


Farklı Metalik Parçacıklarla Modifiye Edilmiş Polikaprolakton Filmlerin Difüzyon Katsayısına Etkisi

Muhammet Samet KILIÇ^{1*} 

Öz

Modifiye elektrotların arzu edilen özelliklere göre tasarlanması (biyo)elektro-katalitik ve (biyo)sensör gibi farklı çalışma alanları için büyük bir çeşitlilik sağlamaktadır. Kullanılacak modifiye filmlerin elektrot yüzeylerindeki elektrokimyasal davranışı çalışmaların analitik parametrelerine etki etmektedir. Bu çalışmada, modifiye elektrotların (polikaprolakton/iridyum(IV) oksit (PCL/(IrO₂)), polikaprolakton/kobalt(II) oksit (PCL/CoO), polikaprolakton/alüminyum oksit (PCL/Al₂O₃) ve polikaprolakton/ferrosen (PCL/Fe (C₅H₅)₂)) yüzeylerinde potasyum hekzasiyanoferratin [K₃Fe(CN)₆] redoks reaksiyonu döngüsel voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen voltamogram dataları ve Randles-Sevcik denklemi yardımıyla her bir kompozit için oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Kompozit filmlerin difüzyon katsayısı değerleri birbirleriyle kıyaslanmış ve [K₃Fe(CN)₆]’dan sağlanan demir iyonlarının IrO₂ ile modifiye edilmiş elektrodun yüzeyinde, hazırlanan diğer modifiye elektrotlara göre daha iyi oksidasyon ve redüksiyon performansı gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Difüzyon katsayısı, Randles-Sevcik denklemi, iridyum oksit, kobalt oksit, alüminyum oksit, ferrosen.

Effect of Polycaprolactone Films Modified with Different Metallic Particles on Diffusion Coefficient

Abstract

Designing modified electrodes according to the desired properties provides a great diversity for different fields of study such as (bio)electro-catalytic and (bio)sensor. The electrochemical behavior of the modified films to be used on the electrode surfaces affects the analytical parameters of the studies. In this study, the redox reaction of potassium hexacyanoferrate [K₃Fe(CN)₆] on the surfaces of modified electrodes (polycaprolactone/iridium(IV) oxide (PCL/(IrO₂)), polycaprolactone/cobalt(II) oxide (PCL/CoO), polycaprolactone/aluminum oxide (PCL/Al₂O₃) and polycaprolactone/ferrocene (PCL/Fe (C₅H₅)₂)) was carried out by cyclic voltammetry technique. Oxidation and reduction diffusion coefficients were calculated for each composite using the voltammogram data and Randles-Sevcik equation. The diffusion coefficient values of the composite films were compared with each other and it was found that the iron ions provided from [K₃Fe(CN)₆] showed better oxidation and reduction performance on the surface of the IrO₂ modified electrode than the other prepared modified electrodes.

Keywords: Diffusion coefficient, Randles-Sevcik equation, iridium oxide, cobalt oxide, aluminum oxide, ferrocene.

¹Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Zonguldak, Türkiye, msametk@beun.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 05.01.2024

Kabul/Accepted: 10.10.2024

Yayın/Published: 15.12.2024

1. Giriş

Elektrokimyasal uygulamalarda kullanılan elektrotlar dar potansiyel aralığı, düşük tespit limiti, zayıf hassasiyet ve tekrarlanabilirlik gibi konularda sınırlayıcı bir etki yaratabilir. Bu sorunların üstesinden gelebilmek amacıyla, elektrot yüzeylerini modifiye etmek için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Polimerler, redoks-aktif moleküller, nanopartiküller ve elektrot aktivasyonları gibi materyal ve yöntemler kullanılarak elektrotların performansı artırılmaya çalışılmaktadır. Elektrot modifikasyonu; daha geniş bir yüzey alanı ile artan elektro-katalitik aktivite, elektrot yüzeyinde daha hızlı difüzyon, analit ve elektrot arasında hızlı elektron transferi, hedef analite karşı gelişmiş elektrot hassasiyeti ve daha az girişim sağlayabilmektedir (Doninive ark., 2018; Meenakshive ark., 2021; Sarakatsanouve ark., 2023). Sonuç olarak modifiye elektrotların arzu edilen özelliklere göre tasarlanması (biyo)elektro-katalitik ve (biyo)sensör gibi farklı çalışma alanları için büyük bir verimlilik ve çeşitlilik sağlamaktadır. Metal/metal oksitler, direkt olarak elektrot yüzeylerine farklı tekniklerle veya polimerlerle kompozit oluşturularak kaplanabilen materyallerdir (Zadehnazari, 2023). Yüksek elektrik iletkenlikleri, dayanıklı ve aşınmaya karşı mukavemetli olmaları sebebiyle elektrot modifikasyonlarında sıkça tercih edilmektedirler.

