

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

OKSİJENİN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ İÇİN KATALİTİK ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ

ÇİĞDEM ADA

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Müh. Anabilim Dalı

Danışman : Prof.Dr. Handan GÜLCE

2007, 62 Sayfa

Jüri:

Prof.Dr. Handan GÜLCE

Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ

Doç.Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

Bu çalışmada; oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi kaplanmamış camı karbon (GC), ve modifiye edilmiş elektrotlarda oksijenle doymun 0,1 M NaClO₄ ve farklı pH' lardaki fosfat tampon çözeltilerinde dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. İki çeşit modifiye elektrot kullanılmıştır. Bunlar polivinilferrosen (PVF) kaplanmış GC elektrot (PVF-GC) ve PVF kaplanmış altın biriktirilmiş GC (PVF-Au-GC) elektrotlardır. Kaplanmamış elektrot ve modifiye edilmiş elektrotlarda oksijenin elektroindirgenmesi için elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Oksijenin elektroindirgenmesinde modifiye edilmiş elektrotlar elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Polimer filmin kalınlığının, biriktirilen altın miktarının, potansiyel tarama hızının ve pH etkisi incelenmiştir. Deneysel parametreler optimize edilmiş ve elektrokatalitik prosesin mekanizması açıklanmıştır.

Modifiye elektrotlarda elde edilen bazı önemli sonuçlar:

- ★ Kaplanmamış GC elektrotta tek adımda 2 elektronlu olarak gerçekleşen oksijenin elektrokimyasal indirgenme mekanizması 0,1 M NaClO₄ çözeltilinde ve pH>3' deki fosfat tampon çözeltilerinde modifiye edilmiş elektrotlarda 2 adımda 4 elektronlu olarak gerçekleştiği bulunmuştur.
- ★ Modifiye edilmiş elektrotlarda indirgenme pik potansiyelinin daha pozitif bölgelere kaydığı ve pik akımında artış olduğu gözlenmiştir.
- ★ Destek elektrolitin asitliği azaldıkça modifiye yüzeylerin katalitik etkisinin arttığı gözlenmiştir.
- ★ PVF-Au-GC elektrodun elektrokatalitik etkisinin PVF-GC elektrottan daha fazla olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Polivinilferrosen, modifiye elektrot, oksijenin elektrokatalitik indirgenmesi, altın biriktirme

ABSTRACT

Master Thesis

DEVELOPMENT OF CATALYTIC ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF OXYGEN

ÇİĞDEM ADA

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof.Dr. Handan GÜLCE

2007, 62 Page

Jury:

Prof.Dr. Handan GÜLCE

Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ

Doç.Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

In this study, electrochemical reduction of oxygen was investigated using cyclic voltammetry and chronoamperometry in an O_2 – saturated 0,1 M $NaClO_4$ solution and in various pHs of phosphate buffer solutions at bare glassy carbon (GC) electrode and modified GC electrodes. Two types of modified electrodes were used, polyvinylferrocene (PVF) coated GC electrode (PVF-GC) and gold deposited PVF coated GC electrode (PVF-Au-GC). The results for oxygen electroreduction obtained from modified and unmodified electrodes are compared. The modified electrodes showed electrocatalytic activity for the electroreduction of oxygen. The effects of the thickness of the polymeric film, the amount of the deposited Au, potential scan rate and pH were investigated. The experimental parameters were optimized and the mechanism of the electrocatalytic process was discussed.

Some interesting features were observed:

- ★ The reduction pathway of O_2 was altered from one – step two electron reduction- to two step four – electron reduction upon modification of GC electrode in both 0,1 M $NaClO_4$ solution and phosphate buffer solutions of $pH>3$.
- ★ A significant positive shift of the reduction peak potentials and the increase of peak current were achieved.
- ★ The catalytic effect of the modified surface increase with decreasing acidity.
- ★ The electrocatalytic effect of PVF-Au-GC electrode was higher than the electrocatalytic effect of PVF-GC electrode.

Key Words: Polyvinylferrocene, modified electrodes, electrocatalytic reduction of oxygen, gold deposition

1.GİRİŞ

Modifiye elektrot araştırmaları son yılların oldukça popüler konularından biridir. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların elektrosentez, elektrokataliz ve enerji dönüşümü amacıyla kullanımından başka bu elektrotlar elektroanalizde giderek artan bir ilgi görmektedir. Metalik bir elektrodu ince elektroaktif polimer ile kaplamak modifiye elektrotların hazırlanmasında çok uygun bir yoldur. Elektrot polimer bir filmle kaplandığında yüzey özellikleri kontrol edilebildiğinden bu elektrotlar elektroanaliz amacıyla kullanılabilir. Bundan başka elektrokimyasal tepkime hızının denetlenmesi gibi istenilen özellikleri elde etmede de kullanılır. Ayrıca elektron aktarım tepkimelerinin hızlandırılması, seçimli biriktirme ve elektrot yüzeyine biyolojik reaktiflerin tutturulmasıyla elde edilen biosensörlerle yapılan çalışmalar polimer film elektrotlarının uygulamalarına örnektir.

Polimer modifiye elektrotları çeşitli elektrot reaksiyonlarını gerçekleştirmeyi sağlayan elektrokatalizörler olarak da kullanılabilir. Elektrokatalizör, bir kimyasal tepkimede elektrot yüzeyindeki heterojen katalizör olarak tanımlanabilir. Elektrot yüzeyine kaplanmış katalizör madde elektrolit ortamından kolayca ayrılabilmesi ve çok az miktarda kullanılmasından dolayı büyük avantajdır. Bu tür tepkimeler özellikle yakıt hücrelerinde ve organik maddelerin elektrosentezinde teknolojik olarak uygulama alanı bulurlar.

Yakıt pilleri, bir yakıt ile yükseltgen arasındaki tepkime sonucu elde edilen kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Bilinen pillerden farklı olarak, reaktant beslemesi yapıldığı ve ürünler ortamdan alındığı sürece akım verirler. Bu özellik, yakıt pillerinin başlıca avantajlarından biridir. Bilinen güç kaynaklarına göre daha verimlidirler. Isı kaybı olmadığı için %60–80 gibi yüksek bir verimle çalışırlar; oysa bilinen pillerde verim %30–40' 1 geçmemektedir.

Modifiye elektrotlar hidrojen oluşumu, metanol yükseltgenmesi, oksijenin suya 4-elektronlu indirgenmesi gibi teknolojik önemi olan çeşitli reaksiyonlara gelişmiş katalitik aktiviteleri sağlar. Çeşitli organik moleküllerin elektroindirgenmesi için metal eklenmiş bazı polimer filmleri iyi sistemler olarak bilinmektedir. Büyük

yüzeyle platin elektrotları özellikle yakıt pili araştırmalarında organik moleküllerin indirgenmesi için kullanılabilir. Platin katalizörleri, sensörler ve polimer elektrot membranlı yakıt hücreleri gibi birçok cihazda kullanılmaktadır.

Oksijenin elektrokatalitik indirgenme reaksiyonu yakıt hücreleri ve hava pillerindeki öneminden dolayı son yıllarda geniş çalışma alanı bulmuştur. Oksijenin indirgenme mekanizması ve kinetiği çeşitli katot materyalleri ve elektrotları kullanılarak incelenmektedir. Bu reaksiyonları gerçekleştirmek için yüksek katalitik aktiviteye sahip olan karbon elektrotların geliştirilmesine çalışılmaktadır. Termodinamik sınırlar içinde oksijenin 4-elektronlu indirgenmesini başarmak zordur ve oksijenin indirgenme oranını artırmak için genellikle katalizör olarak karbon üzerine metal kompleksleri tutuklanmış elektrotlar kullanılır.

Vinilferrosenin plazma polimerizasyonu ile camsı karbon ve Pt elektrot yüzeyine kaplanan ince polimer filmlerin elektrokimyasal davranışı, bu filmlerin yükseltgenme ve indirgenmesi sırasında yük aktarımı, difüzyon hızları ve aktivite ilişkileri çeşitli çalışmacılar tarafından incelenmiştir. Ayrıca literatürde verilen çeşitli çalışmalarda elektrokimyasal olarak polivinilferrosen kaplanmış Pt elektrotlarda polimer filminin kararlılığı, bu elektrodun bir referans elektrot olarak kullanılabilirliği, polimer filminin yapısı ve elektron transfer mekanizması, bu elektrot ile yapılan dönüşümlü voltametrik çalışmalar ile bu çalışmaya ait sayısal simülasyon modelinin çıkarılması da gerçekleştirilmiştir. Poli (vinilpiridin/vinilferrosen) ve poli (vinilbipiridin/vinilferrosen) kopolimer filmleri metal iyonlarının analizinde kullanılmıştır. Doldurulabilen pillerde elektrot aktif maddesi olarak PVF' in kullanılabilirliği de incelenmiştir. Yukarıda belirtilen çalışmalar PVF' in modifiye edici olarak önemini ortaya koymaktadır.

Bu çalışma modifiye edilmemiş elektrotta, PVF modifiye elektrodunda ve altın biriktirilmiş PVF modifiye elektrodunda oksijenin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu incelenmiştir. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot kullanılmıştır. Altının modifiye elektrottaki biriktirme işlemi sırasında herhangi bir potansiyel uygulanmamıştır. PVF kaplanmış camsı karbon elektrot KAuCl_4 çözeltisinde bekletilerek kimyasal indirgeme yoluyla altının modifiye elektrotta birikmesi sağlanmıştır. Uygulama son derece basittir ve gerekli süre oldukça kısadır. Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi dönüşümlü voltametri yöntemi ve

kronoamperometri yöntemleri ile incelenmiştir. Oksijenin indirgenmesine PVF modifiye elektrodunun, destek elektrolitin ve ortam pH'ının etkileri araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Modifiye Elektrotlar

Polimerler uzun bir süre preparatif organik sentezlerde anlaşılmayan yan ürünler olarak tanımlanmış, ayrıca elektrosentez sırasında elektrodun kaplanması da tamamen istenmeyen bir olay olarak görülmüştür. Ancak 1920' den bu yana kimyasal polimerizasyon giderek artan bir ilgi görmeye başlamıştır. 1950' lerden sonra ise elektrot yüzeylerinin polimerle kaplanarak modifiye elektrot eldesi ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır.

Elektrokimyasal yöntemler organik ve anorganik bileşiklerin sentezlerinde ve bunların analizlerinde önemli uygulamalara sahiptir. Elektrot geriliminin kontrolü ile farklı serbest enerji değerine sahip elektron kaynağı elde edilebilir. Ayrıca geçen akımın integrasyonu ile elektrot-çözelti ara yüzeyini geçen elektronlar büyük bir duyarlılıkla belirlenebilir. Ancak elektrotların analiz ve sentez amacı ile kullanılabilirliğini azaltan bazı durumlarla karşılaşılabilir. Buna örnek olarak, elektrodun istenmeyen çökme ya da adsorpsiyon olayları ile kirlenmesi ve aşırı gerilim uygulamasını gerektiren düşük elektrokimyasal tepkime hızına sahip tepkimelerin varlığı gösterilebilir. Elektrot yüzeyinin kimyasal yapısının değiştirilmesi ile bu istenmeyen olaylar çoğu kez kontrol edilebilir. Elektroanalitik kimyacılar 1970 ortalarına kadar C, Au, Hg ve Pt türü elektrotları kullanmışlardır. Ancak kimyasal reaktiflerin elektrot yüzeyine bağlanması ile elektrot yüzeyine tutturulan bu reaktiflerin kimyasal özelliklerini gösterdiği belirlendikten sonra modifiye elektrotlarla ilgili yapılan çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Uygun reaktif seçimi ile elektrokimyasal tepkime hızının kontrolü ve seçimliliği gibi istenilen özellikler de elde edilebilmiştir (Murray ve ark., 1987).

Polimer filmi ile kaplanmış elektrot yapımında monomer ya doğrudan elektrot yüzeyinde polimerleştirilir, ya da önceden kimyasal polimerizasyon ile elde edilmiş polimerler kaplamada kullanılabilir (Murray, 1984).

Monomerlerin elektrot yüzeyinde doğrudan polimerik film oluşturulmasında kullanılan üç yöntem vardır: bunlar; (a) elektrokimyasal polimerizasyon, (b) organosilan kondenzasyonu ve (c) plazma polimerizasyonudur. Elektrokimyasal

yolla radikal oluşturabilen tepkimelerle başlatılan elektrot yüzeyindeki polimerizasyon sonucu elde edilen bileşiğin bu yüzeyde çöktürülmesi ya da adsorpsiyonu ile polimerik film oluşturulabilir. Bunlar elektroaktif ya da elektroaktif olmayan filmler olabilir. Wrighton ve arkadaşları ferrosen, viyolojen, pirol, ve kinon sübstitue organosilan reaktiflerini kullanarak elektroda çapraz bağlanma ile tutturulmuş (-SiOSi-) polimerlerini oluşturmuşlardır. Bu yöntemle elde edilen polikasyonik viyolojen polimerler anyonlar için iyon değişim filmi olarak kullanılmıştır. Muray ve Evans grupları ise vinil ferrosenden elektroaktif polimerik filmler oluşturmak için plazma polimerizasyonu yöntemini kullanmışlardır (Daum ve ark., 1980; Nowak ve ark., 1980; Rolinson ve ark., 1980).

Kimyasal polimerizasyonla elde edilmiş polimerlerin elektrot yüzeyinde kaplanmasında ise polimer çözeltilerinden (a) elektrot yüzeyine elektrokimyasal çöktürme, (b) daldırıp kurutma ya da damlatma-döndürerek buharlaştırma yöntemleri kullanılabilir. Elektrokimyasal çöktürme yönteminde polimer çözeltisine daldırılan elektroda uygun bir gerilim uygulanarak yapılan elektrolizle polimer elektrot yüzeyinde biriktirilir. Daldırıp kurutma yönteminde elektrot polimer çözeltisinde bir süre bekletildikten sonra kurutulur. Damlatma-döndürerek buharlaştırma yönteminde ise elektrot yüzeyine polimer çözeltisi damlatılıp elektrodun döndürülmesi yolu ile çözücü buharlaştırılır.

Polimer modifiye elektrotların hazırlanmasında temel olarak üç tür polimer kullanılır. Bunlar redoks polimerleri, elektronik olarak iletken polimerler ve iyon değişim polimerleridir (Murray ve ark., 1987).

Redoks polimerlerinde kaplanan polimerin kendisi de elektroaktiftir. Elektriksel iletkenlik polimerin yapısındaki yükseltgenmiş ve indirgenmiş gruplar arasında elektron atlaması yolu ile sağlanır. Ferrosen polimerleri bu türe örnek gösterilebilir.

İyon değiştirici polimer filmler Oyama ve Anson tarafından ortaya atıldıktan sonra bu konuda önemli çalışmalar yapılmıştır (Oyama ve Anson, 1980). Bu filmler eser analiz için oldukça önemli olup ayrıca elektro kataliz çalışmalarında da kullanılmıştır. Nafyon ya da poli-L-lysine kopolimeri gibi poli elektrolit filmler bu türe örnek verilebilir. Elektro aktif olmayan iyon değişim polimer filmleri yük dengeleyen karşıt iyonların elektroaktif bir iyon ile değişimi yolu ile elektroaktif

yapılabilir. Protonlanmış polivinilpiridin filmindeki ClO_4^- karşıt iyonunun $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ile değişimi bu duruma örnektir.

2.1.1. Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi

Oksijenin elektrokatalitik indirgenmesi kobalt porfirin adsorplanmış camsı karbon elektrotta ve karbon mikroelektrotta O_2 ile doyun farklı pH' lardaki sulu çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Modifiye elektrotlarda oksijenin indirgenme potansiyeli (E_p) pH' a bağlılık göstermiştir. O_2 ' in elektrokimyasal indirgenmesi; Co-1 ya da Co₂-2 modifiye elektrotlarda H_2O_2 ' e $2e^-$ lu iken, dimerik Co₂-3 ya da Co₂-4 ile kaplanmış elektrotlarda ise $\text{H}_2\text{O}'$ a $4e^-$ la gerçekleşir. Dimerik Co₂-3 ve Co₂-4 katalizörlerinin $4e^-$ lu indirgenmesinin sebebi geometrisi ve dimerlerdeki iki porfirin çekirdeğindeki kobalt-kobalt merkezlerinin uzaklığının önemidir. Oksijenin kobalt porfirin ile elektrokatalitik indirgenme yolu pH' dan bağımsızdır fakat oksijenin indirgenme potansiyeli (E_p) pH' a bağlıdır. Oksijenin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu tersinmez ve difüzyon kontrollüdür (Choi ve ark., 1997).

Tse ve arkadaşları monomer ve polimer yapıdaki tetra-aminofitalosiyantakobalt (II) (Co(II)TAPc) ile modifiye edilmiş grafit ve camsı karbon elektrotta oksijenin elektrokatalitik indirgenmesini incelemişlerdir. Geniş bir pH aralığında polimer yapı etkili ve kararlı bir katalizör iken monomerin karasız olduğunu belirlemişlerdir. Buna ek olarak monomer yapıdaki Co(II)TAPc kaplı modifiye elektrotta oksijenin hidrojenperoksite iki elektronlu indirgenmesi gerçekleşirken, polimer yapıdaki Co(II)TAPc kaplı modifiye elektrotta oksijenin suya dört elektronlu indirgenmesi gerçekleşmektedir (Tse ve ark., 1997).

Kompozit film elektrotlar; geniş yüzey alanı, yüksek katalitik verim, yüksek duyarlılık ve kararlılık gibi özellikleriyle camsı karbon elektrot üzerine poli(o-fenilindiamin) film kaplandıktan sonra platin partiküllerinin biriktirilmesi ile hazırlanmıştır. Kompozit membran modifiye elektrotlar camsı karbon elektrot kullanılarak platin parçacıklarının poli(o-fenilindiamin) filmde kimyasal biriktirilmesi ile hazırlanmıştır. Modifiye elektrotlar oksijenin hidrojenperoksite indirgenmesinde yüksek katalitik aktivite göstermektedir. İndirgenme işlemi $4e^-$ lu gerçekleşmektedir. Elektrotların pH' a bağlılığı ve kararlılığı çalışılmıştır. pH

3 ile 7 arasında pH' larda pik potansiyeli artan pH' la daha pozitif potansiyellere kaymaktadır, pH 7 ile 8 arasında keskin bir kayma, pH 8' in üstünde ise potansiyelde önemli bir kayma tespit edilmemiştir (Li ve ark., 1998).

Hu tarafından montmorillonite (SWy-2)-metil viyolojen (MV) ile modifiye edilmiş karbon elektrot geliştirilmiştir. SWy-2 ve MV' in moleküller arası kompleksi oksijenin indirgenmesi üzerine elektrokatalitik etkiye sahiptir. Oyama MV kaplı modifiye elektrotlarda oksijenin hidrojenperoksit'e iki elektronla indirgenmesini açıklamıştır. Kil kompleksi ve bazı araçların hidrojenperoksitin suya indirgenmesi için etkili bir katalizör olduğu bilinmektedir. Bu elektrokimyasal aktivite kil içindeki demir katyonlarından kaynaklanmaktadır. Oksijenin indirgenmesi pH 4,4 ve pH 12 arasındaki tampon çözeltilerde, farklı miktarlarda SWy-2 ve MV ile modifiye edilmiş karbon elektrotlarda çalışılmıştır. Bu modifiye elektrot enzim reaksiyonlarında harcanan oksijeninin elektrokimyasal tespiti için basit ve hızlı bir analitik metod olarak önerilmiştir (Hu ve ark., 1999).

Son zamanlarda sentezlenen antrakınon ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotların hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyonu araştırılmıştır. Modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışı ve kararlılığı incelenmiş, asidik çözeltilerde dönüşümlü voltametri yöntemi ile çalışılmıştır. Optimum çalışma pH' ı olarak pH 4,5 seçilmiştir. Modifiye elektrotlarda oksijenin hidrojen peroksit'e indirgenme reaksiyonu dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve dönen disk elektrot voltametri yöntemleri ile incelenmiştir. Modifiye elektrodun yüzeyinde indirgenen oksijen için heterojen hız sabitleri Koutecky-Levich grafiği kullanılarak tespit edilmiştir. Bundan başka, oksijenle doymuş tampon çözeltilerde O₂' in difüzyon katsayısı değerlendirilmiştir (Salimi ve ark., 1999).

Elektrot yüzeyinin elektron transfer materyalleri ile modifiye edilmesi oksijenin indirgenmesi için elektrokatalitik aktiviteye sahip elektrotların hazırlanmasında genel bir yaklaşımdır. Çalışma elektrodu olarak kaliksren ve metil viyolejen temelli kimyasal olarak modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanılmıştır. Oksijenin hidrojen peroksit'e 2 elektronlu indirgenmesine ait -0.60 V da pik gözlenmiştir (Hu ve ark., 2000).

