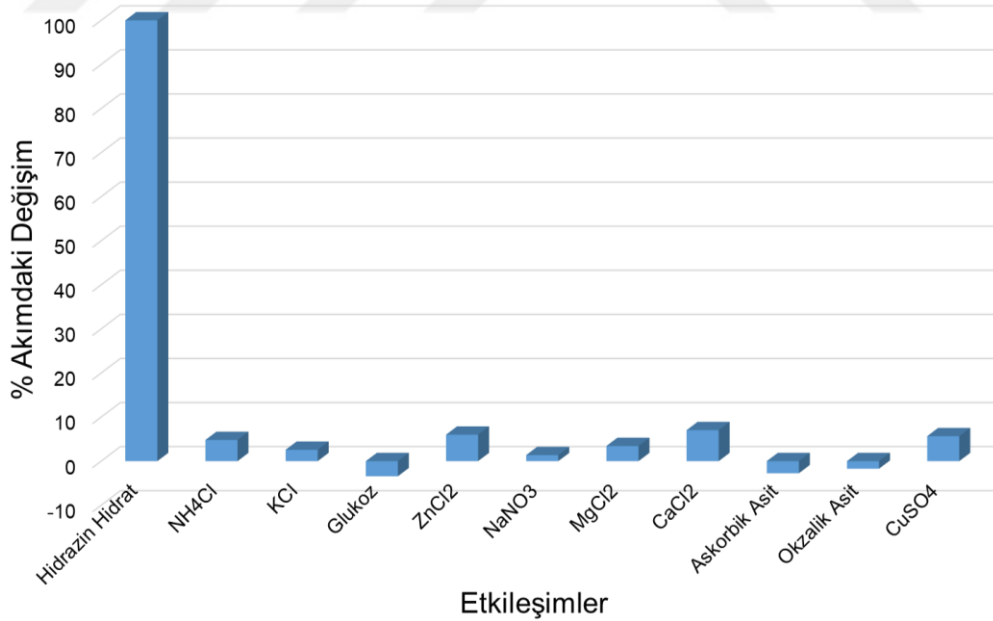
Tablo 18'de ise Pd/4-Py/GC elektrot üzerinde, HH için gerçek numune analizinde kullanılan deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinin standart ekleme sonuçları incelendiğinde, Pd/5-Phen/GC elektrotu için elde edilen geri kazanım değerlerine benzer şekilde oldukça uygun sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Deiyonize su için geri kazanım değerleri %98,4 ile %110,0 arasında değişmektedir. Musluk suyu için bu değer %94,2 ile %96,3 arasındadır. Irmak suyu için ise %96,6 ile %112,0 arasındadır.

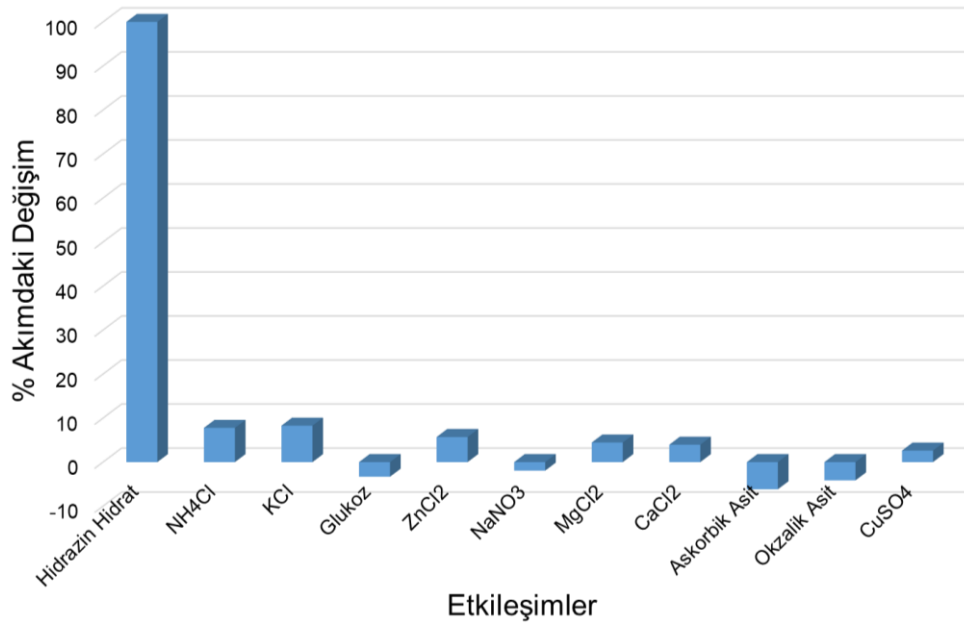
**Tablo 12.** Pd/4-Py/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde HH Miktarının Belirlenmesi

Pd/4-Py/GC	Eklenen (mM)	Bulunan (mM)	RSD (%)	% Geri Kazanım
Deiyonize Su	0,5	0,49	3,01	98,4
	1,0	1,01	1,31	102,1
	1,5	1,55	0,29	110,0
Musluk Suyu	0,5	0,47	1,61	94,2
	1,0	0,98	1,00	96,3
	1,5	1,48	0,95	96,0
Irmak Suyu	0,5	0,48	0,70	96,6
	1,0	1,03	0,36	106,4
	1,5	1,56	0,69	112,0

### Modifiye Elektrotların Hidrazin Hidrat İçin Seçicilik Çalışması

HH'nin belirlenmesi için modifiye elektrotların seçiciliği, çeşitli girişim yapabilecek türlerin varlığında DPV tekniği ile araştırıldı. Girişim çalışmaları için 1,0 mM HH ile 5 kat fazla askorbik asit, glukoz, okzalik asit ve 20 kat fazla  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  ve  $\text{CuSO}_4$  inorganik tuzları kullanıldı. Pd/5-Phen/GC ve Pd/4-Py/GC elektrotlarının HH ile yapılan girişim çalışmalarına ait sonuçları sırasıyla Şekil 151 ve Şekil 152'de gösterilmektedir.

**Şekil 151.** Pd/5-Phen/GC elektrot üzerinde 1,0 mM HH için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması.



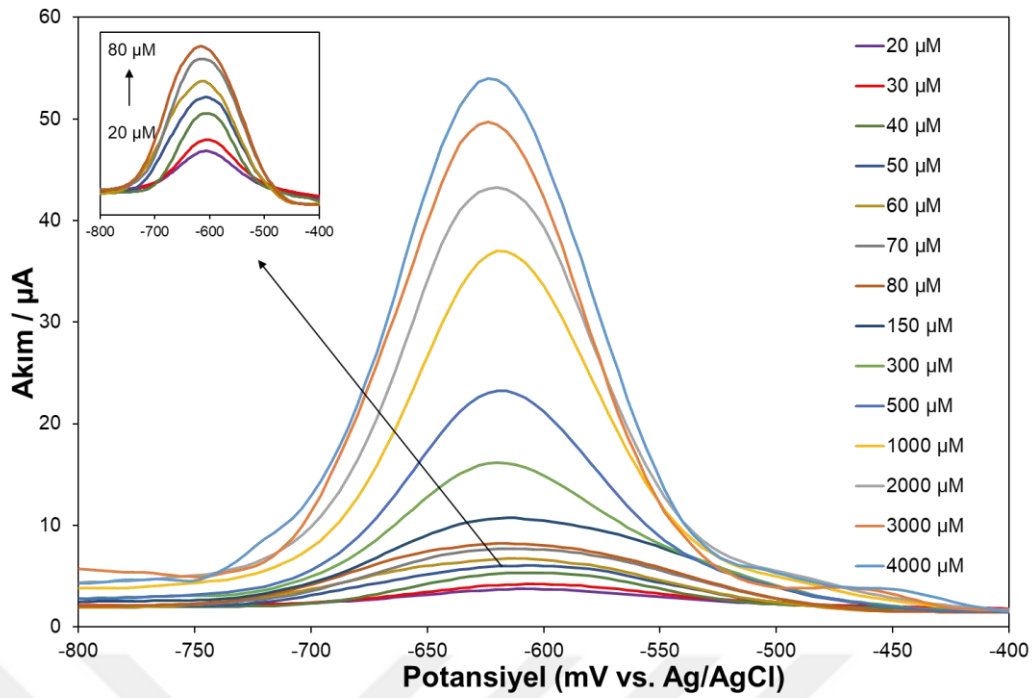
**Şekil 152.** Pd/4-Py/GC elektrot üzerinde 1,0 mM HH için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması.