Döngüsel voltametri (CV), elektroaktif türlerin karakterizasyonu için kullanılan çok yönlü elektrokimyasal bir tekniktir. CV, redoks reaksiyonlarında elektron transferi, heterojen hız sabiti, entropi ve difüzyon katsayısı gibi termodinamik ve kinetik parametrelerin değerlendirilmesinde değerli bilgiler sunabilmektedir (Beshahwored, 2020). CV çalışmasından elde edilen veriler yardımıyla Randles-Sevcik denklemi kullanılarak difüzyon katsayısı hesabı yapılabilmektedir. Çözelti içerisindeki bir türün ya da kaplamanın difüzyon katsayısı; sıcaklık, viskozite, elektrolit, kaplama materyali ve elektrot yüzeylerindeki miktarı gibi parametrelere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Randles-Sevcik denklemi, elektrot tasarımını ve performansını optimize etmenin yanı sıra elektrokimyasal sistemlerin davranışını incelemek için çeşitli uygulamalarda kullanılan önemli bir eşitliktir. Örneğin, Abood ve arkadaşlarının (2019) rapor etmiş olduğu bir çalışmada, MnO₂ nanopartikülleriyle modifiye edilmiş karbon pasta elektrot ile ilaçlarda eser miktarda Mn ölçümü yapabilmek için elektriksel bir yöntem önerilmiştir. Yapılan çeşitli analizlerin yanı sıra tasarlanan elektrodun elektro-oksidasyonu üzerine sıcaklığın etkisi 15-35 °C aralığında difüzyon katsayılarının karşılaştırılmasıyla incelenmiş ve rapor edilmiştir (Aboodve ark., 2019). Bir başka araştırmada; tarama hızının, sıcaklığın ve solvent ortamının viskozite ve donör sayısı gibi özelliklerinin değiştirilmesinin Fe(C₅H₅)₂'nin elektrokimyasal davranışı üzerindeki etkileri difüzyon katsayılarının hesaplanmasıyla incelenmiştir. Çalışmada, Fe(C₅H₅)₂'nin farklı çözücülerdeki difüzyon katsayısının çözücü ortamın viskozitesi ile ters orantılı olduğu rapor edilmiştir (Tsierkezos, 2007). Mundinamani ve Rabinal (2014) çalışmalarında, döngüsel voltametri tekniğinin

süperkapasitörler olarak bilinen enerji depolama cihazlarının karakterizasyonunda ve geliştirilmesinde önemli bir role sahip olduğunu vurgulamış ve elektrokimyasal bir hücrede elektrot, elektrot yüzey modifikasyonu ve elektrolit çözeltisinin rolü üzerine döngüsel voltametik çalışmalar yürütmüştür. Çalışmada karbon ve antimon ile katkılanmış kalay oksit film, elektrot materyali olarak CV tekniği ile test edilmiştir. Elde edilen voltamogramların aracılığı ile difüzyon katsayıları hesaplanmış ve elektrot materyal seçiminin önemi hesaplanan değerlerle yorumlanmıştır (S.P. Mundinamani, 2014). Rapor edilen bir başka çalışmada ilaç endüstrisi açısından önem arz eden guava suyundaki askorbik asit elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Randles-Sevcik denklemi kullanılarak farklı sıcaklıklar (15-45 °C) için difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Sistemde sıcaklığın etkisi difüzyon katsayıları sonuçlarıyla tespit edilmiş ve sıcaklık artışının difüzyon katsayısı değerini artırdığı rapor edilmiştir (K. B. A. Ang, 2020). Literatür sonuçlarından da anlaşıldığı üzere difüzyon katsayısı elektrokimyanın farklı çalışma alanları için elektrot seçimi, elektrot yüzey modifikasyonu, sıcaklık ve solvent etkisi gibi elektrokimyasal davranışları etkileyen parametrelerin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Difüzyon katsayısının tespitiyle, sistemin elektrokimyasal davranışının incelenmesinin yanı sıra söz konusu parametrelerin sistem performansına etkisi tespit edilerek ilgili çalışmalarda optimum şartlar ve malzemeler kullanılabilir.