Poli(nile blue) modifiye camısı karbon elektroda dayanan yeni bir oksijen sensörü tanımlanmıştır. Modifiye elektrotlar nile blue çözeltisinde -0,6 V ve +1,0 V arasında tarama yapılarak hazırlanmıştır. Poli(nile blue)' nun elektrokimyasal davranışı 2-elektron ve 2-proton yüzey kontrollü yarı tersinir prosesle gösterilmektedir ve yük transfer katsayısı 0,17, elektron transfer hız sabiti $0,37 \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Modifiye elektrotlar O_2 ' in indirgenmesi için pH 4,8-5,5 arasında mükemmel bir elektrokatalitik aktivite göstermektedir. Çözeltideki oksijen konsantrasyonu ile katalitik pik akımı doğrusal olarak değişmektedir. $1,3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ile $2,6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ arasındaki oksijen konsantrasyonunda doğrusaldır. Yüksek O_2 konsantrasyonunda O_2 ' in indirgenmesine modifiye elektrotların voltametrik cevapları Michaelis-Menten davranışı göstermektedir. Sensör için K_m değeri 0,028 mmol/ L bulunmuştur (Ju ve ark., 2001).

Birçok enzimatik reaksiyonun reaksiyon ürünlerinden biri olan H_2O_2 ' in tespiti son zamanlarda ilgi çeken bir konu olmuştur. Kolesterol, glukoz ve trigliserid tayini üretilen hidrojen peroksit miktarı ile tespit edilmektedir. Sentetik monoklik ve tetragonal vanadyum biriktirilmiş zirkonyum (VZrO_2) camısı karbon elektrotlarda nötral sulu ortamda oksijen ve hidrojen peroksitin tespitinin yapılabildiği incelenmiştir (Domenech ve ark., 2002).

El-Deab ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada altın nanopartikülleri ile modifiye edilmiş altın elektrotta 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde oksijenin elektrokatalitik indirgenme reaksiyonunu incelemiştir. Modifiye edilmemiş altın elektrotta O_2 ' in indirgenmesi için -200 mV da tek indirgenme piki gözlenirken altın biriktirilmiş elektrotta +50 mV ve -250 mV da iki adet indirgenme piki gözlemlenmiştir bunlardan ilkinin O_2 ' in H_2O_2 ' e iki elektronlu indirgenmesine, ikincisinin ise H_2O_2 ' in H_2O ' a iki elektronlu indirgenmesine ait olduğunu göstermişlerdir. Kaplanmamış altın elektrotta indirgenme 3-elektron aktarımı gerçekleşmektedir. Altın parçacık büyüklüğünün mikron büyüklüğüne çıkmasıyla modifiye elektrodun katalitik aktivitesinde düşüş görülmüştür. Altın film kalınlığının ise oksijenin indirgenme reaksiyonuna etkisi olmadığı bulunmuştur (El-Deab ve ark., 2002).

Ramirez ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada camısı karbon elektrot üzerine biriktirilmiş monomerik (FePcTA) ve polimerik (poli-FePcTA) demir tetraaminofitalosiyenin, camısı karbon elektrot üzerinde biriktirilerek, O_2 ' in

indirgenmesine elektrokatalitik aktivitesi araştırılmıştır. Elektropolimerizasyonla hazırlanmış ligand (poli- H_2PcTA)' in aktivitesi de incelenmiştir. Bu polimerin aktivitesinin monomerik ve polimerik $FePcTA$ ' nın aktivitesinden çok daha düşük olduğu bulunmuştur. Elektropolimerizasyon ile elde edilmiş $FePcTA$ oksijenin indirgenmesi için monomerik türe göre daha aktif ve kararlıdır. Diğer demir-fitalosiyanın aksine poli- $FePcTA$ ' in yalnızca oksijenin hidrojen peroksite 2-elektronlu indirgenmesini katalizlediği bulunmuştur. Hem monomerik hem de polimerik demir türlerinin O_2 ' le katılma reaksiyonları verdiği ve bu durumun kademeli deaktivasyona neden olduğu belirtilmiştir. Ancak elektrolit olarak $NaClO_4$ kullanıldığında pH 5,85' de polimerin O_2 ' in indirgenmesi için aktivite kaybı göstermediği bulunmuştur. Oksijenin indirgenmesine ait katodik pik daha düşük potansiyelerde başladığı için poli- $FePcTA$ ile modifiye edilmiş elektrot, monomer $FePcTA$ ile modifiye edilmiş elektroda göre daha iyi bir katalizördür. Her iki elektrot da belirli bir potansiyel taramasından sonra aktivitesini kaybetmektedir. $NaClO_4$ ortamında polimerik kompleks de O_2 ' in indirgenmesine ait iki adet katodik pik gözlenmektedir. Bunlardan daha negatif potansiyeldeki pik belirli bir süre potansiyel taramasından sonra ortamda oksijen olmasına rağmen azalmakta yani aktivitesini kaybetmektedir. Bu davranış; polimerin iç katmanlarında perkloratın tutulması ile metal merkezlerinin bir kısmının etrafının modifiye edilmesi olarak açıklanabilir. Perklorat ile etkileşen demirler katılma bileşiği vermezler ve böylelikle aktivitesini kaybetmeden oksijeni indirgerler. Polimerik bileşik çalışılan tüm pH' larda H_2O_2 ' i indirgemektedir. Bu polimer film elektrot için pH 13 de bir mekanizma önerilmiştir (Ramirez ve ark., 2002).

Potansiyel uygulanarak gümüş monotabaka halinde altın elektrot yüzeyinde biriktirilerek oksijenin OH^- e indirgenmesi incelenmiştir. Bu modifiye elektrot monotabaka halinde biriktirilen gümüş adacığının boyutuna göre farklı özellik göstermektedir. Oksijenle doymuş hale getirilmiş KOH çözeltisinde doğrusal tarama voltamogramlarının kaydedilmesi ile -0,37 V ve -1,10 V da iki indirgenme piki gözlenmiştir. Bunlardan ilki O_2 ' in HO_2^- e indirgenmesine, ikincisi ise HO_2^- in OH^- e indirgenmesine ait olduğu bulunmuştur. Elektrot yüzeyinde monotabaka halinde biriktirilen gümüş adacıklarındaki atom sayısının değişmesi ile O_2 ' in indirgenme reaksiyonu değişmektedir. Hazırlanan bu elektrodun O_2 ' in 4-elektronlu

H₂O' a indirgenmesinde aktivite göstermesi için tek katmanlı adacıkta 4000-Ag atomunun bulunması gerektiği bulunmuştur. Bu adacıktaki gümüş atomu sayısı 750-Ag atomundan daha az olduğu durumda O₂' in 2-elektronlu indirgenmesi gerçekleşmektedir. Elde edilen bu sonuçlar altın elektrot yüzeyinde monotabaka halinde biriktirilen gümüş adacıkları boyutunun aktivite ile yakından ilgi gösterdiğini bulmuşlardır (Kongkanand ve ark., 2003).

Oksijenin indirgenmesi demir(III)oktaetil porfirin klorür adsorplanmış camısı karbon elektrotta incelenmiştir. Porfirin tersinmez ve kuvvetli bir şekilde camısı karbon elektrot yüzeyine adsorplanmıştır. Modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışı ve kararlılığı dönüşümlü voltametri, krooamperometri ve dönen disk elektrot metodları ile incelenmiştir. Modifiye elektrot O₂' in indirgenmesi için elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Buna ek olarak, demir(III)oktaetil porfirin klorür H₂O₂' in indirgenmesinde kuvvetli katalitik aktivite göstermektedir. Yüksek gerilim tarama hızlarında adsorplanmış FeOEP-Cl kompleksi ve oksijen arasındaki reaksiyonda kinetik kısıtlama vardır. Dönen disk elektrot voltamogramları katalitik prosesin, yüzeyde biriken demir(III)-porfirin ve O₂ arasındaki elektron transfer hızı ile kontrol edildiğini göstermektedir (Khorasani-Motlagh ve ark., 2004).

Anrakinonla modifiye edilmiş GC (camısı karbon) elektrotlarda oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi RDDE (dönen disk-halka elektrot) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Yüzeyin yükseltgenmesi oksijenin hidrojen peroksidede indirgenmesi için GC' nin elektrokatalitik aktivitesini arttırdığı bulunmuştur. Bununla birlikte bu elektrotlar HO₂' nin yaklaşık -0,9 V' dan daha negatif potansiyellerinde ileri yönde indirgenmesini sağladığı ve GC elektrot antrakinonla kaplandığında oksijenin indirgenme davranışı oldukça değiştiği bulunmuştur (Vaik ve ark., 2004)

Karbon siyahına (Pt/CB) Pt elektrokatalizörlerinin birikme miktarının oksijenin indirgenme reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. GC üzerine biriktirilen Pt/CB'nin miktarının ve dağılımının optimizasyonu sonucunda O₂ ile doygun 0,1 M HClO₄ elektrolit çözeltisinde oksijenin indirgenme reaksiyonu için platin biriktirme miktarının etkisi %19,2' den %63,2' ye kadar değişmediği bulunmuştur (Higuchi ve ark., 2005).

Oksijenin indirgenme reaksiyonu için karbon destekli platin katalizör filminin kalınlığının etkisi sülfirik asit çözeltisinde dönen disk elektrot tekniği ile çalışılmıştır. Pt kullanımı elektrot aktivitesi ve oksijenin indirgenme reaksiyonunun kinetiğindeki değişiklikler farklı katalizör film kalınlıkları için incelenmiştir (Jiang ve Yi, 2005).

Oksijen indirgenmesi için katkı maddesi olarak sistein varlığında Au nano parçacıklarının camsı karbon elektrotları (nano Au/GC) üzerine biriktirilmesine dayalı yeni bir elektrokatalizör hazırlanmıştır. Kararlı hal hidrodinamik voltametrik çalışmalar ile oksijenin indirgenme reaksiyonu incelenmiştir. Hazırlanan nano Au/GC elektrodun farklı şartlarda hazırlanan elektrotlarla karşılaştırıldığında -0.5 V' a kadar artan bir disk akımı verdiği bulunmuştur (El-Deab ve ark., 2005).

Yüksek sıcaklıklarda ısı ile muamele edilmiş katalizörlerin yüzeyinde adsorbe edilen demir fenantrolin kompleksleri kullanılarak modifiye edilen Ru/C (ticari ya da elde yapılmış) katalizörleri ile oksijen indirgenmesi için katalizörler hazırlanmıştır. Bu yeni tip katalizörün modifiye edilmemiş Ru/C katalizöründen 3-5 kat daha fazla oksijen indirgenme aktivitesi gösterdiği bulunmuştur (Bron ve ark., 2005).

6 mol/L KOH çözeltisinde katalizör olarak mangan oksitli teflon kaplı karbon elektrotlarda oksijen indirgenmesi AC (impedans spektroskopisi) kullanılarak ve diğer tekniklerle birleştirilerek incelenmiştir (Zhou ve ark., 2006).

PtRh nanoparçacıklarından oluşan alaşım direkt metanol yakıt hücrelerinde metanol geçişinin kararlılığını ve oksijen indirgenmesinde elektrokatalitik aktiviteyi arttırmak için sentezlenmiştir. Diğer Pt temelli katalizörlerle, sentezlenen PtRh katalizörü karşılaştırıldığında metanol geçişi sırasında oluşan CO zehirlenmesinin engellenmesinde ve O₂' nin indirgenmesinde optimum bir katalizör olarak davrandığı elektrokimyasal sonuçlar sonucunda bulunmuştur. PtRh (2:1) katalizörü DMFC (direkt metanol yakıt hücresi) ünite testinde Pt' den daha iyi performans kararlılığı gösterdiği gibi aynı zamanda daha yüksek güç yoğunluğu göstermiştir (Park ve ark., 2006).

O₂ ile doygun 0,5 M KOH çözeltisinde Moleküler oksijenin elektrokatalitik indirgenmesi üzerine iki farklı karbon substratları GC (camsı karbon) ve pirolük grafit üzerine Au nano parçacıklar biriktirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılmıştır. Au parçacıkları

biriktirilmiş elektrotların elektrokatalitik aktivitesi substratın yapısı kadar biriktirilme şartlarına da bağlı olduğu belirlenmiştir (El-Deab ve ark.,2006).

Asit elektrolitlerde oksijenin indirgenmesi karbon destekli rutenyum temelli katalizörlerle (Ru/C) incelenmiştir. Selenik asit ile muamele edilen Ru/C katalizörlerinin katalitik aktivite üzerine yararlı etkide olduğu bulunmuş fakat tafel eğimi ve hidrojen peroksit oluşumu gibi kinetik özellikler üzerine etkisi olmadığı bulunmuştur. RuSex/C katalizörlerinin aktivitesini arttırmak için çeşitli deneysel parametreler üzerinde çalışılmıştır (Schulenburg ve ark., 2006).

O_2 ' nin elektrokimyasal indirgenmesi kaplanmamış (GC) camı karbon elektrotta ve polivinilferrosen (PVF) kaplı GC elektrotta, 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisi ve farklı pH' larda fosfat tampon çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Çalışmalarda dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri kullanılmıştır. 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde ve pH' ın 6' dan büyük olduğu fosfat tampon çözeltilerinde PVF kaplı GC elektrotta SCE' ye karşı -0,55 V ve -0,8 V' da oksijenin indirgenmesine ait iki pik, GC elektrotta SCE' ye karşı -0,83 V' da oksijenin indirgenmesine ait tek pik gözlemlenmiştir. PVF kaplı GC elektrotta gözlenen iki pikin O_2 ' nin 2 adımda 4- elektronlu olarak indirgenmesine ait olduğu tespit edilmiştir. Birinci pikin O_2 ' nin H_2O_2 ' ye iki elektronlu indirgenmesine, ikinci pikin ise H_2O_2 ' nin H_2O ' ya 2 elektronlu olarak indirgenmesine ait olduğu bulunmuştur (Gökdoğan ve ark., 2006).

Yeni bir soy metal olmayan chalcogenide W-Co-Se temelli olan katalizör asidik ortamda sentezlenmiştir. Bu katalizörün 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde NHE' ye karşı 0,05-0,08 V potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak kararlı olduğu bulunmuştur (Lee ve ark., 2007).

Kobalt-palladyum (CoPdx) bimetalik elektrokatalizörlerin farklı bileşimleri hazırlanmıştır. Fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Çok kristalli elektrokatalizörlerin nominal karışımları energy dispersive X-ray (EDX) analizleri yapılmış ve parametreleri X-ray diffraction (XRD) yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Oksijenin indirgenme reaksiyonu, CoPdx elektrotlarda O_2 ile doymuş 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları kullanılarak incelenmiştir (Mustain ve Prakash, 2007).

Katı polimer eletrolit yakıt hücresinde oksijenin indirgenmesinde kullanılmak üzere Sr_3NiPtO_6 ve Sr_3CuPtO_6 düşük platin içeren katalizörleri kullanılmıştır.

Oksijenin indirgenmesinde Sr_3NiPtO_6 ve Sr_3CuPtO_6 benzer aktivite gösterirken bu aktivitenin Sr_3NiPtO_6 için daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu oksitlerin oksijen indirgenme aktiviteleri ticari bir Pt/C katalizörden yaklaşık on kat daha fazla olduğu bulunmuştur (Kjellin ve ark., 2007).

Farklı Pd/Co atomik oranlarında hazırlanan karbon destekli Pd-Co bimetalik nano parçacıklı elektrokatalizörleri hazırlanmıştır. Oksijenin indirgenme reaksiyonu için katalizörlerin elektrokatalitik aktiviteleri dönen disk ve disk-halka elektrot teknikleri ile incelenmiştir. Hazırlanan Pd-Co bimetalik parçacıklar tek faz yüzey kübik merkezli yapıdaki ortalama parçacık büyüklüğünün Co içeriği arttıkça azaldığı bulunmuştur (Wang ve ark., 2007).

Karbon destekli demir tetrafenil porpirin ve platin (FeTTP-Pt/c) kokatalizörler $300\text{ }^\circ\text{C}$ ile $900\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda ısı uygulamasıyla Pt/C üzerinde FeTTP tutuklanarak hazırlanmıştır. Kokatalizörlerin elektrokatalitik özellikleri ve ısı uygulama sıcaklığı detaylı olarak çalışılmıştır. Isıl işlem uygulanmış bu kokatalizörlerin oksijen indirgenme reaksiyonu için yüksek katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur (Li ve Hsing, 2007).

Kontrollü mikro yapıdaki karbon nanofiber (NF) ya da aktif karbon destekli tutuklanan palladyum elektrokatalizörlerin oksijen indirgenme reaksiyon özellikleri üzerine micrayapılı karbon meteryallerin etkileri araştırılmıştır. Dönüşümlü voltametrik çalışmalardan Pd/p-CNF ve Pd/f-CNF' nin Pd/AC' den daha fazla aktif olduğu bulunmuştur (Zheng ve ark., 2007)

Oksijen indirgenme reaksiyonu için karbon meteryallerin yeni bir elektrokatalizörü olan Pt/C katalizörü bulunmuştur. İki çeşit elektroaktif bölgenin olduğu ve bu bölgenin karbon meteryallerini tutuklama üzerine kurulduğu bulunmuştur. Pt' de bu bölge peroksidin indirgenmesini etkin olarak katalizlemiş ve böylelikle oksijenin sürekli olarak peroksite indirgenmesi sağlanmıştır (Xu ve ark., 2007).

RDE (dönen disk elektrot) tekniği kullanılarak kinon ile modifiye edilmiş camısı karbon (GC) elektrotta çözelti pH'sının oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi üzerine etkisi çalışılmıştır. Antrakınon (AQ) ve fenantrakınon' un (PQ) diazonyum türevlerinin elektrokimyasal indirgenmesi ile GC' nin yüzeyi AQ ve PQ ile kaplanmış ve oksijenin indirgenmesi farklı pH (7-14) ' larda incelenmiş, yüzeye

bağlanan kinonların redox potansiyelleri dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. GC/AQ ve GC/PQ elektrotlarda oksijen in indirgenme reaksiyonunun kinetik parametreleri hesaplanmıştır (Jurmann ve ark., 2007).

Altın ya yer değiştirme reaksiyonu ya da potansiyodinamik polimerizasyonla titanyum yüzeyinde biriktirilmiştir. Her iki işlem sonucunda da titanyum yüzeyinde Au/TiO₂ tabakası oluşmasıyla sonuçlanmıştır. Dönen disk tekniği kullanılarak bu kompozit tabakaların elektrokimyasal davranışı hem oksijensiz hem de oksijenle doymamış 0,1 M NaOH çözeltisinde incelenmiştir (Jasin ve ark., 2007).

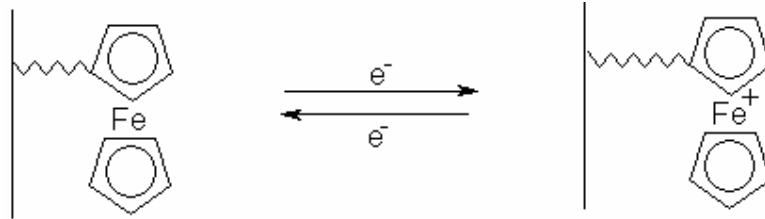
Poli(o-fenilendiamin) ile modifiye edilen platin elektrotta oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir. 100 nm çapındaki platin parçacıkları polimer matrixi üzerinde biriktirilmiştir. Platin biriktirilmesi 3,9-175 [mu] g/cm² arasında değiştirilmiştir. Platin biriktirilmiş elektrodun etkisini görebilmek için deneyler temiz platin elektrotta ve platin parçacıkları biriktirilmiş platin elektrotlarda yapılmıştır. Filmler AFM ile karakterize edilmiştir. Dönen disk elektrotta yapılan deneyler sonucunda oksijenin tek adımda- 4 elektronlu indirgendiği bulunmuştur (Gajendran ve ark., 2007).

DMFC (direkt metanol yakıt hücresi) için metanol-dirençli oksijen indirgenme katalizörü kobalt fitalosiyanın/platin' in elektrokimyasal davranışı araştırılmıştır. Platin kimyasal olarak karbon destekli kobalt fitalosiyanın (CoPc) üzerinde biriktirilmiştir. Daha sonra 300 °C, 365 °C ve 980 °C' de yüksek saflıktaki azotta ısı muamelesine tabi tutulmuştur. TGA, XRD, EDAX, XPS ve elektrokimyasal teknikler bu katalizörlerin termal kararlılığı, kristal yapı, fiziksel karakterizasyon ve kimyasal davranışlarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Bu katalizörlerin 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde oksijen reaksiyonu için benzer elektrokatalitik aktivite gösterdikleri bulunmuştur (Lu ve Reddy, 2007).

2.2. Polivinilferrosen Modifiye Elektrotlar

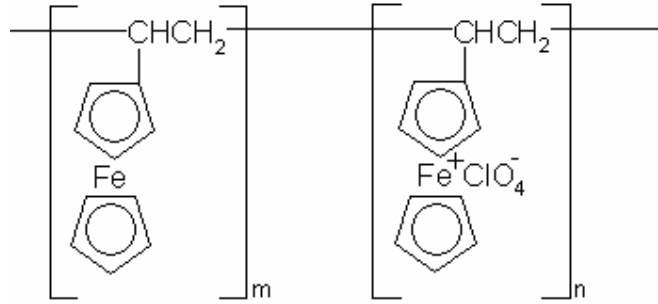
Ferrosen tersinir bir elektron aktarımıyla, kolaylıkla ferrosenyum katyonuna yükseltgenebilen fonksiyonel bir moleküldür. Vinilferrosenin, ferrosen içeren doymamış bileşiklerden radikal homo ve kopolimerizasyonu, polimerleştiği bulunmuştur (Aso ve ark., 1969).