Modifiye elektrotların HH'nin seçiciliği için alınan DPV cevapları incelendiğinde, Pd/5-Phen/GC için NH<sub>4</sub>Cl, ZnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub> ve Pd/4-Py/GC için NH<sub>4</sub>Cl, KCl, ZnCl<sub>2</sub>, askorbik asit %5 ile %10 arasında değişikliğe neden olurken, NaNO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, okzalik asit, glukoz gibi diğer etkileşim türlerinin akım cevabında %5'ten daha az değişikliğe neden olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar Pd/5-Phen/GC ve Pd/4-Py/GC elektrotlarının, karmaşık bir matriste yüksek seçiciliğe sahip HH'ı belirlemek için de kullanılabileceğini doğrulamaktadır.

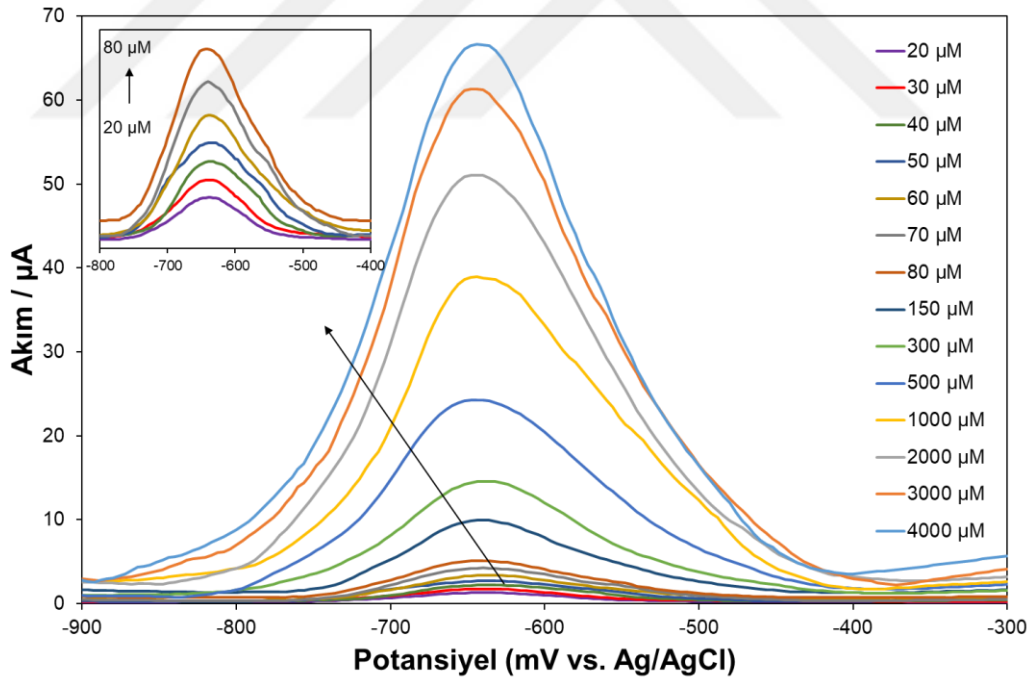
### Nitrobenzen İçin Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

Pd/5-Phen/GC ve Pd/4-Py/GC elektrotlarda, öncelikli bir kirletici ve toksisitesi, kanserojenliği ile insanlar ve hayvanlar üzerinde olumsuz etkilere neden olan NB'in elektrokimyasal belirlenmesi gerçekleştirildi. Çözeltiler, NB stok çözeltisinden uygun miktarlarda alınıp 20 µM'dan 4000 µM'a kadar artan konsantrasyonlarda fosfat tamponu ile hazırlandı ve NB'nin indirgenmesi DPV tekniği ile incelendi.

NB'in 20 µM ile 4000 µM arasında değişen farklı NB konsantrasyonlarında sırasıyla Pd/5-Phen/GC ve Pd/4-Py/GC elektrotları üzerinde kaydedilen tipik DPV cevaplarını göstermektedir. DPV cevaplarında da görüldüğü gibi, her iki elektrot için Ag/AgCl/KCl'a karşı -610 mV potansiyel civarında NB'in redüksiyonuna ait pik görülmekte ve artan NB konsantrasyonu ile bu pikin pik akımları da artmaktadır (Şekil 153 ve Şekil 154).



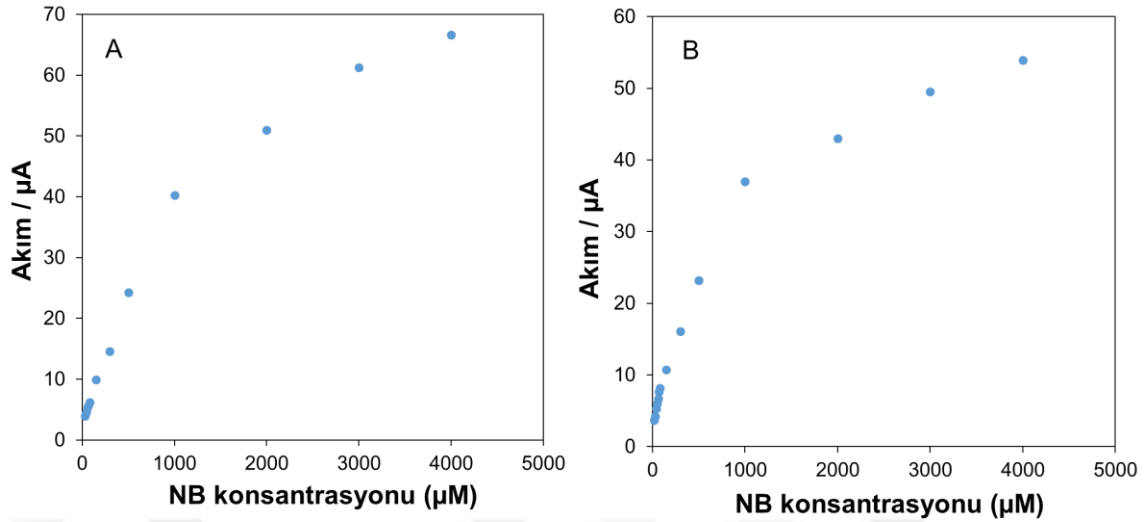
**Şekil 153.** Pd/5-Phen/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) artan farklı konsantrasyonlarda NB çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ).



**Şekil 154.** Pd/4-Py/GC elektrotun 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,06) artan farklı konsantrasyonlarda NB çözeltilerinde kaydedilen DPV cevapları ( $\Delta E = 50 \text{ mV}$ ,  $\nu = 20 \text{ V s}^{-1}$ ).