Bu çalışmada PCL; IrO₂, CoO, Al₂O₃ ve Fe(C₅H₅)₂ ile ayrı ayrı katkılanarak dört farklı kompozit malzeme hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitler ile altın elektrot yüzeyinde ince filmler oluşturulmuştur. Döngüsel voltametri tekniğinden ve Randles-Sevcik denkleminden faydalanılarak hesaplanan difüzyon katsayısı değerlerine göre, filmlerin etkinliği birbirleriyle kıyaslanarak değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Kimyasallar ve Aparatlar

PCL (ortalama Mn = 80000), IrO₂, CoO, Fe (C₅H₅)₂, Al₂O₃, [K₃Fe(CN)₆], sodyum klorür (NaCl) ve diklorometan (99,9%) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler CHI 1040B model potansiyostat (USA) ile yürütülmüştür ve cihaz CH Instruments firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan altın elektrot (Au, çap = 2 mm), platin karşıt elektrot (Pt), Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrot ve cam reaksiyon hücre yine aynı firmadan satın alınmıştır. RK 100 H Sonorex marka ultrasonik banyo, Bandelin (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

2.2. Elektrot Temizleme Prosedürü

Deneysel düzenek, çalışma elektrodu (Au), referans elektrot (Ag/AgCl), karşıt elektrot (Pt), cam reaksiyon hücresi ve potansiyostattan oluşmaktadır. Au elektrot yüzeyi her kullanımdan önce birkaç aşamalı temizlik işleminden geçirilmiştir. Öncelikle, 1-0,3-0,05 mikron boyutundaki üç farklı γ -alüminyum tozu (elektrot temizleme kiti) ile zımparalanarak temizlenmiş ve daha sonrasında ultra saf su ile yıkanmıştır. Ardından Au elektrot, 50 mM potasyum hidroksit (KOH) ve hidrojen peroksit (H_2O_2 , %25) içeren sulu bir çözeltide 10 dakika boyunca bekletilmiş ve tekrar ultra saf su ile yıkanmıştır. Temizleme prosedürünün son basamağında, elektrodun yaklaşık 2 dakika boyunca CV çekimi yapılmıştır, CV taranan her potansiyel değerinde kararlı hal akımına ulaşılan kadar sürdürülmüştür (deneysel parametreler; 50 mM KOH içeren çözeltide, $+0,05 V s^{-1}$ tarama hızında ve $+0,2 - +1,2 V$ arasında). Elektrot son bir kez ultra saf su ile yıkanmış ve yüzey oda sıcaklığında kurutulmuştur.

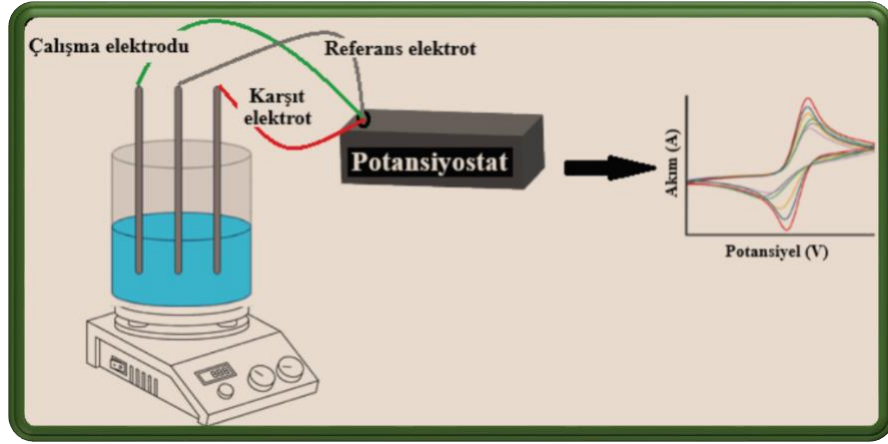
2.3. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanışı

40 mg PCL, 40 mL diklorometanda çözülerek $10 mg mL^{-1}$ konsantrasyonuna sahip bir polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti 10'er mL olacak şekilde 4 eşit parçaya bölünmüştür. Konsantrasyonları 10 mM olacak şekilde hesaplanan IrO_2 (0,0224 g), CoO (0,0075 g), Al_2O_3 (0,0102 g) ve $Fe(C_5H_5)_2$ (0,0186 g); 4 eşit parçaya bölünen 10 mL'lik PCL çözeltilerine ayrı ayrı ilave edilmiş ve farklı metalik parçacık içeren 4 çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler 1 litre su içeren ultrasonik banyoda 5 dakika bekletilmiş ve metalik parçacıkların çözeltiler içerisinde disperse olması sağlanmıştır (Dickson ve ark., 2012). $\pi d^2/4$ formülüne ($\pi = 3,14$, d: çap) göre $0,0314 cm^2$ 'lik alana sahip, 4 adet Au elektrot yüzeyine PCL/ IrO_2 , PCL/CoO, PCL/ Al_2O_3 ve PCL/ $Fe(C_5H_5)_2$ çözeltilerinden (her bir Au elektroda sadece bir metalik parçacık içeren çözelti damlatılmıştır) ayrı ayrı 3'er μL damlatılmış ve oda sıcaklığında çözücüsünün uçması beklenmiştir.