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



Şekil 2.1. Ferrosen polimerinin yükseltgenme- indirgenme tepkimesi (Umana, 1980)

Elektrokimyasal olarak katılanmış PVF filmleri, metilen klorürde çözülmüş PVF' nin sabit gerilimdeki anodik elektrolizi ile hazırlanmıştır. Elektrot yüzeyine biriktirilen polimerin ClO_4^- karşıt anyonu ile ferrosen ve ferrosenyum gruplarını içeren kısmen yükseltgenmiş bir yapıda olduğu ileri sürülmüştür (Shirota ve ark., 1984).



Şekil 2.2. Elektrokimyasal olarak katkılanmış PVF (Shirota ve ark., 1984)

Elektrokimyasal olarak biriktirilmiş PVF' in dağılmış yansıma (electronic diffuse reflection) spektrumunda, 460 ve 635 nm'de ferrosen ve ferrosenyuma ait absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Bu polimerin oda sıcaklığındaki yaklaşık iletkenliği $1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Bu iletkenliğin katkılama derecesine bağlı olduğu %60 katkılama derecesiyle en büyük iletkenlik değerinin elde edildiği belirtilmiştir.

Pt elektrot üzerine anodik elektrolizle biriktirilmiş PVF filmlerinin kararlı, hızlı ve tersinir redoks davranışları gösterdiği Bard grubu tarafından belirlenmiştir. Ferrosen ve ferrosenyum içeren kısmen yükseltgenmiş polimer filmi sabit ve tekrarlanabilir gerilim göstermişlerdir. Bu elektrotların referans elektrot olarak kullanılabilirliği denenmiştir. 0.1 M TBAP içeren asetonitrilde 3.1 mm tiyoantrasenin bu referans elektroda karşı Pt elektrottaki yükseltgenmesi amacıyla 21 saat sürekli gerilim taraması yapılmıştır. Bu süre içinde $\pm 2 \text{ mV}$ ortalama bir sapma ile sabit pik gerilimi ölçülmüştür. Ancak benzonitril, metanol, dimetilformamid ve suyun çözücü olarak kullanıldığı deneylerde elektrodun daha az kararlı olduğu gözlenmiştir (Peerce ve Bard., 1980).

Daldırma kurutma yöntemiyle kaplanmış PVF film elektrotların dönüşümlü voltametrik ve kromoamperometrik davranışlarına destek elektrolitin türünün ve derişiminin etkisi incelenmiştir. Kullanılan destek elektrolitin türü ve derişimi ile pik gerilim ve akımlarının değiştiği gözlenmiştir. Bunun nedeni yüzeydeki filmin yükseltgenmesi sonucu elektrolit anyonların yapıya girerek tuz oluşturması ile açıklanmıştır. Elektrolit derişiminin artmasıyla yükseltgenmiş filmin daha da yoğun bir yapı oluşturduğu ve difüzyonun güçleştiği belirtilmiştir. Doldurulabilen pillerde elektrot malzemesi olarak poliasetilen ve poli-p-fenilen gibi iletken π -konjuge polimerlerin kullanımı araştırılmaktadır. Bu iletken polimerlerin dikkat çekici

özelliklerinden biri film oluşturabilmeleridir. Bu polimerlerin iletkenlikleri yüksek olmakla birlikte bazı dezavantajları vardır. Kulomb verimlerinin, katkılama düzeylerinin, boşalma hızlarının ve yük tutma yeteneklerinin düşük olduğu belirtilmiştir. Pellet tipi PVF elektrotlar ile sulu ve susuz ortamda kaydedilen yükselme boşalma eğrilerinde uygun gerilim düzlüğü ve yüksek kulomb verimi gözlenmiştir. PVF' e grafit tozunun karıştırılmasıyla boşalma hızının arttığı bulunmuştur. Doldurulabilen pillerde elektroaktif madde olarak PVF kullanılmasının umut verici olduğu belirtilmiştir (Iwakura ve ark., 1987).

Gülce ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada elektroyükseltgenme ile hazırlanan $PVF^+ClO_4^-$ polimerinin çözeltideki anyonlara karşı oldukça duyarlı olduğu ve anyonların iyon değişimi yoluyla yapısında biriktirebildiği belirlenmiştir. Polimerin bu davranışı dönüşümlü voltametri, IR ve UV spektroskopisi ve DSC yöntemleri ile incelenerek açıklanmıştır. $PVF^+ClO_4^-$ filminin bu özelliğinden yararlanarak iyodür, tiyosiyanat ve siyanür anyonları iyon değişimi yoluyla polimer yapıda biriktirilmiştir. Bu şekilde ön deriştirme yapılarak diferansiyel puls anodik sıyırma yöntemi ile yükseltgenme akımları ölçülerek 10^{-10} M kadar seyreltik anyon çözeltilerinin analizi yapılabilmektedir (Gülce ve ark., 1995-c). Aynı çalışma grubu $PVF^+ClO_4^-$ modifiye elektrodunun TBAP içeren asetonitrildeki elektrokimyasal davranışlarını incelemiştir. Bu çalışmada antresen ile çeşitli mono ve disubstitue antresenlerin elektroindirgenme elektroyükseltgenmelerinde katalitik etki gösterdiği bulunmuştur (Gülce ve ark., 1994-a/b).

$PVF^+ClO_4^-$ modifiye elektroduna glukoz oksidaz enziminin tutuklanmasıyla ilgili yapılan bir çalışma, polivinilferrosenyum perklorat ($PVF^+ClO_4^-$) yapısındaki ferrosenyum/ferrosen merkezinden dolayı modifiye edilmiş bu yüzeyin elektroaktif olduğu ifade edilmiştir. Aynı zamanda yapısındaki bu redoks merkezinin H_2O_2 nin yükseltgenmesinde aracı olarak etki ettiği belirtilmiştir. Çözücü tipinin elektrolit yapısının ve derişiminin elektron transfer hızına etki ettiği vurgulanmıştır. $PVF^+ClO_4^-$ filminin oksijenli ortamda glukoz tayininde hassas, hızlı, kararlı ve maliyeti düşük glukoz sensörü oluşturmada etkili olduğu ve askorbik asit gibi engelleyicilerden etkilenmediği belirtilmiştir. Akım cevabının enzim elektroduna uygulanan sabit potansiyelde 30 mM glukoz derişimine kadar lineerlik gösterdiği bulunmuştur. Amperometrik cevabın polimerik filmin kalınlığına bağlı olarak

lineerlik gösterdiği, belli bir kalınlığa ulaştığında doygunluk değerinin gözlemlendiği ifade edilmiştir. Elektrodun duyarlılığının literatürde belirtilenlerden çok daha fazla olduğu belirtilmiştir (Gülce ve ark., 1995).

Kimyasal olarak modifiye edilmiş camı karbon elektrotlarla anodik sıyırma voltametri yöntemi ile klorür iyonu içeren çözeltilerde altın tayini yapılmıştır. Camı karbon elektrot polivinilferrosen içeren metilen klorür çözeltisine daldırılmış ve sonra çözücünün buharlaşması ile yüzeyin polimerle kaplanması sağlanmıştır. Altının tetra halo kompleksleri olan, tetrakloroaurat(III) ve tetrabromoaurat(III) iyonlarının; polimer kaplanmış elektrodun altın(III) iyonu içeren bu çözeltilerde bekletilmesi sırasında metalik altına indirildiği bulunmuştur. Bu reaksiyondan, metalik altının anodik sıyırmadan önce katodik elektolize gerek duyulmadan önderiştirilmesinin yapılabileceği bulunmuştur. Önderiştirme süresi, film kalınlığı ve girişim yapabilecek Cu(II) iyonları bulunma etkileri araştırılmıştır (Kavanoz ve ark., 2004).

3. METERYAL METOT

3.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler

3.1.1. Kronoamperometri

Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücreden ibarettir. Elektroda sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak elektrodun daldırıldığı çözeltilerde bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Amperometrinin esası oluşan bu akımın ölçülmesine dayanır.

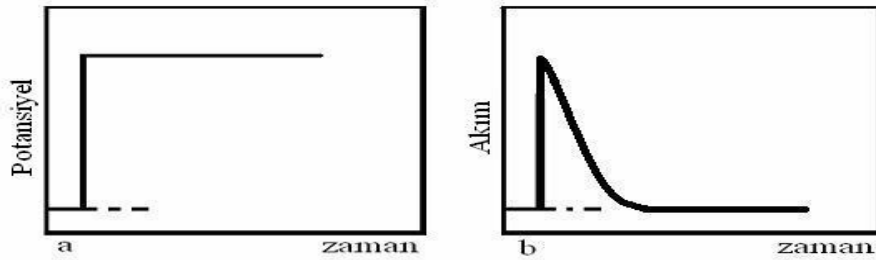
Elektrot yüzeyinde;



şeklinde bir elektrokimyasal olay gerçekleştiği düşünülürse, elektroda uygulanan potansiyel, bu olayın toplam hızını etkiler. Redoks potansiyelinden (E^0) daha pozitif potansiyellerde, “O” türünün “R” türüne dönüşmesi söz konusu değilken, bu potansiyelden daha negatif potansiyellerde elektrokimyasal olay, difüzyon kontrollüdür (yani, “O” molekülleri, elektrot yüzeyine ulaşır ulaşmaz elektroliz olur). Başlangıçta çözeltilerde sadece “O” türü bulunmaktadır. Potansiyel basamağı uygulandıktan sonra, elektrot yüzeyindeki “O” türü derişimi sifıra kadar azalır ve bu esnada elektrot ile çözeltili ara yüzeyinde bir derişim farklanması meydana gelir. Çözeltildeki “O” türleri elektrot yüzeyine difüze olup, “R” türüne dönüşürken, difüzyon tabakası çözeltili tarafına doğru genişler. Bu esnada oluşan akımın, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmesi tekniği “kronoamperometri” olarak adlandırılır. Kronoamperometri deneylerinde çalışma elektroduna uygulanan etki, sabit bir gerilim basamağı uyarmasıdır (Şekil 3.1.a). Başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitifdir, t=0 anında çalışma elektrodunun gerilimi elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sifıra götüreceğ ölçüde negatif olan bir E_{son} değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağılı olarak değışen bir akımdır (Şekil 3.1.b). Oluşan akımın zamanla değışimi Cottrell eşitliğı ile verilmiştir.

$$I = \frac{nFAD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3.2)$$

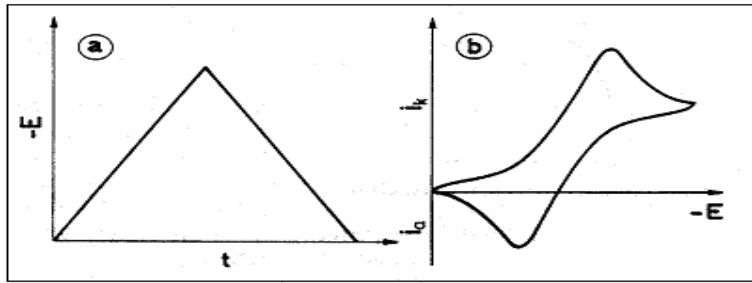
Cottrell eşitliğinden de görüldüğü gibi akım, geçen sürenin karekökü ile ters orantılıdır.



Şekil 3.1. a)Kronoamperometrik uyarı b)Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner, 1980)

3.1.2. Dönüşümlü voltametri

Elektroaktif maddeyi içeren durgun bir çözeltide bir mikroelevtroda zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim programı uygulandığında akım gerilim eğrisinin bir pik şeklinde çıktığı görülmüştür. Bu uygulamada gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçim de terse çevrilir. İleri tarama esnasında oluşan ürün, ters taramada tekrar reaktifte dönüştürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. İleri ve geri yöndeki yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi (tek döngülü voltametri), birçok kez de uygulanabilir (çok döngülü voltametri). Şekil 3.2' de dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan gerilim programı ile elde edilen tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir.

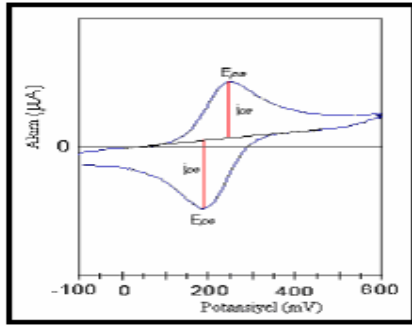


Şekil 3.2. (a)Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan gerilim programı (b)Elde edilen akım-gerilim eğrisi

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

Elektrot – çözelti ara yüzeyinde meydana gelen heterojen reaksiyonunun; tersinir indirgenme reaksiyonu olduğu ve elektrot reaksiyonu başlamadan önce, çözelti ortamında sadece indirgenebilir “O” türünün bulunduğu kabul edilsin. Elektrokimyasal olayın öncesinde ve sonrasında, bu olaya eşlik eden herhangi bir kimyasal reaksiyonun da oluşmadığı düşünüldüğünde, tarama hızının çok yavaş olması durumunda, akım – potansiyel grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Tarama hızı arttıkça, akım – potansiyel grafiği bir pik haline gelir ve bu pik yüksekliği tarama hızı ile doğrusal olarak artar. Uygulanan potansiyel, çözeltideki “O” türünü indirgemeye yetecek büyüklüğe eriştiğinde, henüz, elektrot yüzeyindeki analit derişimi ile çözeltideki analit derişimi birbirine eşittir. Elektrot yüzeyinde “O” türü indirgenmeye başladığı andan itibaren, elektrot yüzeyi ile ana çözeltideki “O” derişimi arasında bir fark oluşacaktır. Bu derişim farklılığına bağlı olarak, elektrot yüzeyi ile bulk çözelti arasında meydana gelen derişim farklanmasının bir sonucu olarak, elektroaktif tür elektrot yüzeyine doğru difüzlenecek ve bir akım oluşacaktır. Potansiyel negatife doğru kaydııkça, elektrot yüzeyindeki “O” türünün derişimi, çözeltideki “O” türü derişimine göre daha az olacaktır. Uygulanan negatif potansiyelin bir sonucu olarak, belli bir süre sonunda, “O” türünün elektrot yüzeyindeki derişimi sıfır olacaktır. Hızlı taramada, herhangi bir potansiyelde, elektrot yüzeyindeki derişim farklanması,

kararlı haldeki derişim farklanmasına göre daha büyük ve bunun sonucu olarak da, akım daha fazla olacaktır. Elektrot yüzeyindeki “O” türü derişimi sıfır olduğunda, derişim farklanmasının azalmasıyla birlikte akım da azalacaktır. Bu etkilerin bir sonucu olarak, akım – potansiyel grafiğı pik haline dönüşecek ve pik yüksekliğı (pik akımı) de tarama hızındaki artmaya bağılı olarak artacaktır. Potansiyel tarama yönü ters çevrildiğinde ve hızlı bir tarama yapıldığında, elektrot yüzeyinde yeteri kadar indirgenmiş “R” türü bulunacağından, daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu yükseltgenmeye bağılı olarak, ters taramada da akım oluşacaktır. İndirgenme mekanizmasında gerçekleşen olaylar, yükseltgenme meydana gelirken de aynı şekilde tekrarlanacaktır. Ancak indirgenme sırasında elektrot yüzeyinde oluşan “R” türü, çözeltiye doğru difüzleneceğinden zıt yöndeki pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır. Tersinir bir reaksiyonun CV voltamogramı Şekil 3.3’deki gibidir.



Şekil.3.3. Dönüşümlü voltametri akım-potansiyel eğrisi

Potansiyel taraması boyunca, bir redoks sistemi dengede kalıyorsa, böyle redoks prosesleri “tersinir” olarak adlandırılır. Bir dönüşümlü voltamogram, aşağıdaki parametre değerlerini sağlıyorsa, tersinirdir.

a) Bütün tarama hızlarında ve 25 °C’de, katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark $\Delta E_p (= E_{pc} - E_{pa}) = 59 / n$ mV.

b) Bütün tarama hızlarında pik akımları oranı $= i_{pa} / i_{pc} = 1$

c) Pik akım fonksiyonu $(i_p / v^{1/2})$, tarama hızından (v) bağımsız.

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

$$E_p = E_{1/2} + 0.0285/n \quad (3.3)$$

$$E_{pa} - E_{pk} = 0.059/n \text{ volt olmalıdır.} \quad (3.4)$$

Tam tersinir sistemler için pik gerilimlerinin orta noktası formal gerilim değerine (E^0) eşittir.

Dönüşümlü voltamogram incelenmesiyle bir maddenin kaç adımda yükseltgenip indirgendiği, incelenen elektrot tepkimesinin tersinir olup olmadığı, elektrot tepkimesiyle elele giden yan kimyasal reaksiyon olup olmadığı, elektrot yüzeyine tutunma olup olmadığı anlaşılabilir.

3.2. Deneysel Kısım

3.2.1. Kullanılan elektrotlar

Elektrokimyasal deneylerde çalışma elektrodu olarak $0,0314\text{cm}^2$ olan camsı karbon disk (GC) elektrot, karşılaştırma elektrodu olarak sulu çözeltide doymun kalomel elektrot, ve karşıt elektrot olarak platin (Pt) levha elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrodu her elektrokimyasal çalışmadan önce su ile bulamaç haline getirilen Cr_2O_3 ile düzgün bir yüzey üzerinde parlatıldı. Bu elektrot daha sonra sırasıyla destile su ve çalışılacak çözücü ile yıkanıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

3.2.2. Kullanılan aletler

Potansiyostat	: BAS E2p Electrochemical Analyser
pH Metre	: CyberScan 510
Manyetik karıştırıcı	: Snijides 34532
Oksijen Tüpü	: Habaş
Azot Tüpü	: Bursan A.Ş. (%99,99)

3.2.3. Elektroliz hücresi

Elektrokimyasal çalışmalar rodajlı, beş girişi bulunan, ceketli bir cam hücrede yapıldı. Beş girişin üç tanesine; GC çalışma elektrodu, Pt karşıt elektrodu ve karşılaştırma elektrodu yerleştirildi. Diğer iki girişin birine gaz girişi borusu, diğerine ise gaz çıkışı musluğu takılmıştır.



Şekil 3.4. Elektrokimyasal çalışmaların yapıldığı hücre

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

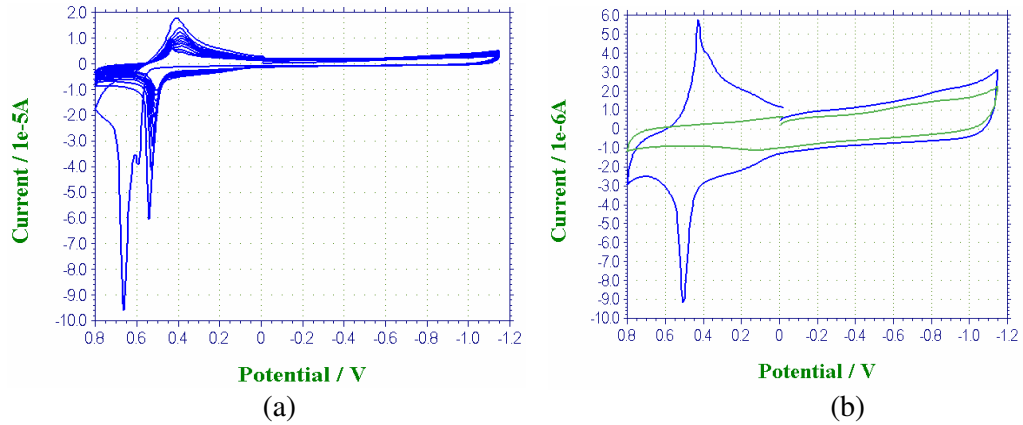
Bu çalışmada; oksijenin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun incelenmesi amaçlanmıştır. Oksijenin elektrokimyasal olarak indirgenmesi öncelikle kaplanmamış GC elektrotta incelenmiştir. Elektrot yüzeyini polivinilferrosen (PVF) ile kaplamanın ve modifiye yüzeyde altın biriktirilmesinin O_2 ' in elektrokimyasal indirgenmesine etkilerini araştırmak için çalışmalar PVF ile kaplanmış camsı karbon (PVF-GC) elektrotta ve daha sonra PVF ile kaplanmış altın biriktirilmiş (PVF-Au-GC) elektrotla yapılmıştır. O_2 ' in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu incelenmesinde dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri kullanılmıştır. Kaplanmamış GC elektrotta elde edilen sonuçlar modifiye edilmiş GC elektrotlarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak elektrot yüzeyindeki PVF merkezlerinin ve polimer yapıda biriktirilen altının, O_2 ' in elektrokimyasal davranışına etkileri belirlenmiştir. Ayrıca elektrokatalitik aktiviteye elektrot yüzeyindeki film kalınlığı, yüzeyde biriktirilen altın miktarı gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri de araştırılarak en uygun çalışma koşulları saptanmıştır. Bu reaksiyon pH 3 ile pH 11 arasında değişen tampon çözeltilerde incelenerek ortam pH' ının etkileri de belirlenmiştir.