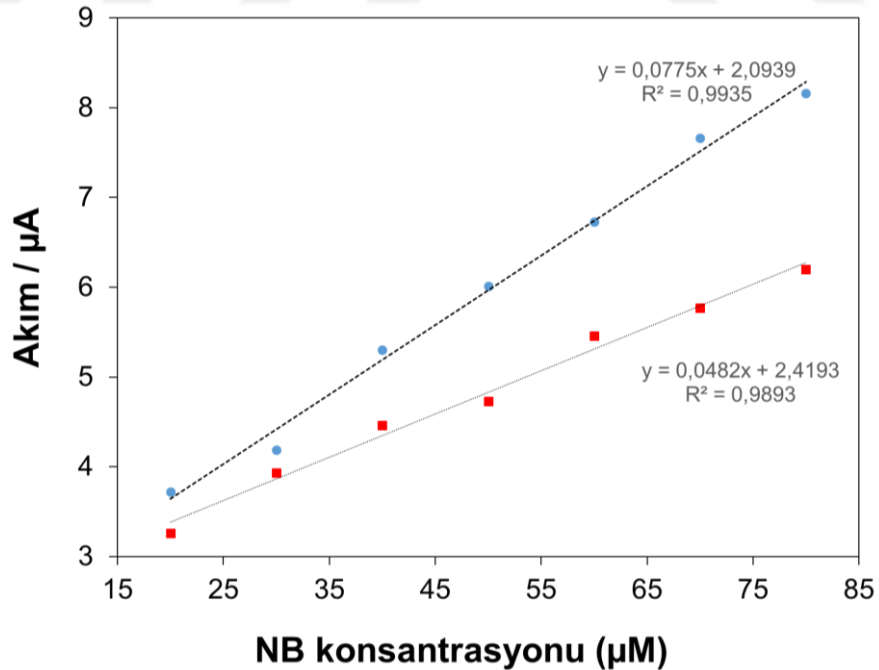
NB konsantrasyonuna karşı pik akımlarının kalibrasyon eğrileri incelendiğinde, 20-80  $\mu\text{M}$  aralığında doğrusal bir ilişki söz konusudur (Şekil 156). Ancak daha yüksek NB konsantrasyonlarına çıkıldığında (1000  $\mu\text{M}$ 'dan sonra), kaydedilen akım cevapları kademeli olarak azalmakta ve lineerlikten sapma göstermektedir (Şekil 155.A ve B). Bu sonuçlar,

kompozit elektrotların gerçek numunelerde düşük konsantrasyonlu NB'in tespit edilebilmesi için uygun olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 155. A) Pd/4-Py/GC ve B) Pd/5-Phen/GC elektrotlarında 20-4000 µM aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği.

Pd/4-Py/GC ve Pd/5-Phen/GC elektrotları için 20-80 µM aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği Şekil 156'da verilmiştir. Kalibrasyon eğrisi grafiğinden, NB'in LOD değerleri Pd/4-Py/GC ve Pd/5-Phen/GC elektrotları için sırasıyla 0,703 µM ve 0,716 µM olarak hesaplanmıştır.



Şekil 156. Pd/4-Py/GC (■) ve Pd/5-Phen/GC (●) elektrotları için 20-80 µM aralığında NB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının kalibrasyon eğrisi grafiği.

## Gerçek Numune Analizinde Nitrobenzenin Belirlenmesi

Pd/5-Phen/GC ve Pd/4-Py/GC elektrotlarının genel performansının iyi olduğu görülmüş ve gerçek numunelerde NB'in belirlenmesi araştırılarak Au/5-Phen/GC ve Au/4-Py/GC elektrotlarının genel performansları ile karşılaştırılması yapılmıştır. Bu amaçla deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinde, standart ilave yöntemiyle ilave edilen NB miktarının, Pd/5-Phen/GC ve Pd/4-Py/GC elektrotları kullanılarak belirlenmesi çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 19 ve Tablo 20'de verilmiştir.

**Tablo 13.** Pd/5-Phen/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde NB Miktarının Belirlenmesi

Pd/5-Phen/GC	Eklenen ( $\mu\text{M}$ )	Bulunan ( $\mu\text{M}$ )	RSD (%)	% Geri Kazanım
Deiyonize Su	30	29,42	2,11	98,1
	60	60,84	1,34	101,4
	90	91,23	0,76	101,3
Muskuk Suyu	30	30,61	2,56	102,0
	60	61,36	1,21	102,3
	90	89,32	0,83	99,2
Irmak Suyu	30	31,13	1,97	103,7
	60	62,11	1,21	103,5
	90	92,57	1,02	102,8

Tablo 19'da Pd/5-Phen/GC elektrot üzerinde, gerçek numune analizinde kullanılan deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinin standart ekleme sonuçları incelendiğinde, geri kazanım değerlerinin uygun olduğu görülmüştür. Deiyonize su için geri kazanım değerleri %98,1 ile %101,4 arasında değişmektedir. Muskuk suyu için bu değer %99,2 ile %102,3 arasındadır. Irmak suyu için ise %102,8 ile %103,7 arasındadır.

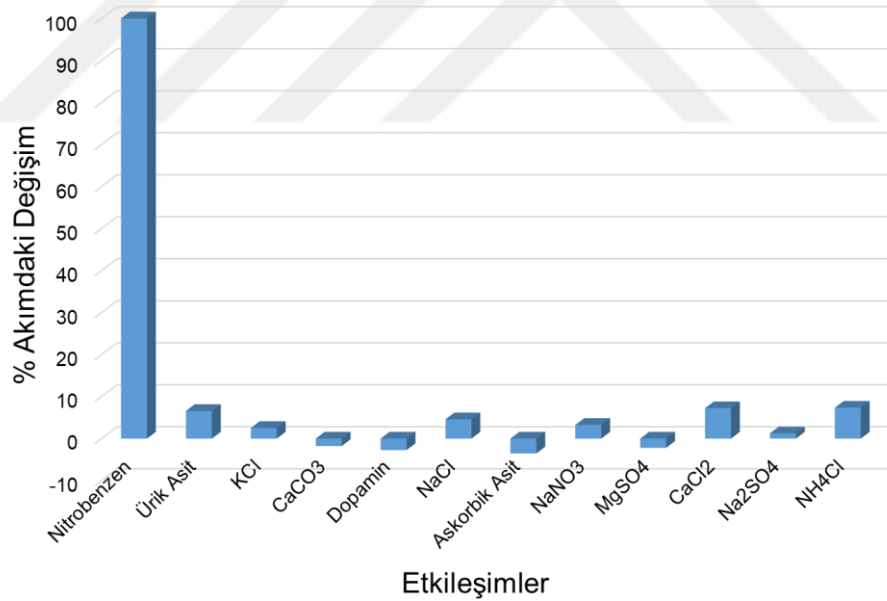
**Tablo 14.** Pd/4-Py/GC Elektrotu İçin Gerçek Numunelerde NB Miktarının Belirlenmesi

Pd/4-Py/GC	Eklenen ( $\mu\text{M}$ )	Bulunan ( $\mu\text{M}$ )	RSD (%)	% Geri Kazanım
Deiyonize Su	30	30,36	2,25	101,2
	60	58,96	0,94	98,3
	90	90,73	0,95	100,8
Muskuk Suyu	30	29,60	3,18	98,7
	60	60,63	1,29	101,2
	90	91,43	0,63	101,4
Irmak Suyu	30	30,76	1,10	102,5
	60	59,60	1,64	99,3
	90	92,83	1,28	103,2

Tablo 20’de Pd/4-Py/GC elektrot üzerinde, gerçek numune analizinde kullanılan deiyonize su, musluk suyu ve ırmak suyu numunelerinin standart ekleme sonuçları incelendiğinde, Pt/5-Phen/GC elektrotu için elde edilen geri kazanım değerlerine benzer şekilde oldukça uygun olduğu görülmüştür. Aynı zamanda bu sonuçlar Au/5-Phen/GC ve Au/4-Phen/GC elektrotu için elde edilen geri kazanım değerlerine benzerlik göstermektedir. Deiyonize su için geri kazanım değerleri %98,3 ile %101,2 arasında değişmektedir. Musluk suyu için bu değer %98,7 ile %101,4 arasındadır. Irmak suyu için ise %99,3 ile %103,2 arasındadır.

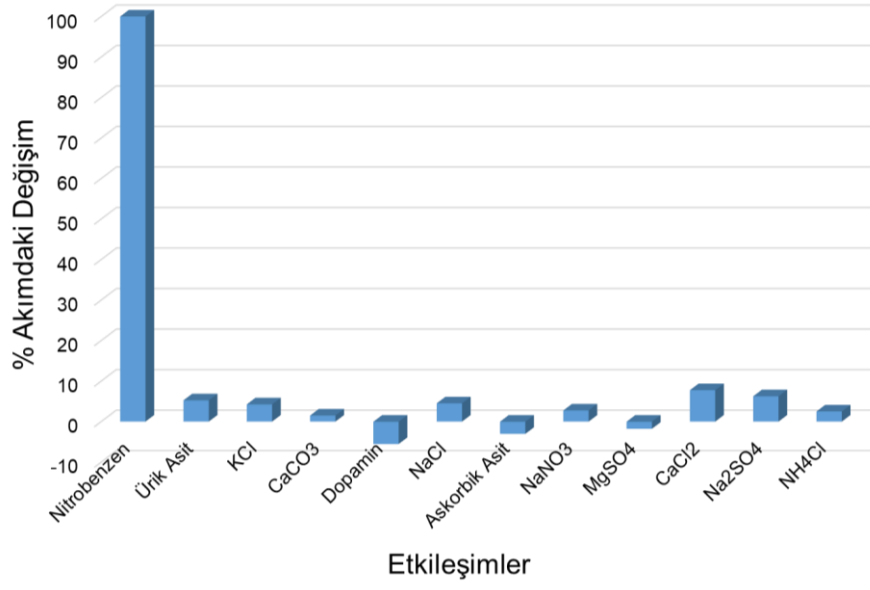
### Modifiye Elektrotların Nitrobenzen İçin Seçicilik Çalışması

NB’in belirlenmesi için modifiye elektrotların seçiciliği, çeşitli girişim yapabilecek türlerin varlığında DPV tekniği ile araştırıldı. Girişim çalışmaları için 50 µM NB ile 2 kat fazla askorbik asit, dopamin, ürik asit ve 20 kat fazla KCl, CaCl<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, MgSO<sub>4</sub> ve NH<sub>4</sub>Cl inorganik tuzları kullanıldı. Pd/5-Phen/GC ve Pd/4-Py/GC elektrotları için NB ile yapılan girişim çalışmalarına ait sonuçlar sırasıyla Şekil 157 ve Şekil 158’te gösterilmektedir.



**Şekil 157.** Pd/5-Phen/GC elektrot üzerinde 50 µM NB için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması.

Şekil 157 ve Şekil 158 incelendiğinde DPV akım cevabında Pd/5-Phen/GC elektrot için ürik asit, CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl ve Pd/4-Py/GC elektrotu için ürik asit, dopamin, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> maddeleri girişim anlamında %5 ile %10 arasında değişikliğe neden olurken diğer etkileşim türlerinin %5’ten daha az akım cevabında değişikliğe neden olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar her iki modifiye elektrotlarının, karmaşık bir matriste yüksek seçiciliğe sahip NB’i belirlemek için kullanılabileceğini doğrulamaktadır.



**Şekil 158.** Pd/4-Py/GC elektrot üzerinde 50  $\mu$ M NB için bazı yabancı maddelerin girişim çalışması.

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, piridin ve fenantrolin gibi heteroaromatik moleküller ile modifiye edilmiş GC elektrot üzerinde metal nanopartiküllerin (AuNP, PtNP ve PdNP'ler) oluşumu için şablon olarak kullanılabileceği gösterildi. Bu bağlamda öncelikle; GC elektrotları, diazonyum modifikasyon yöntemi kullanılarak in-situ ortamda piridin ve fenantrolin molekülleri ile kaplanmıştır. Daha sonra, modifiye edilmiş GC yüzeylerine önceden adsorbe edilen Au, Pt ve Pd iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi yoluyla AuNP, PtNP ve PdNP'lerin oluşumu sağlanarak yeni kompozit elektrotlar elde edildi. Metal nanopartiküllerin varlığı spektroskopik teknikler kullanılarak doğrulandı. Metal nanopartiküllerin yoğunluk ve dağılım homojenliği, organik filmlerin kalınlığı ve bileşimi ile kontrol edildi. Sonuçlar, AuNP, PtNP ve PdNP'lerin homojen partikül boyutlarına sahip 4-Py/GC ve 5 Phen/GC elektrotlarına homojen olarak dağıldığını ve AuNP, PtNP ve PdNP'lerin organik filmlere dahil edilmesinin de elektrokimyasal davranışlarında önemli bir etkiye neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca XPS sonuçları, yüzeyler üzerinde heteroaromatik filmlerin oluştuğunu, fenantrolin ve piridin halkalarında bulunan azot atomu ile metal arasında bir bağın varlığını desteklemektedir. Ferrosen, ferrisiyanür ve rutenyum redoks türleri içeren asetonitril çözeltilerinde gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarda, elektrot yüzeyleri üzerinde redoks molekülünün elektron transferini bloke eden filmlerin oluştuğunu doğrulamaktadır.

Elde edilen bu yeni kompozitlerin morfolojik karakterizasyonları gerçekleştirildikten sonra, elektrokatalitik özellikleri sırasıyla HH oksidasyonu ve NB indirgemesi için hem anodik hem de katodik bölgelerde değerlendirildi. Kompozit elektrotlar üzerinde NB'in elektrokimyasal indirgenmesinin ve HH oksidasyonunun difüzyon kontrollü bir süreç olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmanın son bölümünde ise elde edilen yeni kompozit elektrotların elektrokatalitik aktiviteleri daha sonra CV ve DPV teknikleri kullanılarak HH oksidasyonu ve NB redüksiyonu açısından araştırıldı. Bulgular, AuNP, PtNP ve PdNP modifiye elektrotlarının, boş GC ve piridin ve fenantrolin halkaları ile modifiye GC elektrotlarına kıyasla HH/NB karşı mükemmel oksidasyon/redüksiyon kabiliyeti sergilediğini göstermiştir. Gerçek numunelerde HH belirlenmesi için en düşük tayin sınırı (LOD) değerleri Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotları için sırasıyla 0,011 mM ve 0,013 mM olarak hesaplanmıştır. Pt/4-Py/GC ve Pt/5-Phen/GC elektrotları için ise bu değerler sırasıyla 0,014 mM ve 0,015 mM olarak

hesaplanmıştır. Pd/4-Py/GC ve Pd/5-Phen/GC elektrotları için hesaplanan LOD değerleri sırasıyla 0,015 mM ve 0,016 mM olarak bulunmuştur.

NB'in belirlenmesinde ise Au/4-Py/GC ve Au/5-Phen/GC elektrotları için en düşük tayin sınırı (LOD) değerleri sırasıyla 0,678  $\mu$ M ve 0,682  $\mu$ M olarak hesaplanmıştır. Pt/4-Py/GC ve Pt/5-Phen/GC elektrotları için ise bu değerler sırasıyla 0,694  $\mu$ M ve 0,705  $\mu$ M olarak hesaplanmıştır. Pd/4-Py/GC ve Pd/5-Phen/GC elektrotları için hesaplanan LOD değerleri sırasıyla 0,703  $\mu$ M ve 0,718  $\mu$ M olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, yeni oluşturulan kompozit elektrotların, gerçek numunelerde düşük konsantrasyonlu HH ve NB belirlenmesinde elverişli olduğu anlamına gelmektedir.