4.1. Modifiye Elektrodun Hazırlanması

4.1.1. Elektrodun PVF ile modifiye edilmesi

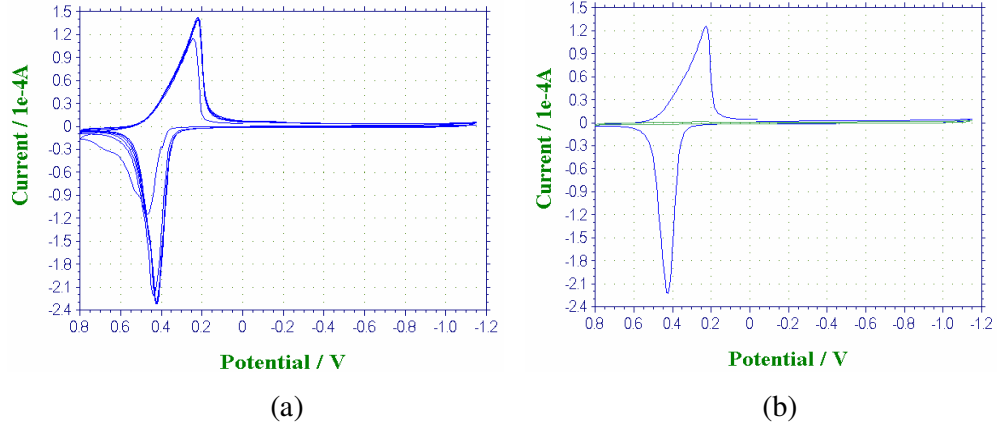
Çalışma elektrodun PVF ile modifiye edilmesi daldırma-kurutma yöntemiyle yapılmıştır. Camsı karbon elektrot metilen klorür içeren PVF çözeltisine daldırılarak belli bir süre bekletildikten sonra elektrodun polimer çözeltisinden çıkarılıp kurutulmasıyla elektrot yüzeyi ince bir film tabakasıyla kaplanmış olur. PVF çözeltisinde 3 dakika bekletilip kurutulan camsı karbon elektrot destile su ile yıkandıktan sonra azotla doyurulmuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Elde edilen voltamogramda PVF' in PVF^{+} a yükseltgenmesi +0,507 V' da ve PVF^{+} nın PVF' e indirgenmesi +0,426 V' da gözlemlenmiştir. N_2 ile doygun 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin metilen

klorürdeki PVF çözeltisinde daldırma-kurutma yöntemi ile PVF kaplı GC elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramı şekil 4.1.'de verilmiştir. Sürekli gerilim taraması sonucu PVF/ PVF⁺ redoks çiftine ait pik akımları giderek azalmaktadır. Bunun nedeni sürekli gerilim taraması ile yapıya fosfat iyonlarının girmesidir. PVF filminin elektroaktivitesinin yapıdaki karşıt iyonla değiştiği daha önce yapılan çalışmalarda belirlenmiştir (Gülce ve ark., 1995; Gülce ve ark., 2005).



Şekil 4.1. N₂ ile doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde (a) PVF-GC elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramı (b) (■) PVF-GC ve (■) GC elektrottaki sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A:0,0314cm², v:100V/s)

Benzer çalışmalar 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde de yapılmıştır. PVF-GC elektrodun 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramı şekil 4.2.a' da verilmiştir. NaClO₄ ortamında PVF/PVF⁺ redoks çiftine ait pik akımlarında herhangi bir azalma olmamıştır. Şekil 4.2.b' de N₂ ile doymuş 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin kaplanmamış GC elektrotta ve PVF-GC elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal voltamogramları verilmiştir. Elde edilen voltamogramda PVF' in PVF⁺ a yükseltgenmesi +0,42 V' da ve PVF⁺ nın PVF' e indirgenmesi +0,23 V' da gözlemlenmiştir.

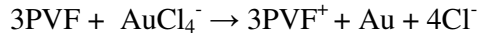


Şekil 4.2. N₂ ile doymun 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde (a) PVF-GC elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogram (b) (-) PVF-GC ve (-) GC elektrottaki sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A:0,0314cm², v:100V/s)

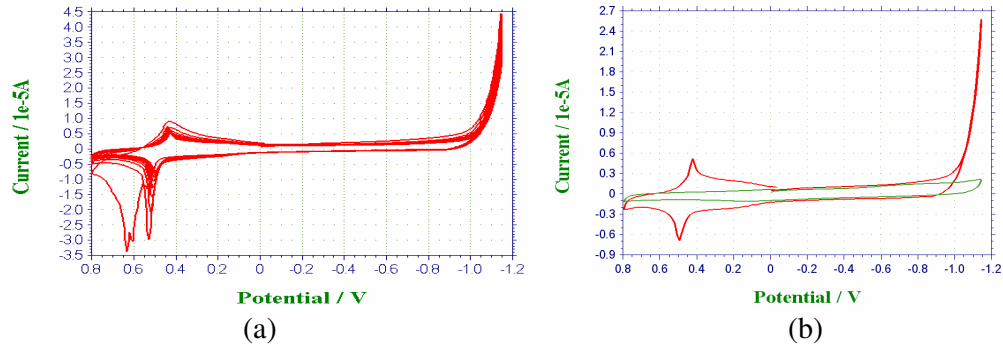
4.1.2. PVF ile modifiye edilmiş GC elektrotta altın biriktirilmesi

PVF kaplı camısı karbon elektrot AuCl₄⁻ çözeltisinde bekletilerek kimyasal indirgenme yoluyla altının elektrot yüzeyinde birikmesi sağlanmıştır.

PVF ile kaplanmış elektrot AuCl₄⁻ çözeltisinde bekletilerek aşağıdaki reaksiyona göre PVF kaplanmış yüzeyde Au biriktirilmiştir (Gülce ve ark., 2004).

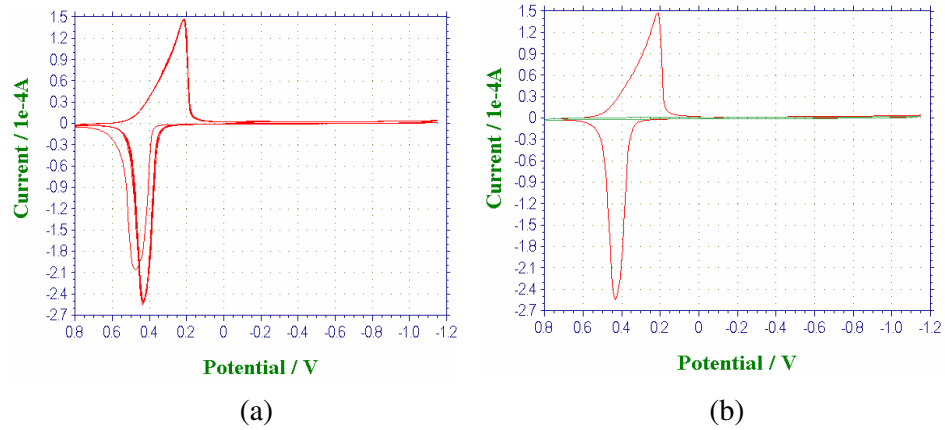


Şekli 4.3.a' da N₂ ile doymun 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde altın biriktirilmiş PVF-GC modifiye elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramı ve Şekil 4.3.b' de N₂ ile doymun pH 7 fosfat tampon çözeltisinde altın biriktirilmiş PVF-GC elektrotta ve kaplanmamış GC elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal voltamogramları verilmiştir.



Şekil 4.3. N_2 ile doymun 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde (a) PVF-Au-GC elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramı ve (b) (■) PVF-Au-GC elektrotta, (■) GC elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları ($A:0,0314cm^2$, $v:100V/s$)

Benzer çalışmalar 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde de yapılmıştır. Şekil 4.4.a' da N_2 ile doymun 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde altın biriktirilmiş PVF-GC modifiye elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramı ve Şekil 4.4.b' de N_2 ile doymun 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde altın biriktirilmiş PVF-GC elektrotta ve kaplanmamış GC elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal voltamogramları verilmiştir.

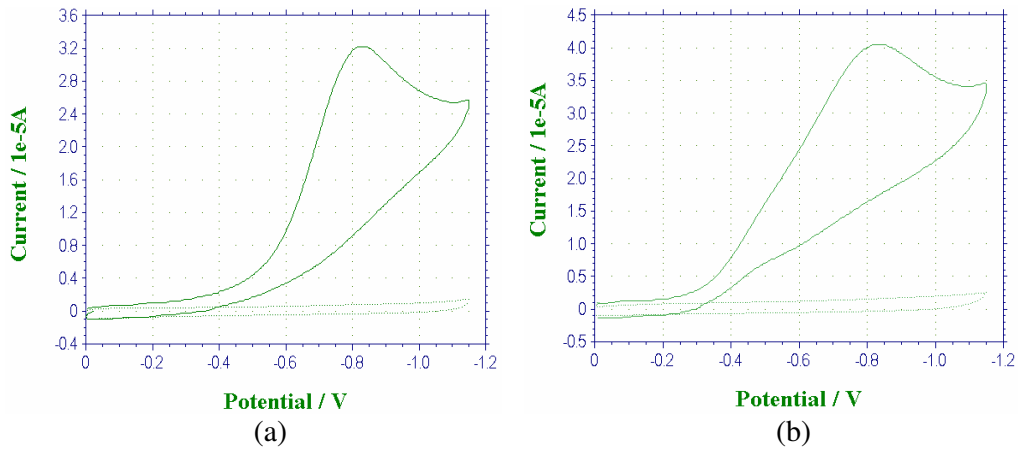


Şekil 4.4. N_2 ile doymun 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde (a) PVF-Au-GC modifiye elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen dönüşümlü voltamogramı ve (b) (■) PVF-Au-GC elektrotta, (■) GC elektrotta sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları ($A:0,0314cm^2$, $v:100V/s$)

4.3. Oksijenin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

4.3.1. GC elektrotta O₂'in indirgenmesi

O₂' in dönüşümlü voltametrik davranışı kaplanmamış camı karbon elektrotta 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde incelenmiştir. Şekil 4.5.' de N₂ ile doygun ve O₂ ile doygun (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin ve (b) 0,1 M NaClO₄ dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Bu voltamogramlardan görüldüğü gibi O₂' in kaplanmamış camı karbon elektrottaki indirgenmesi -0,83 V civarında gerçekleşmektedir.

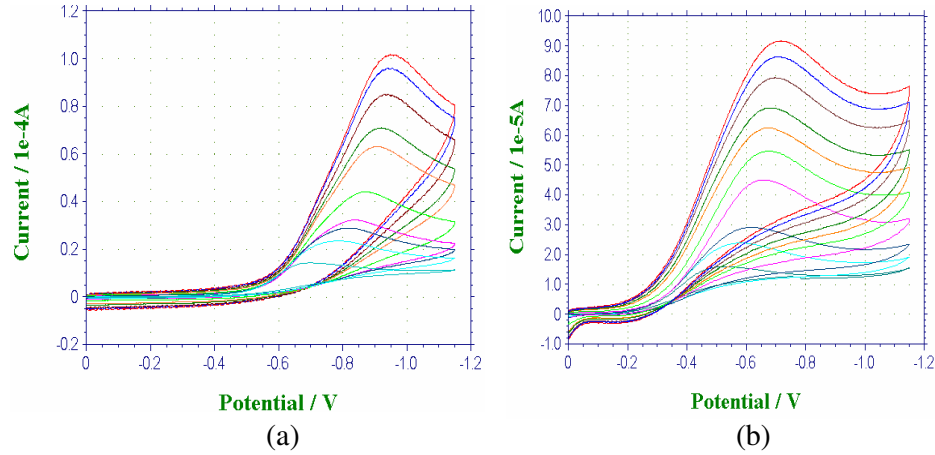


Şekil 4.5. GC elektrot için (—) O₂ doygun ve (---) N₂ ile doygun (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin ve (b) 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A: 0,0314cm², v:100mV/s)

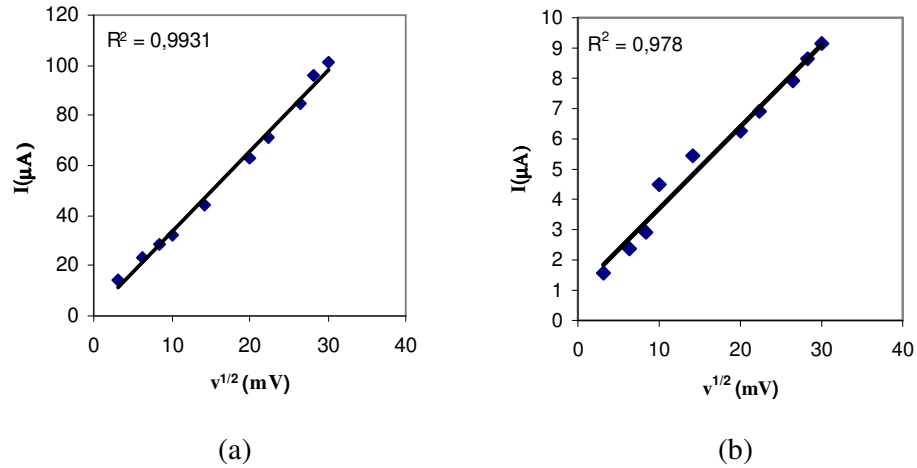
4.3.1.1. Kapanmamış GC elektrotta gerilim tarama hızının etkisi

Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesine gerilim tarama hızının etkisi GC elektrotta incelenmiştir. Oksijenle doygun 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin ve 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin GC elektrotta farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir. Bu deney 0,0V ile -1,15V aralığında yapılmıştır (şekil 4.6.). Gerilim tarama hızının artması ile oksijenin indirgenmesine ait pik akımlarının arttığı ve pik geriliminin daha negatif gerilimlere kaydığı gözlemlenmiştir. Gerilim tarama hızının kareköküne karşı oksijenin indirgenmesine

ait pik akımları grafiğe geçirilmiş ve bu grafiğin oldukça doğrusal olduğu görülmektedir (şekil 4.7.). Bu sonuç kaplanmamış GC elektrotta O_2 ' in indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

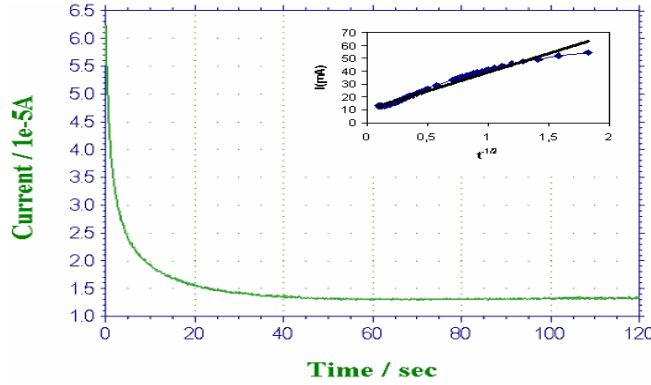


Şekil 4.6. GC elektrotta farklı tarama hızlarında 0,0 V ile -1,15 V potansiyel aralığında O_2 ile doymuş (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve (b) 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde O_2 indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları ((-)900, (-)800, (-)700, (-)500, (-)400, (-)200, (-)100, (-)70, (-)40, (-)10 mV/s tarama hızlarında, A: 0,0314cm², v: 100mV/s)



Şekil 4.7. GC elektrotta 0 ile -1,15 V potansiyel aralığında O_2 ile doymuş (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve (b) 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde O_2 indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları için pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi

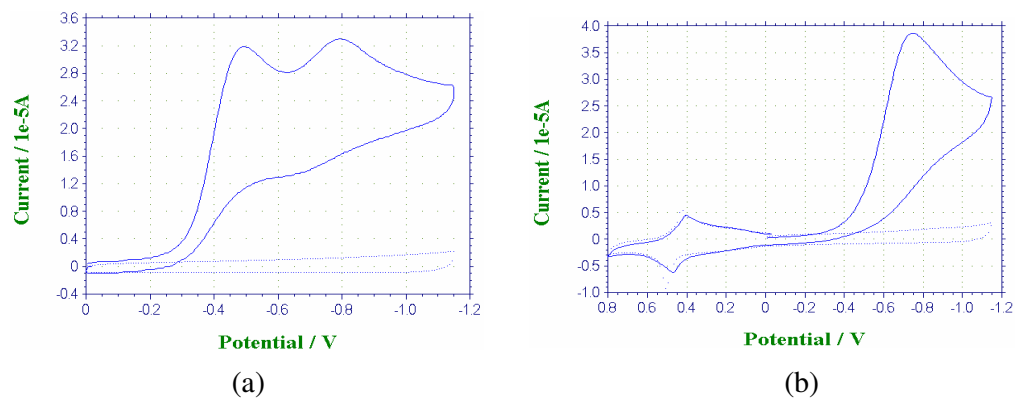
O_2 ' in elektrokimyasal indirgenmesi kronoamperometrik yöntemle de incelenmiştir. GC elektrot kullanılarak, oksijenle doymun 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve azotla doymun 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde kronoamperometrik davranışı incelenmiştir. GC elektrot için indirgenme piki ötesinde gerilim sabit tutularak oksijenli ve oksijensiz ortamda oksijenin indirgenmesine ait kronoamperometrik cevap eğrileri kaydedilmiştir (Şekil 4.8.). Net elektroliz akımı, O_2 içeren çözeltilerde ölçülen akım değerlerinden, O_2 içermeyen çözeltilerde ölçülen akım değerlerinin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak Cottrell grafiği ($t^{-1/2}$ e karşı I) çizilmiştir. Cottrell grafiğinde elde edilen doğrunun eğimi elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı ile orantılıdır. $C= 1,38 \times 10^{-6} \text{ M.cm}^{-2}$ (Anson ve ark., 1992), $D=1,67 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ (Janda,1989), $A= 0,0314 \text{ cm}^2$ ve grafikten elde edilen eğim değeri $19,61 \mu\text{C.s}^{-1/2}$ kullanılarak 3.2' de verilen Cottrell eşitliğiyle aktarılan elektron mol sayısı hesaplanmıştır. GC elektrot için aktarılan elektron mol sayısı $n= 2,04$ olarak bulunmuştur.



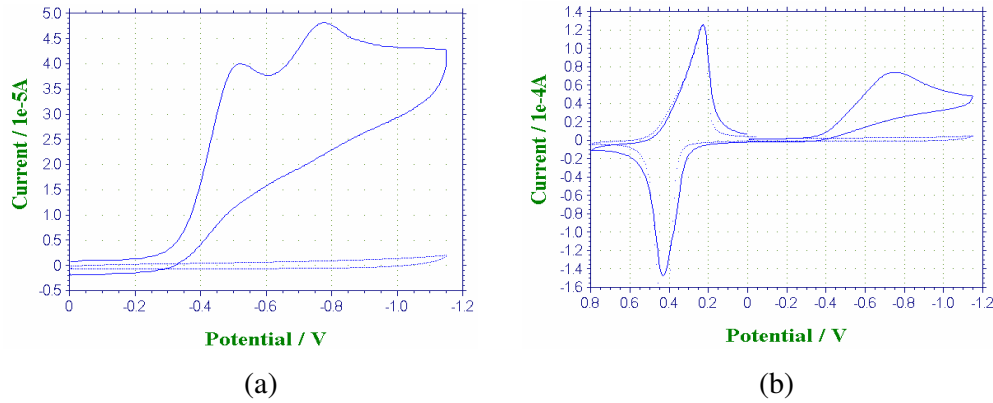
Şekil 4.8. O_2 ile doymun 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin GC elektrotta indirgenme piki ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap eğrisi ve Cottrell grafiği

4.3.2. PVF kaplanmış camı karbon elektrotta O₂'in indirgenmesi

Elektrot yüzeyindeki PVF merkezlerinin O₂'in elektrokimyasal indirgenmesine etkisini araştırmak için O₂ ile doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin ve 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin elektrokimyasal davranışı PVF ile kaplanmış camı karbon elektrot (PVF-GC) ile de incelenmiştir. Şekil 4.9.' da N₂ ile doymuş ve O₂ ile doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin ve şekil 4.10.' da N₂ ile doymuş ve O₂ ile doymuş 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Negatif bölgede çekilen voltamogramlarda (şekil 4.9.a, şekil 4.10.a) görüldüğü gibi PVF kaplanmış camı karbon elektrotta O₂'nin indirgenmesine ait iki pik görülmektedir. O₂'nin birinci indirgenmesi -0,5 V civarında iken ikinci indirgenmesi ise -0,8 V civarında gerçekleşmektedir. O₂ ile doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin PVF kaplı GC elektrotta sürekli gerilim taraması negatif bölgeden başlatılıp PVF' nin yükseltgenmesini sağlayacak şekilde pozitif bölgeye doğru götürülmüştür, taramaya devam edildiğinde pikin tek olduğu görülmüştür. Bu şekilde sürekli gerilim taraması yapılarak kararlı hal voltamogramı elde edilmiştir, kararlı hal dönüşümlü voltamogramları şekil 4.9.b ve şekil 4.10.b' de görülmektedir. Bu voltamogramlardan görüldüğü gibi O₂'nin indirgenmesi -0,75 V civarında gerçekleşmektedir.