Ayrıca kompozit elektrotların analitik performansı ve seçiciliği su örneklerinde incelenmiştir. Irmak suyu, musluk suyu ve deiyonize su numunelerinde yapılan kantitatif analiz çalışması sonuçları, bilinen analit konsantrasyonları ile iyi bir uyum içindedir ve geri kazanım değerleri %92-%113,4 aralığındadır. Bu nedenle önerilen kompozit elektrotlar, HH ve NB konsantrasyonlarını doğru bir şekilde belirlemek için rutin voltametrik ölçümlerde kullanılabilir. Son olarak, yöntem yeni sensörlerin imalatına basit ve nispeten ucuz bir yaklaşım sunmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Agullo, J., Morin, M. and Belanger, D., 2011. Modification of glassy carbon electrode with pyridine ecs transactions. *The Electrochemical Society.*, 35, (36) 19-26.
- Agullo, J., Morin, M. and Belanger, D., 2012. Modification of glassy carbon electrode by electrografting of in situ generated 3-diazopyridinium cations. *Journal of The Electrochemical Society.*, 159, (9) 758-764.
- Allongue, P., Delamar, M. and Desbat, B., 1997. Fagebaume. O.; Hitmi. R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. *Am. Chem. Soc.*, 119, 201-207.
- Amin, H. M. A., El-Kady, M. F., Atta, N. F. and Galal, A., 2018. Gold nanoparticles decorated graphene as a high performance sensor for determination of trace hydrazine levels in water. *Electroanalysis.*, 30, 1757-1766.
- Anariba, F., Viswanathan, U., Bocian, D.F., mcreery, R.L., 2006. Determination of the structure and orientation of organic molecules tethered to flat graphitic carbon by ATR-FT-IR and Raman spectroscopy. *Anal. Chem.*, 78, 3104-3112.
- Anonymous, 2022a. [Http://urlbu.com/9b63f](http://urlbu.com/9b63f).
- Anonymous, 2022b. [Https://www.als-japan.com/1340.html](https://www.als-japan.com/1340.html).
- Azzam, W. 2003. Self-assembled monolayers on gold made from organothiols containing an Oligophenyl-backbone.
- Bain, C.D., Troughton, E.B., Tao, Y.T., Evall, J., Whitesides, G.M., Nuzzo, R.G., 1989. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 321-335.
- Banu, K., Shimura, T. and Sadeghi, S., 2015. Selective detection and recovery of gold at tannin-immobilized non-conducting electrode. *Analytica Chimica Acta.*, 853, 207-213.
- Bar H., Bhui D.Kr., G. P. Sahoo., Sarkar P., De S. P., Misra A., 2009. Green synthesis of silver nanoparticles using lateks of *Jatropha curcas*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 339, 134-139.
- Baranton, S. and Belanger, D., 2005. Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations. *J. Phys. Chem. B.*, 109, 24401-24410.
- Barrière, F. and Downard, A. J., 2008. Covalent modification of graphitic carbon substrates by non-electrochemical methods. *Journal of Solid State Electrochemistry.*, 12 (10), 1231-1244.
- Bigelow, W. C., Pickett, D. L. and Zisman, W. A., 1946. Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. *Journal of Colloid Science.*, 1 (6), 513-538.
- Blackman, L. C. F. and Dewar, M. J. S., 1957. 27. Promoters for the dropwise condensation of steam. Part I. Preparation of compounds containing monofunctional sulphur groups. *Journal of the Chemical Society (Resumed).*, 162-165.
- Bonello, J.M., Lindsay, R., Santra, A.K. and Lambert, R.M., 2002. On the Orientation of Quinoline on Pd{111}: Implications for Heterogeneous Enantioselective Hydrogenation *J. Phys. Chem. B.*, 106, 2672-2679.
- Breton, T., Belanger, D., 2008. Barrier Properties of Organic Monolayers on Glassy Carbon Electrodes. *Langmuir.*, 24, 8711-8718.

- Brooksby, P.A. and Downard, A.J., 2004. Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir.*, 20, 5038-5045.
- Brooksby, P.A. and Downard, A.J., 2005. Nanoscale Patterning of Flat Carbon Surfaces by Scanning Probe Lithography and Electrochemistry. *Langmuir.*, 21, 1672-1675.
- Chattopadhyay, D. P. and Patel, B. H., 2014. Nano metal particles: Synthesis, characterization and application to textiles. *Manufacturing Nanostructures.*, 184-215.
- Combellas, C., Kanoufi, F., Pinson, J. and Podvorica, F.I., 2008. Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals *J. Am. Chem. Soc.*, 130, (27), 8576.
- Çekirdek, P., 2005. Voltametrik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.
- D.N., Hadley, P., Dekker, C., 2003. Absence of Strong Gate Effects in Electrical Measurements on Phenylene-Based Conjugated Molecules. *Nano Letters.*, 3 (2), 113-117.
- Delamar, M., Desarmot, G., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinsonc, J. and Savéant, J. M., 1997. Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites. *Carbon*, 35 (6), 801-807.
- Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J. and Savéant, J.M., 1992. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Grafting of Functionalized Aryl Radicals Produced from Electrochemical Reduction of Diazonium Salts *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5883-5884.
- Devaux X., Laurent Ch., Rousset A., 1993. Chemical synthesis of metal nanoparticles dispersed in alumina, *Nanostruct. Mater.*, 2, 339–346.
- Dion, C. D. and Tavares, J. R., 2013. Photo-initiated chemical vapor deposition as a scalable particle functionalization technology (a practical review). *Powder Technology.*, 239, 484-491.
- Durović, M. D., Puchta, R., Bugarčić, Ž. D. and Eldik, V. R., 2014. Studies on the reactions of  $[\text{AuCl}_4]^-$  with different nucleophiles in aqueous solution. *Dalton Transactions.*, 43 (23), 8620-8632.
- Emmanuel, R., Karuppiyah, C., Chen, S.M., Palanisamy, S., Padmavathy, S. and Prakash, P., 2014. Green synthesis of gold nanoparticles for trace level detection of a hazardous pollutant (nitrobenzene) causing Methemoglobinaemia *Journal of Hazardous Materials.*, 279, 117-124.
- Erol, M. and Boccaccini, A. R., 2011. Nanoscaled bioactive glass particles and nanofibres. In *Bioactive Glasses.*, 129-161. Woodhead Publishing.
- Falsafi, S. R., Rostamabadi, H. and Jafari, S. M. 2020., X-ray diffraction (XRD) of nanoencapsulated food ingredients. In *Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients.*, 271-293. Academic Press.
- Faramarzi, M. A. and Sadighi, A., 2013. Insights into biogenic and chemical production of inorganic nanomaterials and nanostructures. *Advances in Colloid and Interface Science.*, 189, 1-20.
- Finklea, H. O., Snider, D. A. and Fedyk, J., 1990. Passivation of pinholes in octadecanethiol monolayers on gold electrodes by electrochemical polymerization of phenol. *Langmuir.*, 6 (2), 371-376.

- Fu, G., Ding, L., Chen, Y., Lin, J., Tang, Y. and Lu, T., 2014. Facile water-based synthesis and catalytic properties of platinum–gold alloy nanocubes. *Crystengcomm.*, 16 (9), 1606-1610.
- Galyna S., Martin W., Bélanger D., 2015. Electrochemical characterization of glassy carbon electrode modified with 1,10-phenanthroline groups by two pathways: reduction of the corresponding diazonium ions and reduction of phenanthroline, *Electrochimica Acta.*, 162, 146-155.
- Gehan, H., Fillaud, L., Felidj, N., Aubard, J., Lang, P., Chehimi, M. M. and Mangeney, C., 2010. A general approach combining diazonium salts and click chemistries for gold surface functionalization by nanoparticle assemblies. *Langmuir.*, 26 (6), 3975-3980.
- Goldstain, A., 1997. *Handbook of Nanophase Materials*, Marcel Dekker Inc, New York.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J. and Joy, D. C., 2017. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 554 p Springer.
- Gonzalez, M.C.R., Orive, A.G., Salvarezab, R.C. and Creus, A.H., 2016. Electrodeposition of gold nanoparticles on aryl diazonium monolayer functionalized HOPG surfaces *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 1953-1960.
- Gosser, D. K., 1993. *Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. The City of New York., 161 p, New York.
- Green, J.E., Choi, J.W., Boukai, A., Bunimovich, Y., Halperin, E.J., deionno, E., Luo, Y., Sheriff, B.E., Xu, K., Shin, Y.S., Tseng, H.R., Heath, J., 2007. A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 1011 bits per square centimetre. *Nature.*, 445, 414-417.
- Gu, X., Li, X., Wu, S., Shi, J., Jiang, G., Jiang, G. and Tian, S., 2016. A sensitive hydrazine hydrate sensor based on a mercaptomethyl-terminated trinuclear Ni (II) complex modified gold electrode. *Rsc Advances.*, 6 (10), 8070-8078.
- Gulrajani, M. L., Gupta, D., Periyasamy, S. and Muthu, S. G., 2008. Preparation and application of silver nanoparticles on silk for imparting antimicrobial properties. *Journal of Applied Polymer Science.*, 108 (1), 614-623.
- Guo, Y. G., Zhang, H. M., Hu, J. S., Wan, L. J. and Bai, C. L., 2005. Nanoarchitected metal film electrodes with high electroactive surface areas. *Thin Solid Films.*, 484 (1-2), 341-345.
- Gupta, R., Ganesan, V., 2015. Gold nanoparticles impregnated mesoporous silica spheres for simultaneous and selective determination of uric acid and ascorbic acid, *Sensors and Actuators B.*, 219, 139-145.
- Gupta, R., Rastogi, P.K., Ganesan, V., Yadav, D.K. and Sonkar., P.K., 2017. Gold nanoparticles decorated mesoporous silica microspheres: A proficient electrochemical sensing scaffold for hydrazine and nitrobenzene *Sensors and Actuators B.*, 239, 970-978.
- Guzmán, M. G., Dille, J. and Godet, S., 2009. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. *Int J Chem Biomol Eng.*, 2 (3), 104-111.
- Haghighi. B., Hamidi, H., Bozorgzadeh, S., 2010. Sensitive and selective determination of hydrazine using glassy carbon electrode modified with Pd nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes *Anal Bioanal Chem.*, 398, 1411-1416.
- Hamidi, H., Bozorgzadeh, S. and Haghighi, B., 2017. Amperometric hydrazine sensor using a glassy carbon electrode modified with gold nanoparticle-decorated multiwalled carbon nanotubes, *Microchim Acta.*, 184, 4537-4543.