Şekil 4.9. PVF-GC elektrot için (—) O₂ ile doymuş ve (---) N₂ ile doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A:0,0314cm²,v:100mV/s)

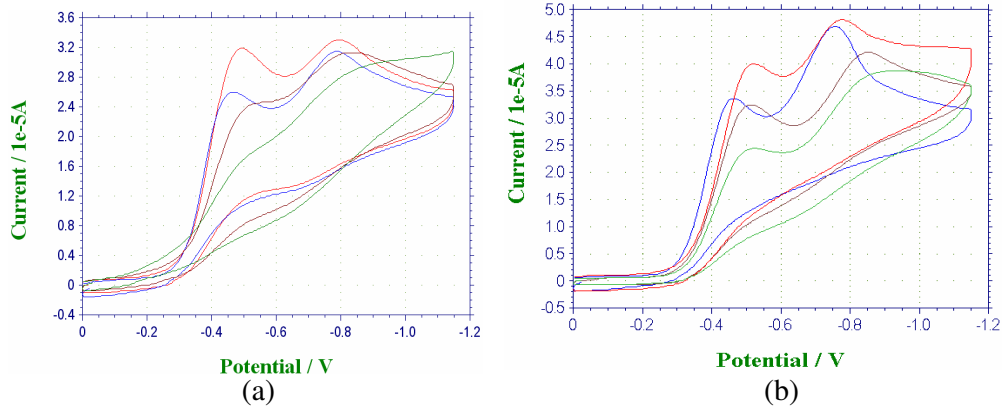


Şekil 4.10. PVF-GC elektrot için (—) O₂ ile doymun ve (---) N₂ ile doymun 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A: 0,0314cm², v:100mV/s)

4.3.2.1. PVF derişimi etkisi

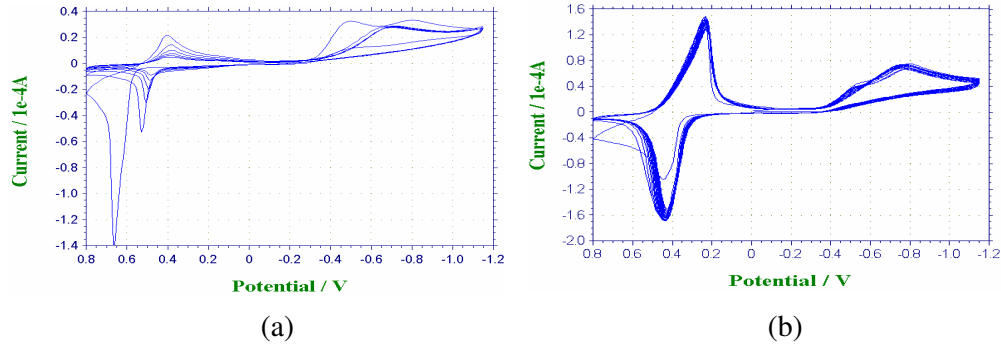
Modifiye elektrotların hazırlanmasında film kalınlığı önemlidir. Yüzeydeki film kalınlığı kaplama için kullanılan çözeltideki polimer derişimi ile değişmektedir. Camı karbon elektrot farklı derişimlerde hazırlanan PVF çözeltilerinde 3' er dakika bekletilerek elektrot yüzeyinin farklı kalınlıklarda polimer film ile kaplanması sağlanmıştır. Daha önce yapılan deneyler sonucunda en uygun polimer kaplama süresinin 3 dk olduğuna karar verilmiştir. Bu çalışmada kaplama süresi 3 dakika olarak sabit tutulmuştur.

O₂ ile doymun hale getirilmiş 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin PVF kaplı GC elektrotta dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiştir (şekil 4.11a). Bu çalışmada polimer çözeltisinin derişimi 2,5 mg/mL ile 20 mg/mL arasında değiştirilmiştir. Aynı işlem 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.11b). Elde edilen voltamogramlar karşılaştırıldığında maksimum katodik pik akımı 10mg/mL PVF ile kaplanmış camı karbon elektrot için elde edilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda polimer derişim 10 mg/mL olarak kullanılmıştır.

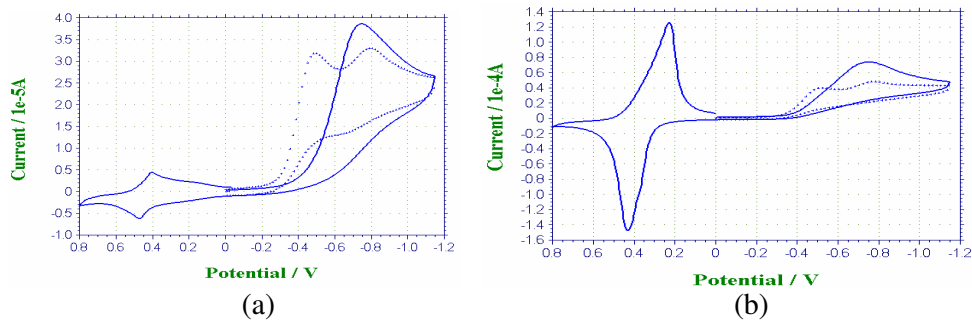


Şekil 4.11. Farklı derişimlerdeki PVF çözeltileri ile PVF kaplanan GC elektrotun O_2 ile doymun (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltilisinde ve (b) 0,1 M $NaClO_4$ çözeltilisinde O_2 indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (\bullet)10mg/mL, (\blacktriangle)20mg/mL, (\blacklozenge)5 mg/mL, (\blacksquare)2,5, mg/mL PVF derişimlerinde, A: 0,0314cm², v:100mV/s)

PVF elektroaktif bir polimerdir ve anodik bölgede tersinir bir yükseltgenme-indirgenme piki vermektedir. Gerilim tarama sınırları PVF'nin elektroaktif olduğu bölgeyi de kapsayacak şekilde genişletildiğinde film kısmen yükseltgenmekte ve katalitik etkileri de değişmektedir. Bu nedenle oksijenin PVF kaplanmış elektrotlardaki indirgenme davranışının yüzeydeki PVF filminin elektroaktif olduğu anodik bölgeyi de içeren gerilim sınırlarında sürekli gerilim taraması yapılarak incelenmesinin de ilginç sonuçlar vereceği düşünülmüştür. Bu amaçla, PVF kaplı GC elektrodun O_2 ile doymun 0,1 M $NaClO_4$ çözeltilisi ve 0,1 M pH 7 tampon çözeltilisindeki sürekli gerilim taraması ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılmıştır. $NaClO_4$ çözeltilisindeki çok döngülü dönüşümlü voltamogramda (Şekil 4.12.) PVF' ye ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri kararlı olarak gözlenebildiği halde fosfat tamponunda bu pikler giderek azalmaktadır (Şekil 4.13.). Filmin elektroaktivitesinin fosfat tamponunda azalması, fosfat iyonları içeren ortamda yapılan sürekli gerilim taraması sırasında yapıya fosfat iyonlarının girmesidir. Yapıya fosfat iyonlarının girmesiyle filmin elektroaktivitesinin değiştiği daha önce yapılan çalışmalarda belirlenmiştir (Gülce,1995).



Şekil 4.12. 0,8 V ile -1,15 V potansiyel aralığında PVF-GC elektrotun O_2 ile doymun (a)0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve (b) 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde O_2 indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A: $0,0314cm^2$, v:100mV/s)



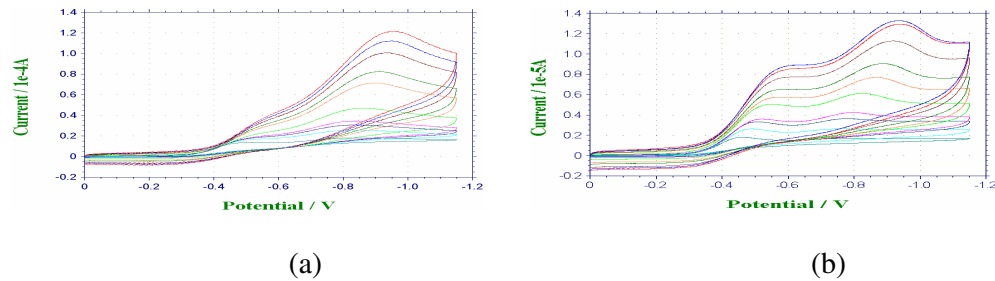
Şekil 4.13. O_2 ile doymun (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin ve (b) 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinin (++) 0,0 V ile -1,15 V potansiyel aralığı ve (-) 0,8 V ile -1,15 V potansiyel aralığında PVF-GC elektrot için sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A: $0,0314cm^2$, v:100mV/s)

0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde ve 0,1 M pH 7 fosfat tamponunda kaydedilen çok döngülü voltamogramlar karşılaştırılacak olursa, 0,1 M pH 7 fosfat tamponunda pozitif bölgedeki ilk gerilim taramasından sonra oksijenin indirgenmesine ait tek pik elde edilmiştir. Filmin yükseltgenmesi ile karşıt iyon olarak yapıya fosfat iyonlarının girmesi hem filmin elektrokimyasal davranışını hem de elektrokatalitik etkisini değiştirmiştir. $NaClO_4$ ortamında ise sadece negatif bölgede gerilim taraması yapıldığında oksijenin indirgenmesine ait elde edilen iki indirgenme pikinin sürekli gerilim taraması ile kademeli olarak tek indirgenme pikine dönüştüğü görülmektedir. Bunun nedeni pozitif gerilimlere gidildiğinde PVF' nin kısmen yükseltgenmesidir. PVF' nin yükseltgenmesi sonucu oluşan PVF^{+} nin elektrokatalitik davranışı PVF'

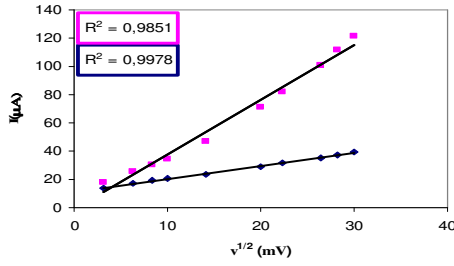
den farklıdır. Sadece negatif bölgede sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal voltamogramı ile PVF' nin yükseltgenmesini sağlayan pozitif bölgeyi de kapsayacak şekilde sürekli gerilim taraması yapıldıktan sonra elde edilen kararlı hal voltamogramları şekil 4.13.' de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi PVF' nin PVF⁺ ya yükseltgenmesi durumunda oksijenin indirgenmesine ait tek indirgenme piki elde edilmiştir. 0,0 V ile -1,15 V potansiyel aralığındaki voltamogramlarda oksijene ait indirgenme pik akımının, 0,8 V ile -1,15 V potansiyel aralığındaki voltamogramlarda oksijene ait indirgenme pik akımından daha düşük olduğu görülmektedir.

4.3.2.2. PVF-GC elektrotta gerilim tarama hızının etkisi

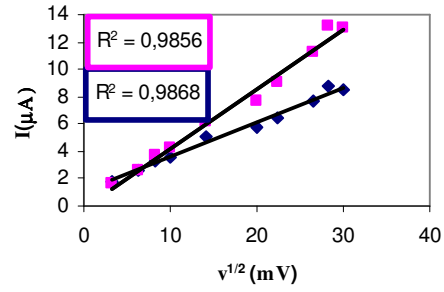
PVF-GC elektrotta oksijenin elektrokimyasal indirgenmesine gerilim tarama hızının etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla oksijenle doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde PVF ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotta dönüşümlü voltamogramları farklı gerilim tarama hızlarında kaydedilmiştir (şekil 4.14, Şekil 4.16.). Gerilim tarama hızı ile oksijenin indirgenmesine ait pik gerilimleri daha negatif değerlere kayarken pik akımlarının da arttığı gözlemlenmiştir. Gerilim tarama hızının kareköküne karşı oksijenin indirgenmesine ait pik akımları grafiğe geçirilmiş ve bu grafiklerin oldukça doğrusal olduğu görülmüştür. Bu sonuç PVF kaplı GC elektrotta da O₂'in indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (şekil 4.15, Şekil 4.17.).



Şekil 4.14. PVF-GC elektrotta 0,0 V ile -1,15 V potansiyel aralığında O₂ ile doymuş (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve (b) 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde farklı tarama hızlarında sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları ((-)900, (-)800, (-)700, (-)500, (-)400, (-)200, (-)100, (-)70, (-)40, (-)10 mV/s tarama hızlarında)

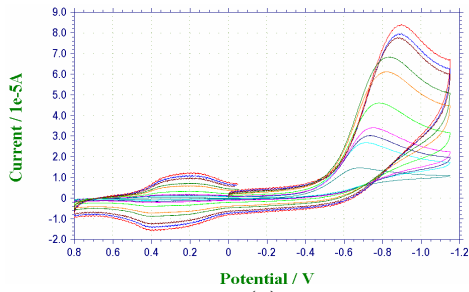


(a)

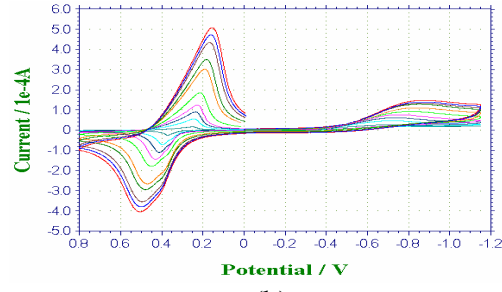


(b)

Şekil 4.15. PVF-GC elektrotta 0,0 V ile -1,15 V potansiyel aralığında O_2 ile doymun (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve (b) 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde (\blacksquare) O_2 'nin birinci indirgenmesine ve ($\color{red}\blacksquare$) O_2 'nin ikinci indirgenmesine ait kararlı hal dönüşümlü voltamogramlarında pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi

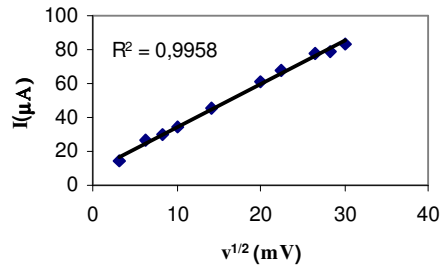


(a)

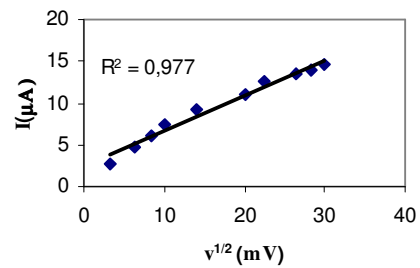


(b)

Şekil 4.16. PVF-GC elektrotta; O_2 ile doymun (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve (b) 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde 0,0 V ile -1,15 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında gerilim taraması elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (($\color{red}\blacksquare$)900, ($\color{blue}\blacksquare$)800, ($\color{green}\blacksquare$)700, ($\color{purple}\blacksquare$)500, ($\color{orange}\blacksquare$)400, ($\color{red}\blacksquare$)200, ($\color{blue}\blacksquare$)100, ($\color{green}\blacksquare$)70, ($\color{purple}\blacksquare$)40, ($\color{orange}\blacksquare$)10 mV/s tarama hızlarında)



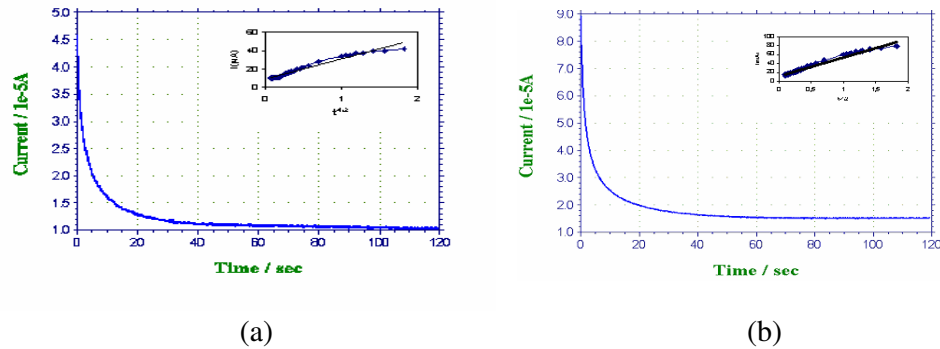
(a)



(b)

Şekil 4.17. PVF-GC elektrotta 0,8 V ile -1,15 V potansiyel aralığında O_2 ile doymun (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve (b) 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde (\blacksquare) O_2 'nin birinci indirgenmesine ve ($\color{red}\blacksquare$) O_2 'nin ikinci indirgenmesine ait kararlı hal dönüşümlü voltamogramlarında pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi

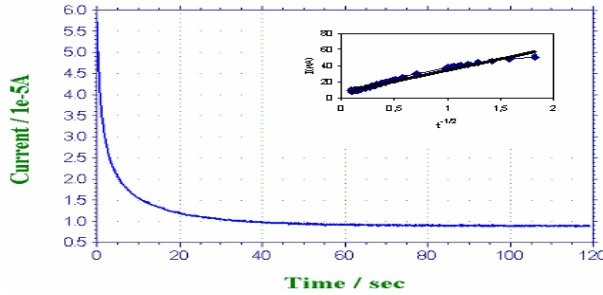
O_2 ' in PVF-GC elektrotadaki elektrokimyasal indirgenmesi sırasında aktarılan elektron mol sayısının kaplanmamış camı karbon elektrotadaki elektron mol sayısı ile karşılaştırılması için oksijenle doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve azotla doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde kronoamperometrik cevap eğrileri PVF-GC elektrotta kaydedilmiştir (Şekil 4.18.). Kronoamperometrik çalışmalar birinci indirgenme piki ötesinde ve ikinci indirgenme piki ötesinde gerilim sabit tutularak yapılmıştır. Net elektroliz akımı, O_2 içeren çözeltilerde ölçülen akım değerlerinden, O_2 içermeyen çözeltilerde ölçülen akım değerlerinin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak Cottrell grafiği ($t^{-1/2}$ e karşı I) çizilmiştir. Cottrell grafiğinde elde edilen doğrunun eğimi elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı ile orantılıdır. Grafikten elde edilen eğim değerleri birinci indirgenme piki için $20,176 \mu C \cdot s^{-1/2}$ ve ikinci indirgenme piki için $33,236 \mu C \cdot s^{-1/2}$ kullanılarak Cottrell eşitliğiyle aktarılan elektron mol sayısı hesaplanmıştır. PVF-GC elektrot için aktarılan elektron mol sayıları sırasıyla $n= 2,09$ ve $n= 3,45$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.18. O_2 ile doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin PVF-GC elektrotta 0,0 V ile -1,15 V potansiyel aralığında (a) birinci indirgenme piki (b) ikinci indirgenme piki ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap eğrileri ve Cottrell grafikleri

0,8 V ile -1,15 V gerilim taraması aralığında sürekli gerilim taraması sonucu kararlı hale gelmiş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin PVF kaplı GC elektrotta 0,75 V civarında görülen oksijene ait indirgenme piki ötesinde sabit gerimde elde edilen kronoamperometrik cevap eğrisi kaydedilmiştir (şekil 4.19.). Elde edilen sonuçlar kullanılarak Cottrell grafiği çizilmiştir. Cottrell grafiğinin eğimi 27,778

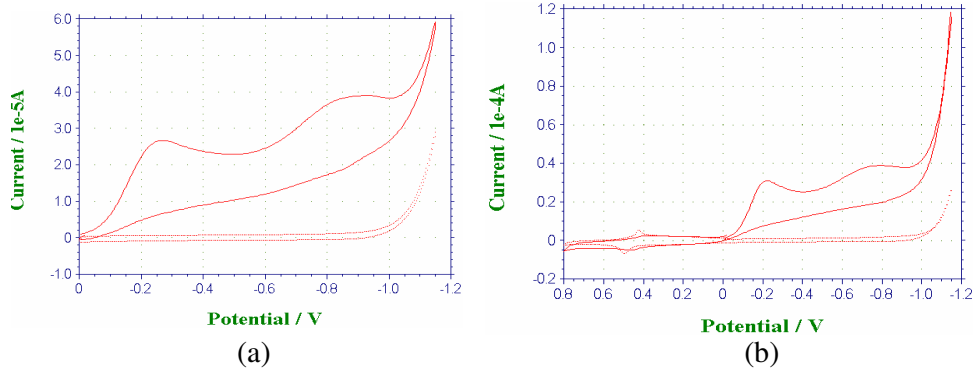
bulunmuş ve Cottrell eşitliği (4.1) kullanılarak aktarılan elektron mol sayısı $n= 2,88$ olarak hesaplanmıştır.



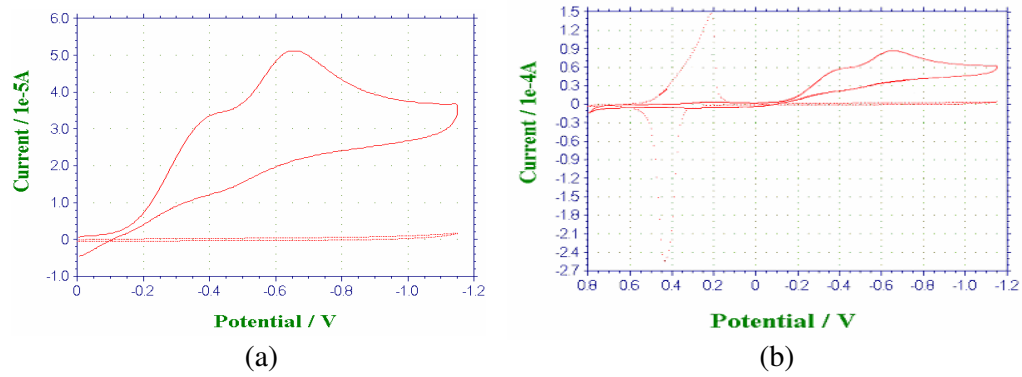
Şekil 4.19. O_2 ile doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin PVF-GC elektrotta 0,8 V ile -1,15 V potansiyel aralığında indirgenme piki ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap eğrileri ve Cottrell grafikleri

4.3.3. PVF-Au-GC elektrotta oksijenin indirgenmesi

PVF ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotlarda oksijenin indirgenme reaksiyonu 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisi ve 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisi ile incelenmiş ve yüzeyde altın biriktirilmesinin O_2 ' in elektrokimyasal indirgenmesine etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada elektrodun modifiye edilmesi için daha önce belirlenen PVF derişimi ve kaplama süresi değerleri kullanılmıştır. Şekil 4.20' da N_2 ile doymuş ve O_2 ile doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin ve şekil 4.21' da N_2 ile doymuş ve O_2 ile doymuş 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinin sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Negatif bölgede çekilen voltamogramlarda (şekil 4.20.a, şekil 4.21.a) görüldüğü gibi PVF-Au-GC elektrotta O_2 ' nin indirgenmesine ait iki pik görülmektedir. Gerilim tarama sınırları pozitif bölgeyi de kapsayacak şekilde genişletildiğinde oksijenin indirgenmesine ait yine iki pik gözlenmektedir (Şekil 4.21.b, Şekil 4.21.b).



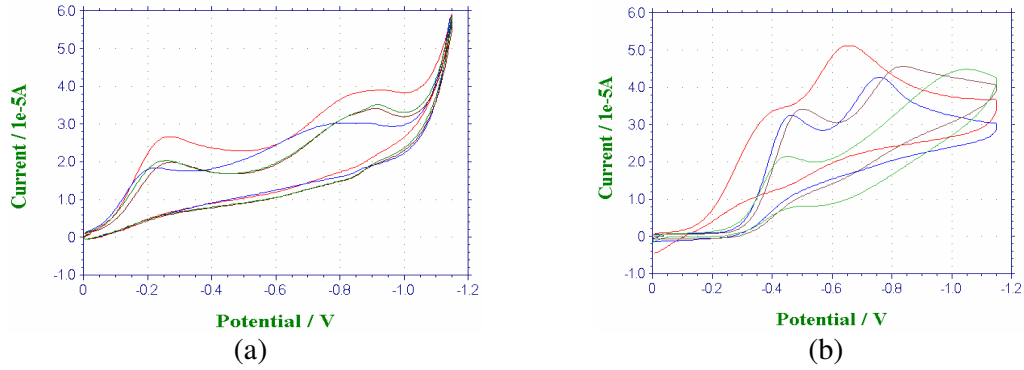
Şekil 4.20. PVF-Au-GC elektrot için (—) O₂ ile doymun ve (---) N₂ ile doymun 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A:0,0314cm²,v:100mV/s)



Şekil 4.21. PVF-Au-GC elektrot için (—) O₂ ile doymun ve (---) N₂ ile doymun 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A:0,0314cm²,v:100mV/s)

4.3.3.1. PVF-Au-GC elektrot için PVF derişimi etkisi

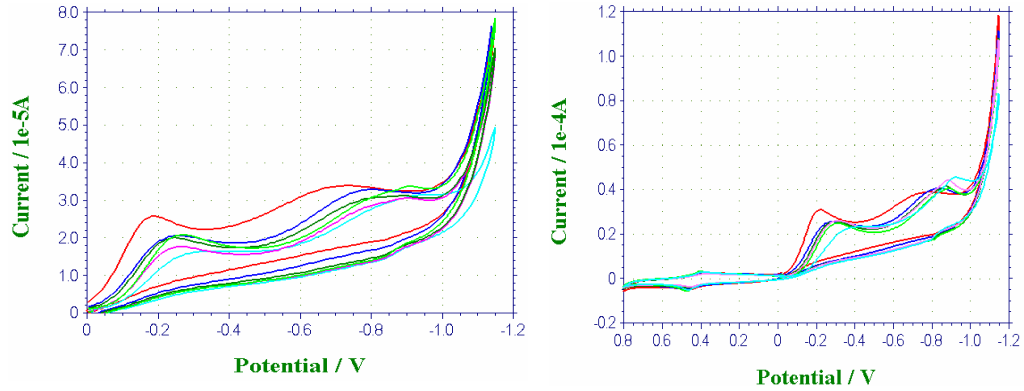
Oksijenin indirgenme reaksiyonuna PVF derişiminin etkisi altın biriktirilmiş elektrotta da incelenmiştir. GC elektrot 2,5 mg/mL ile 10 mg/mL arasındaki PVF çözeltilerinde 3'er dakika bekletilip kurutulduktan sonra 0,5 mM AuCl₄⁻ çözeltisinde 3 dakika bekletilmiş destile su ile yıkandıktan sonra O₂ ile doymun 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde ve 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.22.). Bu çalışmada da 10 mg/mL derişiminde PVF kaplı elektrottaki pik akımının daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.22. Farklı derişimlerdeki PVF çözeltilerinde bekletildikten sonra Au biriktirilmiş GC elektrotta (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde, (b) 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde O₂ indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları ((-) 10mg/mL, (-) 20mg/mL, (-) 5 mg/mL, (-) 2,5 mg/mL PVF derişimlerinde, A: 0,0314cm², v:100mV/s)

4.3.3.2. Altın biriktirme süresi

Camsı karbon elektrot metilen klorürde çözünmüş 10mg/mL PVF çözeltisinde üç dakika bekletilip kurutulularak elektrot yüzeyinin polimer film ile kaplanması sağlanmıştır. PVF kaplı camsı karbon elektrot 0,5mM KAuCl₄' in 1 mL' lik çözeltisinde farklı zaman aralıklarında bekletilerek elektrot yüzeyinde altın biriktirilmiştir. Oksijenle doygun hale getirilmiş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde PVF-Au-GC elektrotlarda 0,0 V ile -0,8 V potansiyel aralığı ile 0,8 V ile -1,15 V potansiyel aralığında sürekli gerilim taraması yapılarak dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlara bakılarak oksijenin indirgenmesine ait pik akımları karşılaştırılmıştır. Bunun sonucunda altın çözeltisinde üç dakika bekletilen PVF kaplı GC elektrodun pik akımının diğerlerinden daha büyük olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.23.). Bu nedenle altın biriktirme süresi 3 dakika olarak kabul edilmiştir.

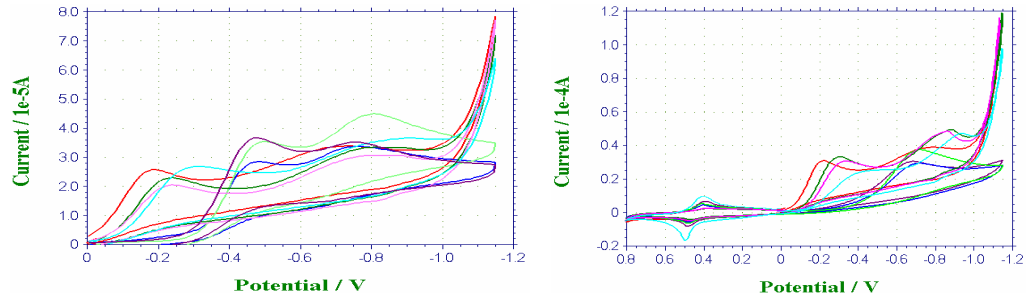


Şekil 4.23. Farklı bekleme sürelerinde altın biriktirilmiş PVF-Au-GC elektrotun O_2 ile doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde O_2 indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları ($KAuCl_4$ çözeltisinde) (■)1dk, (■)2dk, (■)3dk, (■)5dk, (■)10dk, (■)30sn bekletilmiş, A:0,0314cm², v:100mV/s)

4.3.3.3. Altın derişimi etkisi

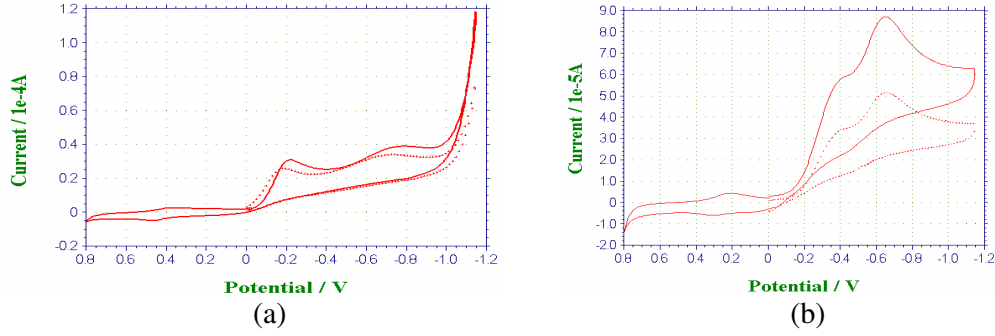
Modifiye yüzeyde biriken altın miktarı PVF kaplı elektrodun bekletildiği çözeltideki Au^+ derişimiyle orantılıdır. PVF kaplı camı karbon elektrotta Au^+ iyonunun PVF ile kimyasal etkileşiminin en uygun olduğu biriktirme süresi belirlendikten sonra altın biriktirme işleminde kullanılan $KAuCl_4$ çözeltisinin derişiminin oksijenin indirgenmesine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, GC elektrot metilen klorürde çözülmüş 10mg/mL PVF çözeltisine daldırılarak üç dakika bekletildikten sonra elektrodun polimer çözeltisinden çıkarılıp kurutulmasıyla elektrot yüzeyinin polimer film ile kaplanması sağlanmıştır. Hazırlanan bu elektrot farklı derişimlerde hazırlanan $KAuCl_4$ çözeltilerinden alınan 1 mL' lik çözeltilerde üç dakika boyunca bekletilmiştir ve böylece PVF ile modifiye edilmiş elektrotta Au biriktirilmesi sağlanmıştır. Bu elektrot destile su ile yıkayıp oksijenle doymuş hale getirilmiş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (şekil 4.24). Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde düşük derişimlerdeki çözeltilerin ayrı bir grup oluşturup PVF kaplı modifiye elektrodun pH 7 fosfat tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramına benzer olduğu ve buna bağlı olarak altın derişiminin yeterli miktarda olmadığı görülmektedir. Diğer gruptaki 0,5 mM, 1 mM, 2 mM, 5 mM derişimlerine ait voltamogramlar

incelendiğinde ise oksijenin indirgenmesine ait birinci indirgeme pikinin geriliminde dikkate değer miktarda pozitif yöne kayma gözlenmiş ve 0,5 mM derişimine ait voltamogramdaki pik akımının diğerlerinden daha büyük olduğu görülmüştür. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda 0,5 mM derişimindeki altın çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 4.24. Farklı derişimlerdeki altın çözeltilerinde bekletilen PVF-GC elektrodun O_2 ile doymun 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltilisinde O_2 indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları((●)5mM, (●)2mM, (●)1mM, (●)0,5mM, (●)0,25mM, (●)0,1mM, (●)0,05mM altın çözeltilisinde bekletilerek altın biriktirilmiş, A: 0,0314cm², v: 100mV/s)

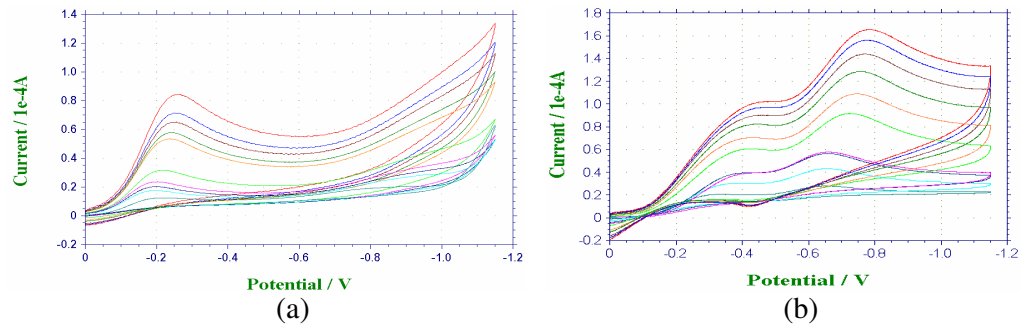
Şekil 4.25'de Oksijenle doymun (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltilisinin ve (b) 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinin (0,0) V- (-1,15) V potansiyel aralığı ile (0,8) V-(-1,15) V potansiyel aralığında PVF-Au-GC elektrot için sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal voltamogramları verilmiştir. Bu voltamogramlara bakıldığında 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltilisinin PVF-Au-GC elektrotta negatif bölgeyi kapsayan potansiyel aralığındaki gerilim taramasının voltamogramındaki pik akım değerinin pozitif-negatif bölgeyi kapsayan potansiyel aralığındaki gerilim taramasının voltamogramındaki pik akım değerine göre daha düşük, pik potansiyelin daha pozitif bölgede olduğu görülmektedir. 0,1 M NaClO₄ çözeltilisinin PVF-Au-GC elektrotta negatif-pozitif bölgeyi kapsayan potansiyel aralığındaki gerilim taramasının voltamogramında pik akımının pozitif bölgeyi kapsayan potansiyel aralığındaki gerilim taramasının voltamogramındaki pik akımından daha büyük olduğu görülmektedir.



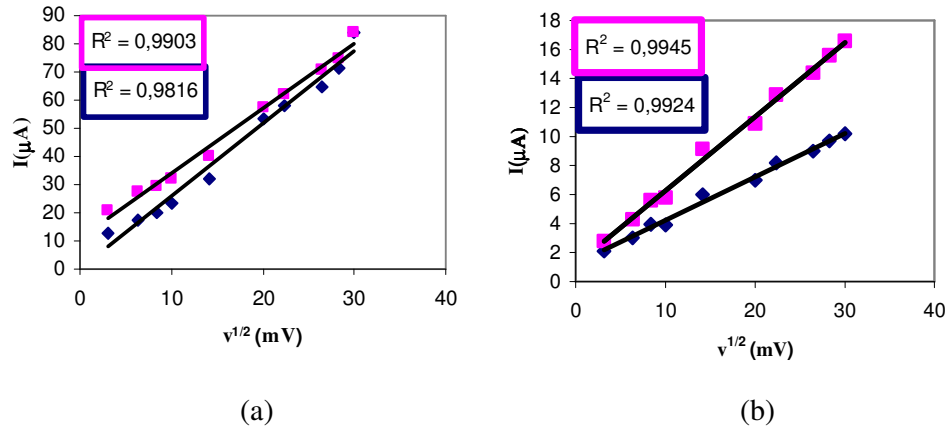
Şekil 4.25. Oksijenle doymun (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin ve (b) 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin (++) 0,0 V ile -1,15 V potansiyel aralığı ve (-) 0,8 V ile -1,15 V potansiyel aralığında PVF-Au-GC elektrot için sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A: 0,0314cm², v:100mV/s)

4.3.3.4. PVF-Au-GC elektrotta Gerilim tarama hızının etkisi

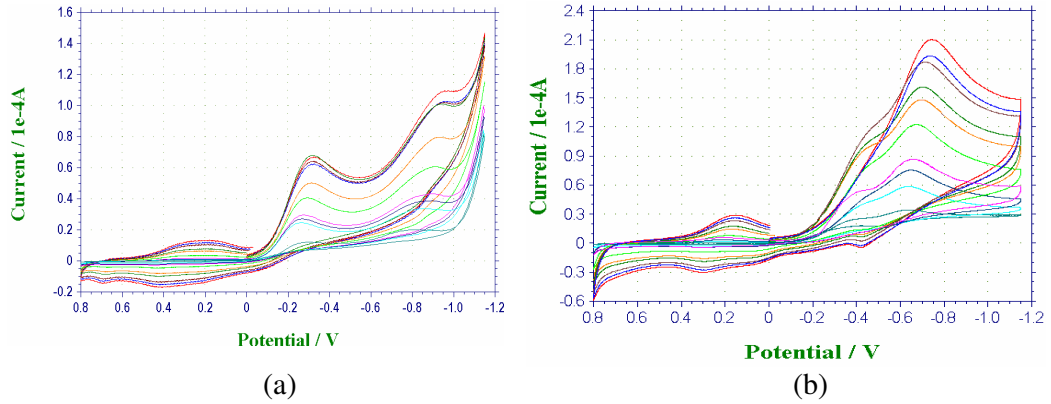
PVF-Au-GC elektrotta oksijenin indirgenmesine gerilim tarama hızının etkisi O₂ ile doymun 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde araştırılmıştır. Farklı gerilim tarama hızlarında kaydedilen voltamogramların incelenmesiyle, gerilim tarama hızının artmasıyla oksijene ait indirgenme pik akımlarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.26, Şekil 4.28). Tarama hızının kareköküne karşı oksijenin indirgenmesine ait pik akımları grafiğe geçirilmiş ve grafiğin oldukça doğrusal olduğu görülmüştür (Şekil 4.27, Şekil 4.29). Bu sonuç, PVF-Au-GC elektrotta oksijenin indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



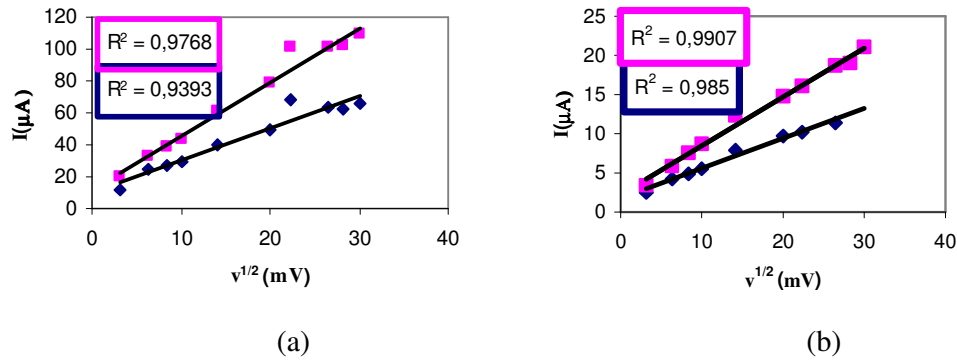
Şekil 4.26. PVF-Au-GC elektrotta; O₂ ile doymun (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve (b) 0,1 M NaClO₄ çözeltisinde 0,0 V ile -1,15 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında gerilim taraması elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları ((-)900, (-)800, (-)700, (-)500, (-)400, (-)200, (-)100, (-)70, (-)40, (-)10 mV/s tarama hızlarında)



Şekil 4.27. PVF-Au-GC elektrotta O_2 ile doymun (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve (b) 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde 0,0 V ile -1,15 V potansiyel aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar için (▪) O_2 'nin birinci indirgenmesine ve (◻) O_2 'nin ikinci indirgenmesine ait pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi

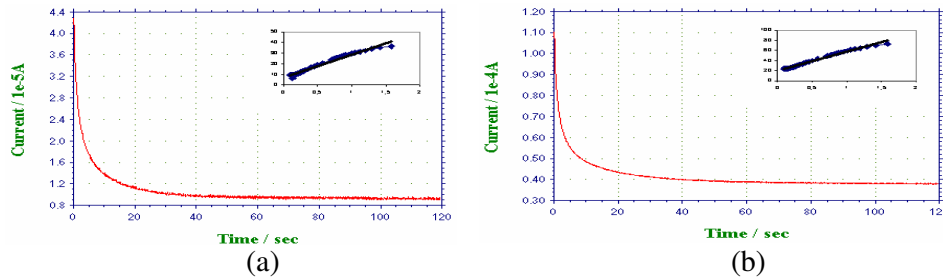


Şekil 4.28. O_2 ile doymun (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve (b) 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde PVF-Au-GC elektrotta 0,8 ile -1,15 V potansiyel aralığında O_2 indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları ((◻)900, (◻)800, (◻)700, (◻)500, (◻)400, (◻)200, (◻)100, (◻)70, (◻)40, (◻)10 mV/s tarama hızlarında)



Şekil 4.29. PVF-Au-GC elektrotta O_2 ile doymun (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve (b) 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde 0,8 ile -1,15 V potansiyel aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar için (■) O_2 'nin birinci indirgenmesine ve (□) O_2 'nin ikinci indirgenmesine ait pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi

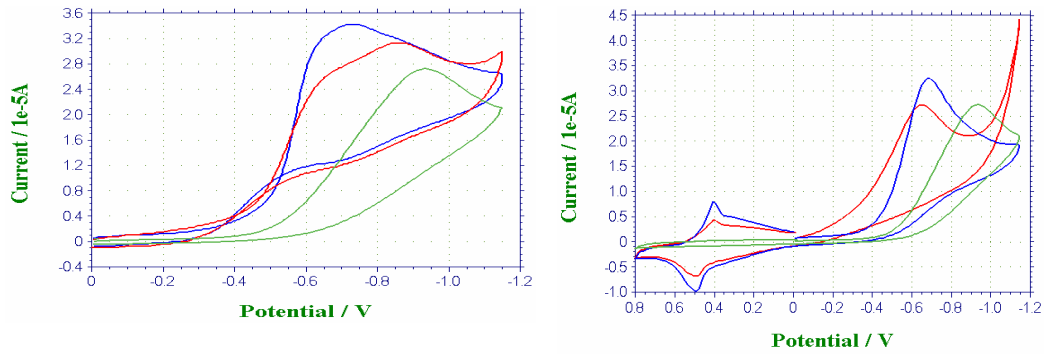
Oksijenle doymun 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin PVF-Au-GC elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarında oksijenin indirgenmesine ait iki pik gözlenmiştir. Kronoamperometrik çalışmalar bu iki indirgenme pik potansiyelinin ötesinde gerilim sabit tutularak oksijenli ve oksijensiz ortamda yapılmıştır (Şekil 4.30). Net elektroliz akımı, O_2 içeren çözeltilerde ölçülen akım değerlerinden, O_2 içermeyen çözeltilerde ölçülen akım değerlerinin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak Cottrell grafikleri ($t^{-1/2}$ ye karşı I) çizilmiştir. Grafikten elde edilen eğim değerleri birinci indirgenme piki için $20,489 \mu C \cdot s^{-1/2}$ ve ikinci indirgenme piki için $37,995 \mu C \cdot s^{-1/2}$ kullanılarak Cottrell eşitliğiyle aktarılan elektron mol sayısı hesaplanmıştır. PVF-Au-GC elektrot için aktarılan elektron mol sayıları sırasıyla $n=2,13$ ve $n=3,94$ olarak bulunmuştur.