- Harris, P. J. F., 2004. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Philosophical Magazine.*, 84 (29), 3159-3167.
- Hasan, A. and Pandey, L. M., 2015. Polymers, surface-modified polymers and self assembled monolayers as surface-modifying agents for biomaterials. *Polymer-Plastics Technology and Engineering.*, 54 (13), 1358-1378.
- Heflin, J.R., Ventra, M., Evoy, S., 2004. *Introduction to Nanoscale Science and Tecnology.* Kluwer Academic Publisher., 607 p, Boston, USA.
- Honciuc, A., Jaiswal, A., Gong, A., Ashworth, K., Spangler, C.W., Peterson, R., Dalton, L., Metzger, R.M., 2005. Current Rectification in a Langmuir-Schaefer Monolayer of Fullerene-bis-[4-diphenylamino-4-(N-ethyl-N-2-ethyl)amino-1,4-diphenyl-1,3 butadiene] Malonate between Au Electrodes. *J. Phys. Chem. B.*, 109, 857-871.
- Hurley, B.L., mcreery, R.L., 2004. *J. Electrochem.Soc.*, 151 (5), B257-b259.
- Inkson, B. J., 2016. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods.* 17-43. Woodhead Publishing.
- Inzelt, G., Lewenstam, A., Schols, F., 2013. Electrode Potentials. *Handbook of Reference Electrodes*, György Inzelt. Springer, Berlin., 1-25.
- Ivanova, O. S. and Zamborini, F. P., 2010. Electrochemical size discrimination of gold nanoparticles attached to glass/indium-tin-oxide electrodes by oxidation in bromide-containing electrolyte. *Analytical Chemistry.*, 82 (13), 5844-5850.
- Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H. and Kalaskar, M. G., 2019. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of drug delivery science and technology.*, 53, 101-174.
- Johnson, M. W., DiPasquale, A. G., Bergman, R. G. and Toste, F. D., 2014. Synthesis of stable gold (III) pincer complexes with anionic heteroatom donors. *Organometallics.*, 33 (16), 4169-4172.
- Kariuki, J.K. and mcdermott, M.T., 1999. Nucleation and Growth of Functionalized Aryl Films on Graphite Electrodes. *Langmuir.*, 15, 6534-6540.
- Kariuki, J.K. and mcdermott, MT., 2001. Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts. *Langmuir.*, 17, 5947-5951.
- Kazemi, S. H., Hosseinzadeh, B. and Zakavi, S., 2015. Electrochemical fabrication of conducting polymer of Ni-porphyrin as nano-structured electrocatalyst for hydrazine oxidation. *Sensors and Actuators B: Chemical.*, 210, 343-348.
- Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L. and Schatz G. C., 2003. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape and dielectric environment, *J. Phys. Chem. B.*, 107 (3), pp 668–677.
- Kuhn, H., Mobius, D. and Bucher, H., 1973. *Techniques of Chemistry*, eds. A. Weissberger and BW Rossiter (Wiley, New York) Vol. III, Part B.
- Kumar, A. Zhang, X. Liang, X., 2013. Gold nanoparticles: Emerging paradigm for targeted drug delivery system. *Biotechnology Advances.*, 31, 593-606.
- Laviron, E. J. J., 1979. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.*, 101 (1), 19-28.
- Laws, D.R., Sheats, J., Rheingold, A.L., Geiger, W.E., 2010. Organometallic electrodes: modification of electrode surfaces through cathodic reduction of

- cyclopentadienyldiazonium complexes of cobalt and manganese. *Langmuir.*, 26 (18), 15010-15021.
- Lee, J., Hwang, S., Lee, H. and Kwak, J., 2004. Bimetallic clusters by underpotential deposition on layered Au nanoparticle films. *The Journal of Physical Chemistry B.*, 108 (17), 5372-5379.
- Li, Q., Schönleber, K., Zeller, P., Höhle, I., Rieger, B., Wintterlin, J. and Krischer, K., 2015. Activation of silicon surfaces for H<sub>2</sub> evolution by electrografting of pyridine molecules. *Surface Science.*, 631, 185-189.
- Li, X., Zhang, J., Zhao, X., Zhao, Y., Li, F., Li, T. and Wang, D., 2014. Trace amount Pd (ppm)-catalyzed Sonogashira, Heck and Suzuki cross-coupling reactions based on synergistic interaction with an asymmetric conjugated pyridinespirofluorene. *Nanoscale.*, 6 (12), 6473-6477.
- Liu, G., Luais, E. and Gooding, J.J., 2011. The fabrication of stable gold nanoparticle-modified interfaces for electrochemistry. *Langmuir.*, 27, 4176-4183.
- Liu, Y., Zhang, Y., Zhai, C., Li, X. and Mao, L., 2016. Nitrogen-doped porous carbons supported Pt nanoparticles for methanol oxidation in alkaline medium. *Materials Letters.*, 166, 16-18.
- Liu, Y.C., and Jhuang, C., 2004. Electrochemical methods for the preparation of gold-coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles with variable coverages, *Langmuir.*, 20, 6951-6955.
- Liveri, V. T., 2006. *Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems*, Springer Science Business Media, Inc., New York.
- Lu, M., Chen, B., He, T., Li, Y., Tour, J.M., 2007. Synthesis, grafting, and film formation of porphyrins on silicon surfaces using triazenes. *Chem. Mater.*, 19, 4447-4453.
- Luz Godino-Salido, M., Gutiérrez-Valero, M.D., López-Garzón, R., Arranz-Mascarós, P., Santiago-Medina, A., Melguizo, M., Domingo-García, M., López-Garzón, F.J., Abdelkader-Fernández, V.K., Salinas-Martínez de Lecea, C. and Román-Martínez, M.C., 2016. New hybrid materials based on the grafting of Pd (ii)-amino complexes on the graphitic surface of AC: preparation, structures and catalytic properties. *RSC Adv.*, 6 (63), 58247-58259.
- Ma, W., Lv, X., Han, D., Li, F., Dong, X. and Niu, L., 2013. Decoration of electro-reduced graphene oxide with uniform gold nanoparticles based on in situ diazonium chemistry and their application in methanol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 690, 111-116.
- Mahbub, R., 2022. *Polyaniline/Cobalt Nanoparticle Composite Films*.
- Maldonado, S., Smith, T. J., Williams, R. D., Morin, S., Barton, E. and Stevenson, K. J., 2006. Surface modification of indium tin oxide via electrochemical reduction of aryldiazonium cations. *Langmuir.*, 22 (6), 2884-2891.
- Mccreey, R.L., 2004. Molecular electronic junctions. *Chem. Mater.*, 16, 4477-4496.
- Mcmullan, D., 2006. *Scanning electron microscopy.*, 1928-1965, vol. 17, no. 3, pp. 175-185.
- Mosayebi, J., Kiyasatfar, M. and Laurent, S., 2017. Synthesis, functionalization and design of magnetic nanoparticles for theranostic applications. *Advanced Healthcare Materials.*, 6 (23).
- Nuzzo, R. G. and Allara, D. L., 1983. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society.*, 105 (13), 4481-4483.

- Obeng, Y.S., Bard, A.J., 1991. Langmuir Films of Ca at the Air-Water Interface. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 6280-6281.
- Ortiz, B., Saby, C., Champagne, G. Y. and Bélanger, D., 1998. Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 455 (1-2), 75-81.
- Pak, F., Meral, K., Altundaş, R. and Ekinci, D., 2011. Self-assembled monolayers of fluorene- and nitrofluorene-terminated thiols on polycrystalline gold electrode: electrochemical and optical properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 654 (1-2), 20-28.
- Panchompoo, J., Aldous, L., Downing, C., Crossley, A. and Compton, R.G., 2011. Facile synthesis of Pd nanoparticle modified carbon black for electroanalysis: Application to the detection of hydrazine. *Electroanalysis.*, 23, No. 7, 1568 – 1578.
- Parween, S., Ali, A., Chauhan, V.S., 2013. Non-natural amino acids containing peptide-capped gold nanoparticles for drug delivery application, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 5 (14), 6484-6493.
- Pedersen, H. and Elliott, S. D., 2014. Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry. *Theoretical Chemistry Accounts.*, 133 (5), 1-10.
- Peterson, I. R., 1990. Langmuireblodgett films. *Journal of Physics D: Applied Physics.*, 23, 379-395.
- Peterson, I. R., 1991. Langmuireblodgett films. In G. J. Ashwell (Ed.), *Molecular electronics*. Taunton, UK: Research Studies Press.
- Petit C., Jain T.K., Billoudet F., Pileni M. P., 1994. Oil-in water micellar solution used to synthesize Cds particles. *Langmuir.*, 10, 4446-4450.
- Petty, M.C., 1996. *Langmuir-Blodgett films: An introduction*. Cambridge University Press, 245 p, Cambridge, UK.
- Pinson, J. and Podvorica, F., 2005. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chem. Soc. Rev.*, 34, 429-439
- Pisco, M., Consales, M., Cutolo, A. and Cusano, A., 2015. Microstructured optical fiber filled with carbon nanotubes in optofluidics, *Sensors and Actuators in Microstructured Optical Fibers.*, 85-109 p. Woodhead Publishing.
- Plachá, D. and Jampilek, J., 2021. Impact of nanoparticles on protozoa nanotechnology in medicine: Toxicity and Safety., 67-108.
- Poirier, G. E. and Pylant, E. D., 1996. The self-assembly mechanism of alkanethiols on Au (111). *Science.*, 272 (5265), 1145-1148.
- Pournaghi-Azar, M. H. and Sabzi, R., 2003. Electrochemical characteristics of a cobalt pentacyanonitrosylferrate film on a modified glassy carbon electrode and its catalytic effect on the electrooxidation of hydrazine. *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 543 (2), 115-125.
- Pournaghi-Azar, M.H., Sabzi, R., 2003. Electrochemical characteristics of a cobalt pentacyanonitrosylferrate film on a modified glassy carbon electrode and its catalytic effect on the electrooxidation of hydrazine, *J. Electroanal. Chem.*, 543, 115-125.
- Raccichini, R., Amores, M. and Hinds, G., 2019. Critical review of the use of reference electrodes in Li-ion batteries: a diagnostic perspective. *Batteries.*, 5 (1), 12.

- Raghatate A. N., 2020. Developing chitosan-morphed graphene composite based functional materials by compression molding and laser lithography. MS Thesis, Engineering Technology, Houston.
- Rane, A. V., Kanny, K., Abitha, V. K. and Thomas, S., 2018. Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. In *Synthesis of inorganic nanomaterials*, 121-139 p. Woodhead publishing.
- Rao, C.N. R. Müller, A. Cheetham, A. K., 2005. *The Chemistry of Nanomaterials Volume 1*, WILEY-VCH Verlag gmbh and Co. Kga, Weinheim.
- Rastogi, P. K., Ganesan, V. and Krishnamoorthi, S., 2014. Palladium nanoparticles decorated gaur gum based hybrid material for electrocatalytic hydrazine determination. *Electrochimica Acta.*, 125, 593-600.
- Rebis, T., Lijewski, S., Nowicka, J., Popena, L., Sobotta, L., Jurga, S. and Goslinski, T., 2015. Electrochemical properties of metallated porphyrines possessing isophthaloxybutylsulfanyl substituents: Application in the electrocatalytic oxidation of hydrazine. *Electrochimica Acta.*, 168, 216-224.
- Roca, M., Haes, A.J., 2008. Silica-void-gold nanoparticles temporally stable surf aceenhanced Raman scattering substrates, *Journal of the American Chemical Society.*, 130, 14273-14279.
- Rodrigues, S.L., Blanco, M.C., 2000. Lopez-Quintela, M. A.. *J.Phys. Chem. B*, (104), 9683.
- Saby, C., Ortiz, B., Champagne, G.Y., Belanger, D., 1997. Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups. *Langmuir.*, 13,6805-6813.
- Sangeeta T, Katyal, S.C., Singh, M., 2009. Structural and magnetic properties of nano ickelzinc ferrite synthesized by reverse micelle technique, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 321, 1-7.
- Sarapuu, A., Nurmik, M., Mändar, H., Rosental, A., Laaksonen, T., Kontturi, K. and Tammeveski, K., 2008. Electrochemical reduction of oxygen on nanostructured gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 612 (1), 78-86.
- Schlotter, N.E., Porter, M.D., Bright, T.B., Allara, D.L., 1986. Formation and structure of a spontaneously adsorbed monolayer of arachidic on silver. *Chem. Phys. Lett.*, 132, 931-936.
- Sharma, G., Narula, A. K., 2015. Synthesis of Eu(III) complexes with 2-aminopyridine and 1,10-phenanthroline: Structural, optical, thermal and morphological studies, Elsevier., Volume 215, Pages 584-591.
- Sheng, B., Hu, L., Yu, T., Cao, X. and Gu, H., 2012. Highly-dispersed ultrafine Pt nanoparticles on graphene as effective hydrogenation catalysts. *RSC Advances.*, 2 (13), 5520.
- Shul, G., Weissmann, M. and Bélanger, D., 2015. Electrochemical characterization of glassy carbon electrode modified with 1,10-phenanthroline groups by two pathways: reduction of the corresponding diazonium ions and reduction of phenanthroline *Electrochimica Acta.*, 162, 146–155.
- Silberzan, P., Leger, L., Ausseme, D., Benottor, J.J., 1991. Silanation of silica surfaces. A New method of constructing pure or mixed monolayers. *Langmuir.*, 7, 1647-1651.
- Silien, C., Buck, M., Goretzki, G., Lahaye, D., Champness, N.R., Weidner, T., Zharnikov, M., 2009. Self-Assembly of a Pyridine-Terminated Thiol Monolayer on Au(111). *Langmuir.*, 25, 959-967.