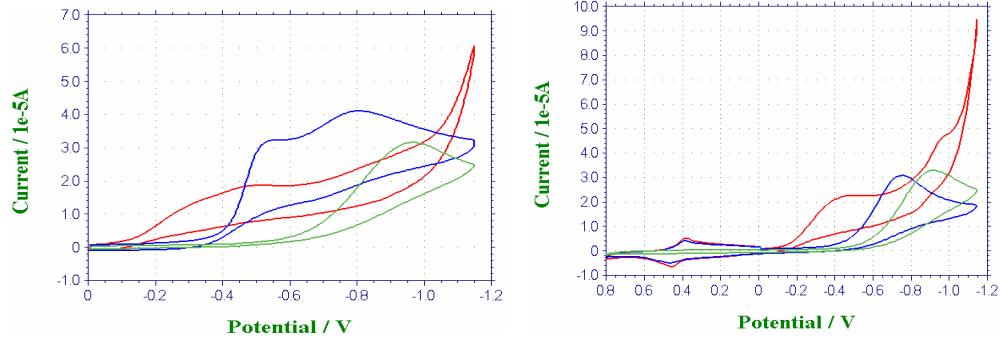
Şekil 4.30. Oksijenle doymun 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde, PVF-Au-GC elektrotta, (a) birinci indirgenme pikinin ötesinde ve (b) ikinci indirgenme pikinin ötesinde sabit gerilimde elde edilen kronoamperometrik cevap eğrisi ve Cottrell grafiği.

4.3.4. Modifiye elektrotlarda oksijenin indirgenmesine ortam pH'ının etkisinin incelenmesi

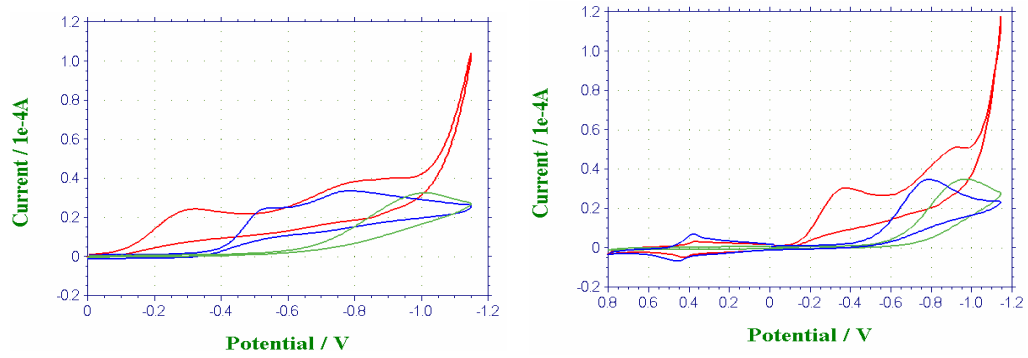
Oksijenin indirgenme mekanizması elektrot materyaline olduğu kadar ortam pH'ına da bağlıdır. Bu çalışmada kaplanmamış GC elektrotta, PVF-GC elektrotta ve PVF-Au-GC elektrotta oksijenin indirgenme reaksiyonu pH 3 ile pH 11 arasında değişen çözeltilerde dönüşümlü voltametrik yöntemle incelenmiştir. pH 3 ile pH 11 arasında değişen farklı pH'larda 0,1 M fosfat tamponları hazırlanmıştır. Her bir pH değerinde PVF-Au-GC, PVF-GC elektrotta ve kaplanmamış GC elektrotta oksijenin indirgenmesi incelenmiştir (Şekil 4.31–4.37.). pH 10' a kadar pH değerlerinin artmasıyla pik potansiyellerinin daha pozitif değerlere kaydığı gözlemlenmiştir. pH 10' un üzerine çıkmasıyla pik potansiyellerinde tekrar daha negatif potansiyellere kaymanın olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni çok yüksek pH değerlerinde film yapısının değişmesi ve buna bağlı olarak elektrokatalitik etkisinin değişmesidir.



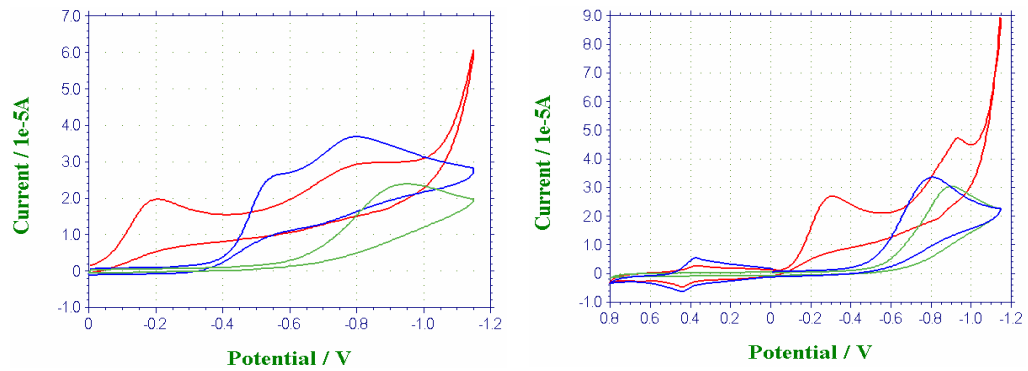
Şekil 4.31. O₂ ile doymuş pH 3 fosfat tamponunda (■) GC, (■) PVF-GC ve (■) PVF-Au-GC elektrotta oksijenin indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A: 0,0314cm², v:100mV/s)



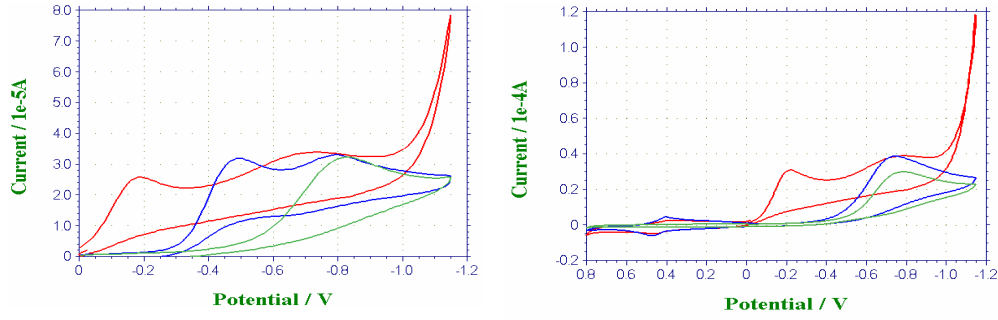
Şekil 4.32. O₂ ile doymun pH 4 fosfat tamponunda (■) GC, (■) PVF-GC ve (■) PVF-Au-GC elektrotta oksijenin indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüştümlü voltamogramları (A: 0,0314cm², v:100mV/s)



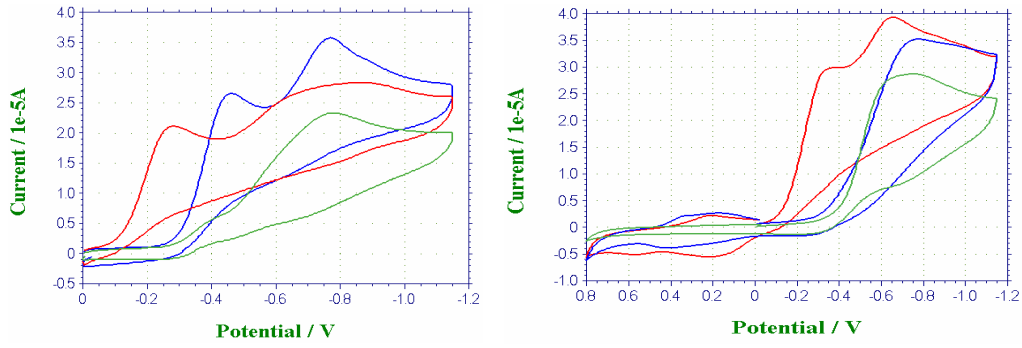
Şekil 4.33. O₂ ile doymun pH 5 fosfat tamponunda (■) GC, (■) PVF-GC ve (■) PVF-Au-GC elektrotta oksijenin indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüştümlü voltamogramları (A: 0,0314cm², v:100mV/s)



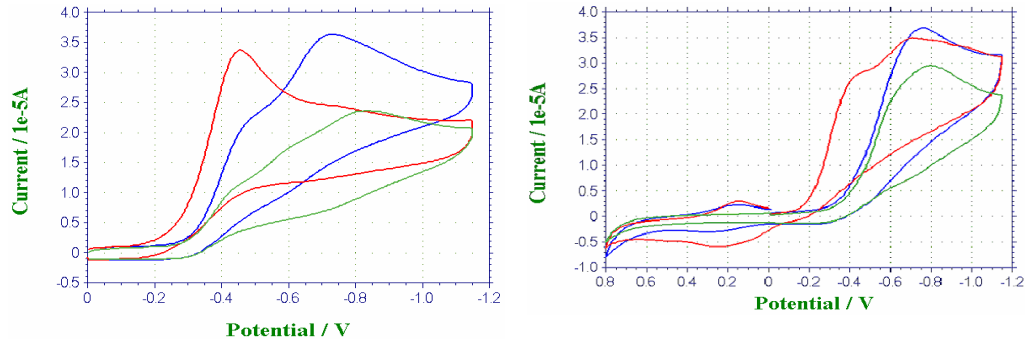
Şekil 4.34. O₂ ile doymun pH 6 fosfat tamponunda (■) GC, (■) PVF-GC ve (■) PVF-Au-GC elektrotta oksijenin indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüştümlü voltamogramları (A: 0,0314cm², v:100mV/s)



Şekil 4.35. O_2 ile doymuş pH 7 fosfat tamponunda (■) GC, (■) PVF-GC ve (■) PVF-Au-GC elektrotta oksijenin indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A: $0,0314\text{cm}^2$, v: 100mV/s)



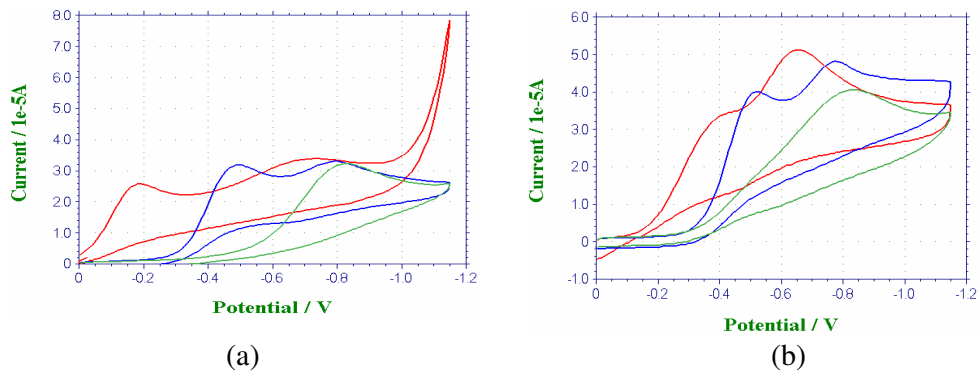
Şekil 4.36. O_2 ile doymuş pH 10 fosfat tamponunda (■) GC, (■) PVF-GC ve (■) PVF-Au-GC elektrotta oksijenin indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A: $0,0314\text{cm}^2$, v: 100mV/s)



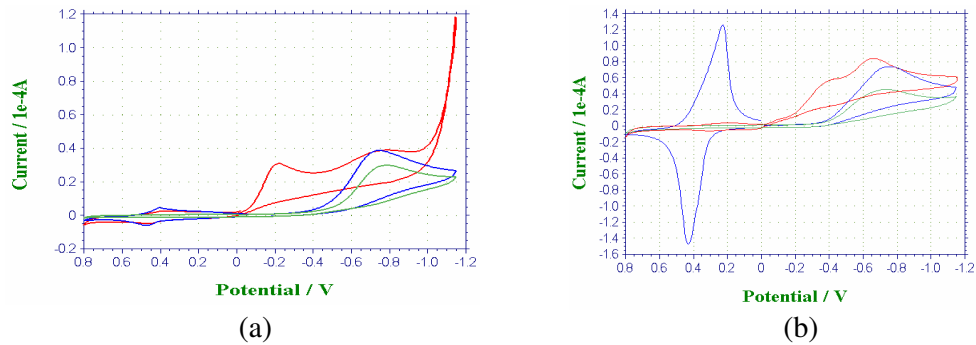
Şekil 4.37. O_2 ile doymuş pH 11 fosfat tamponunda (■) GC, (■) PVF-GC ve (■) PVF-Au-GC elektrotta oksijenin indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A: $0,0314\text{cm}^2$, v: 100mV/s)

4.5. O₂' in İndirgenme Reaksiyonuna Modifiye Yüzeyin Etkisi

Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da kaplanmamış GC elektrotta, PVF-GC ve PVF-Au-GC elektrotta O₂ ile doymuş 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin ve 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin oksijenin indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. PVF-Au-GC ve PVF-GC elektrotlardaki pik akımlarının kaplanmamış GC elektrotun pik akımına göre daha büyük olduğu ve pik potansiyellerinde pozitif bölgeye doğru bir kayma olduğu görülmektedir



Şekil 4.38. (■)GC elektrotta, (■)PVF-GC ve (■)PVF-Au-GC elektrotta O₂ ile doymuş (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin ve (b) 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin oksijenin indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları (A: 0,0314cm², v:100mV/s)



Şekil 4.39. (■)GC elektrotta, (■)PVF-GC ve (■) PVF-Au-GC elektrotta O₂ ile doymuş (a) 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinin ve (b) 0,1 M NaClO₄ çözeltisinin oksijenin indirgenmesine ait sürekli gerilim taraması sonucu elde edilen kararlı hal dönüşümlü voltamogramları(A: 0,0314cm², v:100mV/s)

Şekil 4.38.a ve şekil 4.38.b' deki voltamogramlardan görüleceği gibi GC elektrotta O_2 ' in indirgenmesine ait -0,83 V civarında bir pik gözlenmektedir. Bu indirgenme piki literatürde verilen mekanizmaya göre O_2 ' in peroksit'e iki elektronlu indirgenmesine aittir. Bizim çalışmamızda da kaplanmamış GC elektrotta yapılan kronoamperometrik çalışmada aktarılan elektron mol sayısı 2,04 olarak bulunmuştur.

Kaplanmamış GC elektrotta O_2 ' in indirgenme reaksiyonu için literatürde önerilen mekanizma aşağıda verilmiştir (Xu ve ark, 1996):



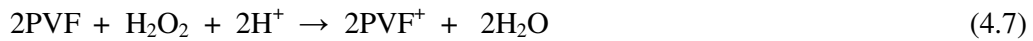
veya



İlk elektron transferinin ürünü olan radikal yapıdaki $O_2^{\cdot -}$ paramagnetik merkezlerlere ya da yüzeyin mikroskobik bölgelerine güçlü bir şekilde bağlanabilir (Taylor ve ark, 1975). Yüzeyin geri kalan kısmına adsorplanan hareketli $O_2^{\cdot -}$ iyonları ya hareketsiz $O_2^{\cdot -}$ iyonlarına doğru ya da disproporsiyonal reaksiyonun (4.3) olduğu diğer aktif bölgelere göç eder. Reaksiyon (4.3) $O_{2\text{ads}}^{\cdot -}$ ' nin protonlanması reaksiyonudur ve adsorpsiyon sonucu k_2 ' nin adsorplanma ile çözelti değerlerine göre arttığı önerilmiştir.

Şekil 4.38.a' da PVF-GC elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogramda O_2 ' in indirgenmesine ait -0,5 V ve -0,8 V civarında ve PVF-Au-GC elektrotta -0,2 V ve -0,75 V civarında iki indirgenme piki gözlenmektedir. PVF-GC elektrotta -0,5 V daki ve PVF-Au-GC elektrotta -0,2 V' daki indirgenme pikinin O_2 ' in peroksit'e iki elektronlu indirgenmesine, -0,75 V civarındaki indirgenme pikinin ise oluşan peroksitin iki elektron daha alarak suya indirgenmesine ait olduğu düşünülmüştür. PVF-GC ve PVF-Au-GC elektrotlarda yapılan kronoamperometrik çalışmalar bu sonucu desteklemektedir. Çizelge 4.1' de kronoamperometrik çalışmaların sonuçları

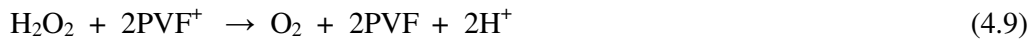
verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi modifiye elektrotlarda oksijenin indirgenmesi 2 elektron + 2 elektron toplam 4 elektronla indirgenme mekanizması ile gerçekleşmektedir, PVF-GC ve PVF-Au-GC elektrotlardaki birinci indirgenme pikinin O_2 ' nin H_2O_2 ' ye iki elektronlu indirgenmesine, ikinci indirgenme pikinin ise oluşan H_2O_2 ' nin H_2O ' ya iki elektronlu olarak indirgenmesine ait olduğu hesaplanan aktarılan elektron mol sayılarıyla bulunmuştur. Şekil.4.38' deki voltamogramlardan PVF-GC ve PVF-Au-GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesine ait iki pik oksijenin 2 + 2 elektronlu olarak indirgenmiş olduğunu göstermektedir. Oksijenin ikinci indirgenme piki için aktarılan elektron mol sayısı PVF-GC elektrot için 3,45 ve PVF-Au-GC için 3,94 olarak hesaplanmıştır, bu değerler 4,0'den küçüktür. Bunun nedeni GC üzerindeki PVF matriksinin H_2O_2 ' nin katalitik bozunmasına neden olmasıdır (Gülce, 1999).



Harcanan PVF merkezleri uygulanan potansiyelde yeniden üretilmektedir.



Çalışma grubumuzda yapılan daha önceki çalışmalarda PVF^+ merkezlerinin H_2O_2 ' nin yükseltgenmesinde aşağıdaki reaksiyona göre elektron transfer aracısı olarak davrandığı bulunmuştur(Gülce ve ark, 1995).



H_2O_2 , PVF merkezleri tarafından kimyasal olarak yükseltgenebilir ve oluşan PVF^+ merkezleri uygulanan potansiyelde elektrokimyasal olarak indirgenebilir. Ayrıca PVF^+ bölgeleri H_2O_2 tarafından kimyasal olarak indirgenmektedir. PVF merkezlerinin katalitik yenilenmesi ve PVF^+ merkezlerinin kimyasal indirgenmesi olayları yarışmalı olarak gerçekleşir.

PVF-GC ve PVF-Au-GC elektrotlarının O_2 ' in indirgenmesinde iki önemli katalitik etkisi vardır. (1) O_2 ' in indirgenme piki daha pozitif gerilimlere kaymaktadır,

(2) Pik akımları GC elektrotta gözlenene göre daha büyüktür ve iki indirgenme piki gözlenmektedir. PVF-GC ve PVF-Au-GC elektrotlarda O_2 ' in iki elektronlu indirgenmesine ait pik geriliminin daha pozitif gerilimlere kaymasının modifiye yüzeyin mekanizmada verilen (4.3) numaralı reaksiyonda gösterilen ve adsorplanmış türün reaksiyonunu içeren basamağı kolaylaştırması nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Modifiye elektrotlarda iki önemli olay söz konusudur. Birincisi, elektrot yüzeyindeki PVF kaplama ve altın biriktirilmesi oksijenin süperoksit (k_1) indirgenme hızını arttırmaktadır. İkincisi, adsorpsiyon $O_2^{\cdot-}$ nin protonlanmasını hızlandırarak indirgenme hızının artmasına neden olmaktadır. PVF kaplama ve altın biriktirme sonucu $O_{2ads}^{\cdot-}$ daki artış ya yeni adsorpsiyon bölgelerinin oluşumuna ya da mikroskobik yüzey alanında artışlara neden olabilir. Modifiye edilmiş yüzeylerde oksijenin indirgenmesine ait voltamogramda gözlenen değişiklikler $O_2^{\cdot-}$ adsorpsiyonundaki değişimlerle ve O_2 ' den $O_2^{\cdot-}$ nin üretim hızındaki değişimlerle açıklanabilir.