- Singh, A. and Miyabayashi, K., 2020. Novel continuous flow synthesis of Pt nps with narrow size distribution for Pt@ carbon catalysts. *RSC Advances.*, 10 (1), 362-366.
- Sivakumar, C., 2007. Finely dispersed Pt nanoparticles in conducting poly (o-anisidine) nanofibrillar matrix as electrocatalytic material. *Electrochimica Acta.*, 52 (12), 4182-4190.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998. *Principles of Instrumental Analysis*. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando Florida.
- Smith, K. C. A. and Oatley, C. W., 1955. The scanning electron microscope and its fields of application, *British Journal of Applied Physics.*, vol.6, pp. 391-399.
- Smith, M.B., March, J., 2001. *March's Advanced Organic Chemistry*. John Wiley and Sons. Inc., 448, New York.
- Stewart, M.P., Maya, F., Kosynkin, D.V., Dirk, S.M., Stopleton, J.J., mcguiness, C.L., Allara, D.L., Tour, J.M., 2004. Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts. *J .Am. Chem. Soc.*, 126, 370-378.
- Swalen, J.D., Allara, D.L., Androje, J.D., Chandross, E.A., Garoft, S., mccarthy, J., Murroy, R.W., Rabolt, J.F., Yu, H., 1987. Molecular monolayers and films. *Langmuir.*, 3, 932-950.
- Tavakoli, A., Sohrabi, M. and Kargari, A., 2007. A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds. *Chemical Papers.*, 61(3), 151-170.
- Thirumalraj, B., Palanisamy, S. and Chen, S. M., 2015. An amperometric nitrobenzene electrochemical sensor based on electrochemically activated graphite modified screen printed carbon electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 4173-4182.
- Tiwari, I., Gupta, M., Sinha, P. and Aggarwal, S. K., 2012. Electro-oxidation of phenyl hydrazine on a modified electrode constructed using nanocomposite of ruthenium terpyridyl complex, multiwalled carbon nanotubes and nafion. *Electrochimica Acta.*, 76, 106-111.
- Tok A.I.Y., Boey F.Y.C., Dong Z., Sun X.L., 2007. Hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Materials Processing Technology.*, 190, 217-222
- Usman, A., 2007. *Growth and Characterization of Nano Structured Composite Carbon Films*. Ph.D Thesis, University of Engineering and Technology, Lahore-Pakistan.
- Ünal, Ö.F., Yeşildağ, A. and Ekinçi, D., 2018. Synthesis of gold nanoparticles on diazonium-generated heteroaryl films and their electrocatalytic activities. *Electrochimica Acta.*, 290, 474-486.
- Wang, C., Yin, H.F., Dai, S., Sun, S.H., 2010. A general approach to noble metal-metal oxide dumbbell nanoparticles and their catalytic application for CO oxidation, *Chemistry of Materials.*, 22, 3277-3282.
- Wang, Y. L., Zhang, M. X. and Tan, D. X., 2012. Shape-controlled Pd Nanoparticles in the Mixed Surfactants by Ultrasonic Irradiation. In *Advanced Materials Research* .,Vol. 430, 655-658. Trans Tech Publications Ltd.
- Wang, Z., Xu, C., Gao, G. and Li, X., 2014. Facile synthesis of well-dispersed Pd-graphene nanohybrids and their catalytic properties in 4-nitrophenol reduction. *Rsc Advances.*, 4 (26), 13644-13651.

- Watcharinyanon, S., 2008. Structure of Self-Assembled Monolayers on Gold Studied by NEXAFS and Photoelectron Spectroscopy. Faculty of Technology and Science Physics, Karlstad University Studies, Karlstad.
- Wijeratne, K., 2019. Conducting Polymer Electrodes for Thermogalvanic Cells., (Vol. 1971). Linköping University Electronic Press.
- Yan, W., Wang, R., Xu, Z., Xu, J., Lin, L., Shen, Z. and Zhou, Y. 2006. A novel, practical and green synthesis of Ag nanoparticles catalyst and its application in three-component coupling of aldehyde, alkyne and amine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, 255 (1-2), 81-85.
- Yang, C., Guo, W., Cui, L., An, N., Zhang, T., Lin, H. and Qu, F., 2014. Ph-responsive magnetic core-shell nanocomposites. *Drugdelivery journal.*, 5, 287-290.
- Yanilkin, V. V., Gul'naz, R. N. and Kokorekin, V. A., 2018. Mediated electrochemical synthesis of metal nanoparticles. *Russian Chemical Reviews.*, 87 (11), 1080.
- Yesildag, A., Ekinici, D., 2010. Covalent attachment of pyridine-type molecules to glassy carbon surfaces by electrochemical reduction of in situ generated diazonium salts. Formation of ruthenium complexes on ligand-modified surfaces. *Electroch. Acta.*, 55, 7000-7009.
- Yu, J., Wang, K., Xiao, W. and Cheng, B., 2014. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into hydrocarbon solar fuels over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pt nanocomposite photocatalysts. *Phys Chem Chem Phys.*, 16 (23), 11492-11501.
- Yue, X., Yang, W., Xu, M., Liu, X. and Jia, J., 2015. High performance of electrocatalytic oxidation and determination of hydrazine based on Pt nanoparticles/TiO<sub>2</sub> nanosheets *Talanta.*, 144 1296-1300.
- Zeng, J., Xia, X.H., Rycenga, M., Henneghan, P., Li, Q.G., Xia, Y.N., 2011. Successive deposition of silver on silver nanoplates: lateral versus vertical growth, *Angewandte Chemie International Edition.*, 50, 244-249.
- Zhang, H., Huang, J., Hou, H. and You, T., 2009. Electrochemical detection of hydrazine based on electrospun palladium nanoparticle/carbon nanofibers. *Electroanalysis.*, 21, 1869-1874.
- Zhang, J. Z., 2009. Optical properties and spectroscopy of nanomaterials. World Scientific.
- Zhang, Q. L., Yang, Z. M., Ding, B. J., Lan, X. Z. and Guo, Y. J., 2010. Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 240-244.
- Zhang, W., Zhang, Z. and Zhang, Y., 2011. The application of carbon nanotubes in target drug delivery systems for cancer therapies. *Nanoscale Research Letters.*, 6 (1), 1-22.
- Zhang, Y., Zeng, L., Bo, X., Wang, H. and Guo, L., 2012. Electrochemical study of nitrobenzene reduction using novel Pt nanoparticles/macroporous carbon hybrid nanocomposites *Analytica Chimica Acta.*, 752, 45-52.
- Zhao, W., Odelius, K., Edlund, U., Zhao C. and Albertsson, A., 2015. In-situ synthesis of magnetic field-responsive hemicellulose hydrogels for drug delivery. *Biomacromolecules.*, 16 (8), 2522-2528.
- Zhao, Z., Sun, Y., Li, P., Zhang, W., Lian, K., Hu, J. and Chen, Y., 2016. Preparation and characterization of AuNPs/CNTs-ERGO electrochemical sensors for highly sensitive detection of hydrazine *Talanta.*, 158, 283-291.

- Zhong, X., Wang, L., Zhou, H., Qin, Y., Xu, W., Jiang, Y., Sun, Y., Shi, Z., Zhuang, G., Li, X., Mei, D. and Wang, J.-G., 2015. In situ fabrication of PtCo alloy embedded in nitrogen-doped graphene nanopores as synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Advanced Materials Interfaces.*, 2 (17), 1500365.
- Zhou, W., Baunach, T., Ivanova, V., Kolb, D.M., 2004. Structure and electrochemistry of 4,4'-dithiodipyridine self-assembled monolayers in comparison with 4-mercaptopyridine self-assembled monolayers on Au(111). *Langmuir.*, 20, 4590-4595.
- Zubavichus, Y., Zharnikov, M., Yang, Y., Fuchs, O., Umbach, E., Heske, C. and Grunze, M., 2004. X-ray photoelectron spectroscopy and near-edge X-ray absorption fine structure study of water adsorption on pyridine-terminated thiolate self-assembled monolayers. *Langmuir.*, 20 (25), 11022-11029.



## ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
<b>Adı Soyadı:</b>	Ömer Faruk ÜNAL
<b>Doğum tarihi:</b>	
<b>Doğum Yeri:</b>	
<b>Uyruğu:</b>	
<b>Adres:</b>	
<b>Tel:</b>	
<b>E-mail:</b>	
Eğitim	
<b>Lise:</b>	Yerköy Şehit Sedat Nezih ÖZOK Lisesi
<b>Lisans:</b>	Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi
<b>Yüksek lisans:</b>	Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (2010)
<b>Doktora:</b>	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Bilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1.	Ünal, Ö. F., Yeşildağ, A. and Ekinci, D. 2018. Synthesis of gold nanoparticles on diazonium-generated heteroaryl films and their electrocatalytic activities. <i>Electrochimica Acta</i> , 290, 474-486.