Çizelge 4.1. O_2 ile doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde PVF-GC, PVF-Au-GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesi sırasında aktarılan e^- mol sayısı

	<i>Cottrell Grafiğinin Eğimi</i>		<i>Aktarılan e^- mol sayısı(n)</i>	
	Birinci indirgenme piki	İkinci indirgenme piki	Birinci indirgenme piki	İkinci indirgenme piki
PVF-GC	20,176	33,236	2,09	3,45
PVF-Au-GC	20,489	37,995	2,13	3,94

PVF-GC elektrotta PVF' nin yükseltgenmesini de kapsayan bölgede sürekli gerilim taraması yapıldığında ise oksijenin indirgenmesi için aktarılan elektron mol sayısı 2,88 ~ 3 olarak bulunmuştur.

Oksijenin elektrokatalitik indirgenme reaksiyonuna ortam pH' ının da etkisi vardır. Ortam pH' ı pH 3 ile pH 11 arasındaki fosfat tampon çözeltilerinde pH' ın oksijenin indirgenme akımı üzerine etkisi incelenmiştir.

Çalışılan tüm pH değerlerinde PVF-GC ve PVF-Au-GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesine ait elde edilen akım değerlerinin temiz elektrotta elde edilenlerden daha büyük olduğu bulunmuştur. Farklı pH' lardaki fosfat tampon çözeltilerinde GC,

PVF-GC ve PVF-Au-GC elektrotlarda oksijenin indirgenmesi kronoamperometrik yöntemle de incelenmiştir. Kaplanmamış GC elektrotta oksijenin indirgenmesi asidik ve bazik ortamlarda 2 elektronlu gerçekleşmektedir. Oksijenin indirgenmesi PVF-GC ve PVF-Au-GC modifiye elektrotlarda pH 3 fosfat tamponunda oksijenin indirgenmesine ait tek indirgenme piki gözlenirken $\text{pH} \geq 4$ olduğunda iki indirgenme piki gözlenmekte, pik potansiyelleri daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. Yani pH 3 ile pH 10 arasında modifiye yüzeyin katalitik etkisinin daha iyi olduğu görülmektedir.

Bu deneysel sonuçlar şu şekilde açıklanabilir: yüzeyde adsorplanan O_2^- miktarı katalitik reaksiyonda önemli rol oynamaktadır. PVF matriksindeki ferrosen gruplar Fe(II) içeren sandviç formundadır. Fe(II)' nin O_2 ' e end-on konfigürasyonu ile bağlandığı iyi bilinmektedir ve böylece Fe(II)' den O_2 ' ye kısmi ya da tam elektron transferi gerçekleşirken donör-akseptör bağ oluşur. Elektron transferi tamamlandığında Fe(II), Fe(III)' e dönüşürken oksijen molekülleri de O_2^- süperoksit iyonlarına dönüşür (Gojkovic ve ark.,1994). PVF-GC elektrottaki ferrosen merkezleri iki önemli rol oynamaktadır. Bunlardan ilki ferrosen merkezlerinin O_2 ' nin süperoksite indirgenme hızını arttırması , ikincisi ise Fe(II)' nin O_2 ile koordinasyonu sayesinde adsorplanan süperoksit miktarını arttırmasıdır. Modifiye edilmiş yüzeylerde oksijenin indirgenmesine ait voltamogramda gözlenen değişiklikler O_2^- adsorpsiyonundaki değişimlerle ve O_2 ' den O_2^- ' nin üretim hızındaki değişimlerle açıklanır. Fe(II)' nin asidik ortamda kararlı olmadığı ve O_2 ' ye tamamen bağlanmadığı bilinmektedir. Ayrıca HO_2^- için pKa değeri yaklaşık olarak 4,8 olarak bulunmuştur (Taylor and ark., 1975). O_2^- ' nin protonlanma hızı asidik ortamlarda artarken adsorplanan süperoksit miktarı azalmaktadır. Böylelikle oksijenin indirgenmesine modifiye yüzeyin katalitik etkisinin artan asitlikle azaldığı gözlemlenmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmanın ilk aşamasında PVF için uygun çalışma koşulları belirlenmiş ve PVF-GC elektrot için metilen klorürde çözülmüş 10mg/mL PVF çözeltisi ve PVF' de bekletme süresi olarak 3 dk kullanılmıştır. Daha sonra Altın biriktirilmesi için gerekli çalışma aralığı belirlenmiş ve Au-PVF-GC elektrot için 0.5 mM KAuCl_4 çözeltisi ve bu çözeltide bekletme süresi olarak 3 dakika kabul edilmiştir.

Bu çalışmada oksijenin indirgenme reaksiyonu modifiye elektrotlarla mukayese edilebilmesi için öncelikle kaplanmamış GC elektrotta incelenmiş. 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde ve 0,1 M NaClO_4 çözeltisinde kaplanmamış GC elektrotta, PVF-GC ve PVF-Au-GC modifiye elektrotlarda tarama hızının oksijenin indirgenmesine etkisi incelenmiştir. Bu elektrotlarda tarama hızlarının artması ile oksijene ait pik akımlarının da arttığı gözlemlenmiştir. Tarama hızlarının kareköküne karşı pik akımlarının grafiklerinin oldukça doğrusal olduğu görülmüştür. Bu sonuç kaplanmamış elektrotta ve kaplanmış elektrotlarda oksijenin indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Aktarılan elektron mol sayısının hesaplanabilmesi için 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde GC elektrotta, PVF-GC ve PVF-Au-GC modifiye elektrotlarda kronoamperometrik çalışmalar yapılmıştır. Her bir elektrot için elde edilen Kronoamperometri cevap eğrilerinin kullanılmasıyla cottrell grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin eğimlerinde aktarılan elektron mol sayıları hesaplanmıştır. Oksijenin indirgenme reaksiyonu O_2 ile doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde GC elektrotta tek adımda 0,83 V' da 2-elektronlu gerçekleşirken; PVF-GC elektrotta negatif bölgeyi kapsayan potansiyel aralığında -0,5 V' da 2-elektronlu ve -0,8 V' da 2-elektronlu olmak üzere iki adımda toplam 4-elektronlu, PVF-Au-GC elektrotta fosfat tamponunda -0,5 V' da 2-elektronlu ve -0,75 V' da 2-elektronlu olmak üzere iki adımda toplam 4-elektronlu olarak gerçekleştiği dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri kullanılarak bulunmuştur.

Oksijenin indirgenme reaksiyonu O_2 ile doymuş 0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde PVF-GC elektrotta gerilim tarama sınırları PVF' nin elektroaktif olduğu bölgeyi de kapsayacak şekilde genişletildiğinde tek adımda ~3-elektronlu gerçekleşirken; PVF-GC elektrotta negatif bölgeyi kapsayan gerilim tarama sınırında

ve PVF-Au-GC elektrotta 2+2 elektronlu olmak üzere iki adımda toplam 4 elektronlu olarak gerçekleştiği bulunmuştur. Bu sonuç film yapısında Au biriktirmenin elektrokatalitik davranışı olumlu yönde etkilediğini göstermektedir.

0,1 M pH 7 fosfat tampon çözeltisinde gerilim tarama sınırları PVF' nin elektroaktif olduğu bölgeyi de kapsayacak şekilde genişletildiğinde, bu gerilim taraması sırasında PVF filminin elektroaktivitesinin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Filmin elektroaktivitesinin fosfat tamponunda azalması, fosfat iyonları içeren ortamda yapılan sürekli gerilim taraması sırasında yapıya fosfat iyonlarının girmesi nedeniyledir. PVF'nin elektroaktivitesinin yapısındaki karşıt iyon türüne bağlı olarak değiştiği literatürde verilmiştir (Gülce 1995). Burada dikkati çeken nokta yapıya fosfat iyonlarının girmesiyle filmin elektrokatalitik davranışının değişmesi ve oksijenin indirgenmesine ait tek pikin elde edilmesidir.

Altın biriktirme işleminde 0,5 mM ve daha büyük derişimlerde KAuCl_4 çözeltisi kullanıldığı zaman oksijenin indirgenmesine ait birinci pikin geriliminde dikkate değer miktarda pozitif yöne kayma gözlenmiştir. Bu pik 0,5 den daha küçük derişimlerde -0,45 V civarında gözlenirken 0,5 mM ve daha büyük derişimlerde -0,20 V civarında gözlenmiştir.

Oksijenin indirgenme reaksiyonu GC, PVF-GC ve PVF-Au-GC elektrotlarda farklı pH'lardaki fosfat tamponlarında çalışılmıştır. Bütün pH'larda modifiye elektrotlarda gözlenen pik akımları kaplanmamış camsı karbon elektrotta gözlenenlerden daha büyüktür ve oksijenin indirgenmesinde aktarılan elektron mol sayıları da modifiye elektrotlar için daha büyük bulunmuştur. Bütün bu sonuçlar PVF-GC ve PVF-Au-GC elektrotların oksijenin indirgenmesinde katalitik etkisi olduğunu göstermektedir. PVF-GC ve PVF-Au-GC elektrotlar kendi aralarında karşılaştırılacak olursa PVF-Au-GC elektrotlarda gözlene pik akımları her zaman PVF-GC elektroda gözlenen akımlardan daha büyüktür. Bu da PVF yapısında Au biriktirilmesinin PVF' nin elektrokatalitik aktivitesini arttırdığını göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- Aso, B. C., Kunitake, T., and Nakashima, T., 1969. Cationic Polymerization and Copolymerization of Vinylferrocene, *Die Makromolekulare Chemie*, 124,232-240.
- Bron, M., Bogdanoff, P., Fiechter, S. and Tributsch, H., 2005. Enhancement of oxygen electroreduction activity via surface modification of carbon supported ruthenium nanoparticles: A new class of electrocatalysts, *Journ. of Electroan. Chem.*, 578, 339-344.
- Choi, Y., Jeon, S., Park, J., Chjo, K., 1997. Electrocatalytic reduction of dioxygen by quadruply aza bridged closely interfaced cofacial bis(5,10,15,20-tetraphenylporphyrin)s in various pH solutions, *Electrochimica Acta*, Vol. 42, 1287-1293.
- Daum, P., Lenhard, J. R., Rolinson, D., Murray, R. W., 1980. Diffusional charge transport through ultrathin films of radiofrequency plasma polymerized vinylferrocene at low temperature, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4649-4653.
- Domenech, A., Alarcon, J., 2002. Determination of hydrogen peroxide using glassy carbon and graphite/polyester composite electrodes modified by vanadium-doped zirconias, *Anal. Chem. Acta*, 452, 11-22.
- El-Deab, M. S., Ohsaka, T., 2002. An extraordinary electrocatalytic reduction of oxygen on gold nanoparticles-electrodeposited gold electrodes, *Electrochem. Commun.*, 4, 288-292.
- El-Deab, M.S., Sotomura T. and Ohsaka, T., Oxygen reduction at Au nanoparticles electrodeposited on different carbon substrates, *Electrochimica Acta*, 52, electrochemical energy conversion and storage-ise meeting 2005 - Selection of papers from the 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 2005, Busan, Korea, 2006, 1792-1798.
- El-Deab, M.S., Sotomura T. and Ohsaka, T., 2005. Oxygen reduction at electrochemically deposited crystallographically oriented Au(1 0 0)-like gold nanoparticles, *Electrochem. Comm.*, 7, 29-34.

- Gajendran, P., Vijayanand, S. and Saraswathi, R., 2007. Investigation of oxygen reduction at platinum loaded poly(o-phenylenediamine) electrode in acid medium, *Journ. of Electroanal. Chem.*, 601, 132-138.
- Gülce, H., 1993. Polivinilferrosen Modifiye Elektrodunun Sulu ve Susuz ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışı, Hacettepe Ün. Fen Bil. Enst, Doktora Tezi, 111 s, Ankara.
- Gülce, H., Özyörük, H., Yıldız, A., 1994-a. Electrochemical reduction of anthracenes on poly(vinilyferrocenium) coated Pt electrodes in acetonitrile, *Phys. Chem.*, 98, 228-233.
- Gülce, H., Özyörük, H., Yıldız, A., 1994-b. Electrochemical oxidation of anthracenes on poly(vinilyferrocenium) coated Pt electrodes in acetonitrile, *Phys. Chem.*, 98, 828-832.
- Gülce, H., Özyörük, H., Yıldız, A., 1995. Electrochemical response of poly(vinylferrocenium)-coated Pt electrodes to some anions in aqueous Media, *Electroanalysis*, 7, 178-183.
- Gülce, H., Özyörük, H., Çelebi, S.S. and Yildiz, A., 1995. Amperometric enzyme electrode for aerobic glucose monitoring prepared by glucose oxidase immobilized in poly(vinylferrocenium), *Journ. of Electroanal. Chem.*, 394, 63-70.
- Gojkovic, S. L., Zecevic, S. K. and Drazic, D. M., 1994. Oxygen reduction on iron—Part VI. Processes in alkaline solutions, *Electrochimica Acta*, 39, 975-982
- Gokdogan, O., Sulak, M. and Gulce, H., 2006. Investigation of oxygen electroreduction on polyvinylferrocene coated glassy carbon electrodes, *Chem. Eng. Journal*, 116, 39-45.
- Higuchi, E., Uchida, H. and Watanabe, M. 2005. Effect of loading level in platinum-dispersed carbon black electrocatalysts on oxygen reduction activity evaluated by rotating disk electrode, *Journ. of Electroanal. Chem.*, 583, 69-76.
- Jasin, D., Abu-Rabi, A., Mentus S., and Jovanovic, D., 2007. Oxygen reduction reaction on spontaneously and potentiodynamically formed Au/TiO₂ composite surfaces, *Electrochimica Acta*, 52, Pages 4581-4588.

- Ju, H., Shen, C., 2001. Electrocatalytic reduction and determination of dissolved oxygen at a poly(nile blue) modified electrode, *Electroanalysis*, 13, 789-793.
- Jiang, J. and Yi, B., 2005. Thickness effects of a carbon-supported platinum catalyst layer on the electrochemical reduction of oxygen in sulfuric acid solution, *Journ. of Electroa. Chem.*, 577, 107-115.
- Jurmann, G., Schiffrin, D. J. and Tammeveski, K., 2007. The pH-dependence of oxygen reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes, *Electrochimica Acta*, In Press, Corrected Proof, Available online
- Iwakura, C., Kawai, T., Nojima, M., Yoneyama, H., 1987. A new electrode-active material for polymer batteries-polvinylferrocene, *Journal of the Electrochem. Society*, 134, 791-794
- Kavanoz, M., Gülce, H., Yıldız, A., 2004. Anodic stripping voltammetric determination of gold on a polyvinylferrocene coated glassy carbon electrode, *Turkish Journal of Chem.*, 28, 287-297.
- Khorasani-Motlagh, M., Noroozifar, M., Ghaemi, A., Safari, N., 2004. Iron(III) octaethylporphyrin chloride supported on glassy carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction, *J.Electroanal. Chem.*, 565, 115-120.
- Kjellin, P., Ekstrom, H., Lindbergh G., and Palmqvist, A.E.C., 2007. On the activity and stability of Sr₃NiPtO₆ and Sr₃CuPtO₆ as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in a polymer electrolyte fuel cell, *Journ. of Power Sourc.*, 168, 346-350.
- Kongkanand A., Susumu K., 2003. Oxygen reduction at silver monolayer islands deposited on gold substrate. *Electrochem. Com.* 5, 133-137.
- Lee, K., Zhang, L., Zhang, J., 2007. Ternary non-noble metal chalcogenide (W-Co-Se) as electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Electrochem. Com.* 9, 1704-1708.

- Li, Y., Lenigk, R., Wu, X., Gruendig, B., Dong, S., Renneberg, R., 1998. Investigation of oxygen and hydrogen peroxide reduction on platinum particles dispersed on poly(o-phenylenediamine) film modified glassy carbon electrodes, *Electroanalysis*, 10, 671-676
- Li, X., and Hsing, I-M., 2007. Electrochemical and physicochemical characterizations of methanol-tolerant platinum-macrocycle cocatalyst for oxygen reduction, *Electrochimica Acta*, 52, 5462-5469.
- Lu, Y. and Reddy, R. G., 2007. The electrochemical behavior of cobalt phthalocyanine/platinum as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for DMFC, *Electrochimica Acta*, 52, 2562-2569.
- Mustain, W.E., ve Prakash , J., 2007. Kinetics and mechanism for the oxygenreduction reaction on polycrystalline cobalt-palladium electrocatalysts in acid media, *Journ. of Power Source*, 170, 28-37.
- Murray, R.W., 1984. Chemical modified electrodes, *Electroanal. Chem.*, 13, c191-368
- Murray, R.W., Ewing, A. G., Durst, R. A., 1987. Chemically modified electrodes molecular design for electroanalysis, *Anal. Chem.*, 59, 379A-390A.
- Park, K.-W., Han D.-S. and Sung, Y.-E., 2006. PtRh alloy nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction for use in direct methanol fuel cells, *Journ. of Power Sourc.*, 163, 82-86.
- Peerce, P. J. And Bard, A. J., 1980. Polymer films on electrodes part II. Film structure and mechanism of electron transfer with electrodeposited poly(vinylferrocene), *J.Electroanal. Chem.*, 112, 97-115.
- Peerce, P. J. And Bard, A. J., 1980. Polymer films on electrodes part I. The application of poly(vinylferrocene)-coated platinum electrodes as reference electrodes in acetonitrile, *J.Electroanal. Chem.*, 108, 121-125.
- Peerce, P. J. And Bard, A. J., 1980. Polymer films on electrodes part III. Digital simulation for cyclic voltametry electroactive polymer film and electrochemistry of poly(vinylferrocene) on platinum, *J.Electroanal. Chem.* 114, 89-115.

- Oyama, N. And Anson, F. C., 1980. Electrostatic binding of metal complexes to electrode surfaces coated with highly charged polymeric films, *J. Electrochem. Soc.*, Accelerated brief communication, 127, 247.
- Oyama, N. And Anson, F. C., 1980. Electrostatic binding of metal complexes to electrode surfaces coated with highly charged polymeric films, *J. Electrochem. Soc.*, Accelerated brief communication, 127, 249.
- Ramirez, G., Trollund, E., Isaacs, M., Arijo, F., Zagal, J., Costamagna, J., Aguirre, M.J., 2002. Electroreduction of molecular oxygen on poly-iron-tetraaminophthalocyanine modified electrodes, *Electroanalysis*, 14, 540-545.
- Schulenburg, H., Hilgendorff, M., Dorbandt, I., Radnik, J Bogdanoff, P., Fiechter, S., Bron, M. and Tributsch, H., 2006. Oxygen reduction at carbon supported ruthenium-selenium catalysts: Selenium as promoter and stabilizer of catalytic activity, *Journ. of Power Sourc*, Selected papers from the 88th Bunsenkolloquium - In honour of Prof. Dr. Jurgen Garche's 60th birthday, 155, 47-51.
- Zheng, J.-S., Zhang, X.-S., Li, P., Zhu, J., Zhou X.-G. and Yuan, W.-K., 2007. Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium electrocatalyst, *Electrochem. Com.*, 9, 895-900.
- Shirota, Y., Kakuta, T. And Mikawa, H., 1984. Electrochemical oxidation poly(vinylferrocene) with cocurrent precipitation on the electrode; precipitation of an electrically conducting polymer, *Macromol Chem.*, 5, 337.
- Taylor, R.J., and Humffray, A.A., 1975. Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: II. Oxygen reduction in solutions of high pH (pH>10), *Journ. of Electroanal. Chem.*, 64, 63-84
- Taylor, R.J., and Humffray, A.A., 1975. Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: III. Oxygen reduction in solutions of low pH (pH<10) *Journ. of Electroanal. Chem.*, 64, 85-94
- Tse, Y., Janda, P., Lam, H., Zhang, J., Pietro, W. J., Lever, A. B. P., 1997. Monomeric and polymeric tetra-aminophthalocyanatocobalt(II) modified

electrodes: electrocatalytic reduction of oxygen, J. Porphyrins and Phthalocyanines, Vol.1, 3-16.

- Umana, M., Rolinson, D. R., Nowak, R., Daum, P., Murray, R. W., 1980. X-Ray photoelectron spectroscopy of metal, metal oxide and carbon electrode surfaces chemically modified with ferrocene and ferricenium, *Surface science*, 101, 295.
- Vaik, K., Schiffrin D. J. and Tammeveski, K., 2004. Electrochemical reduction of oxygen on anodically pre-treated and chemically grafted glassy carbon electrodes in alkaline solutions, *Electrochem.Com.*, 6, 1-5.
- Xu, J., Huang, W., McCreery, R.L., 1996, Isotope and surface preparation effects on alkaline dioxygen reduction at carbon electrodes, *J. Electroanal.Chem.* 410, 235-242.
- Xu, W., Zhou, X., Liu, C., Xing, W., and Lu, T., 2007. The real role of carbon in Pt/C catalysts for oxygen reduction reaction, *Electrochemistry Communications*, 9, 1002-1006.
- Wang, W., Zheng, D., Du, D., Zou, Z., Zhang, X., Xia, B., Yang H., and Akins, D.L., 2007. Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Journ. of Power Sourc.*, 167, 243-249.
- ZHOU, D., LU X. and LIU, D., 2006. Electro-catalytic effect of manganese oxide on oxygen reduction at teflonbonded carbon electrode, *Transac. of Nonferrous Metals Soc.of China* 16, 217-222.