2.4. Elektrokimyasal Ölçümler

Deneysel düzenek, potansiyostat ile bağlantısı olan ve bir reaksiyon hücresi içerisine daldırılmış üçlü elektrot sisteminden (çalışma elektrodu, referans elektrot (Ag/AgCl) ve karşıt elektrot (Pt çubuk)) oluşmaktadır. Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 1'de sunulmuştur. Deneysel ölçümler, CV tekniği ile $(-0,2) - (+0,6) V$ 'luk potansiyel aralığında, $(+0,01) - (+0,8) V s^{-1}$ arasında değişen tarama hızlarında, 10 mM [$K_3Fe(CN)_6$] ve 100 mM NaCl içeren 10 mL'lik bir çözelti

ortamında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler her bir tarama hızında 4 segment (2 döngü) olarak kaydedilmiştir. Tüm deneysel çalışmalar 25 °C’de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Üçlü elektrot sistemi ve bağlantılarının şematik gösterimi.

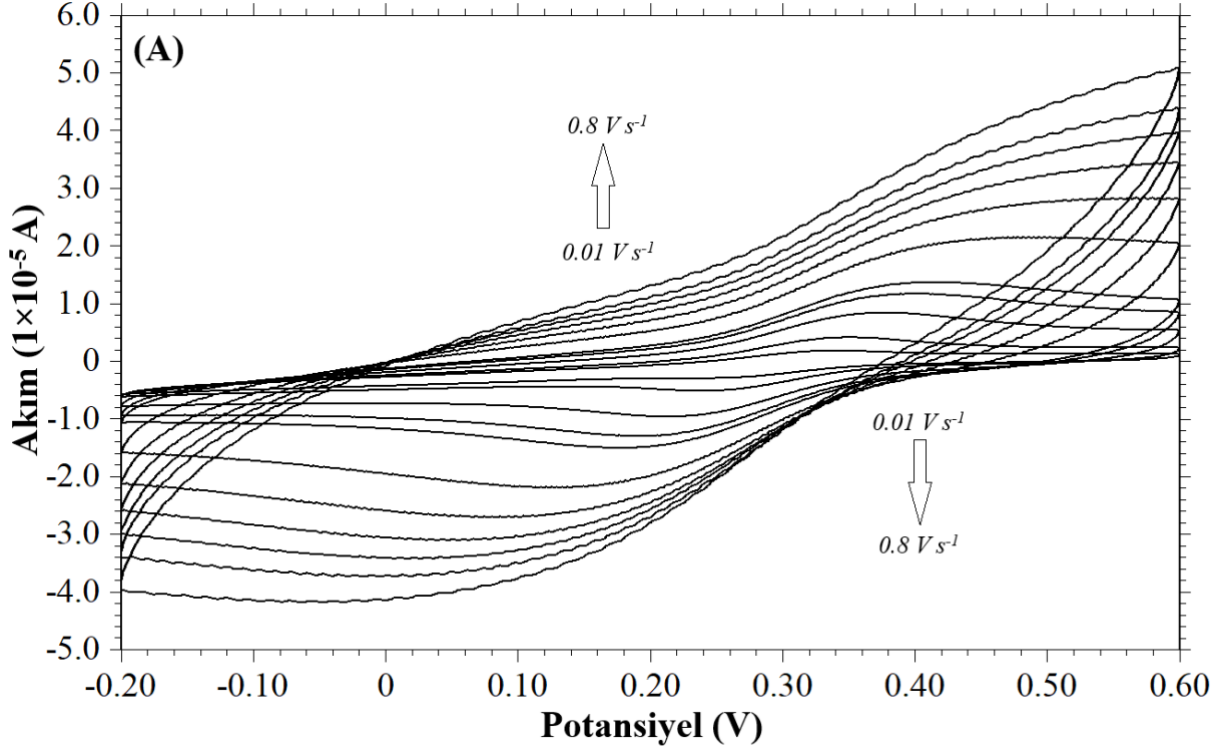
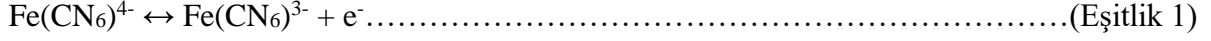
3. Bulgular ve Tartışma

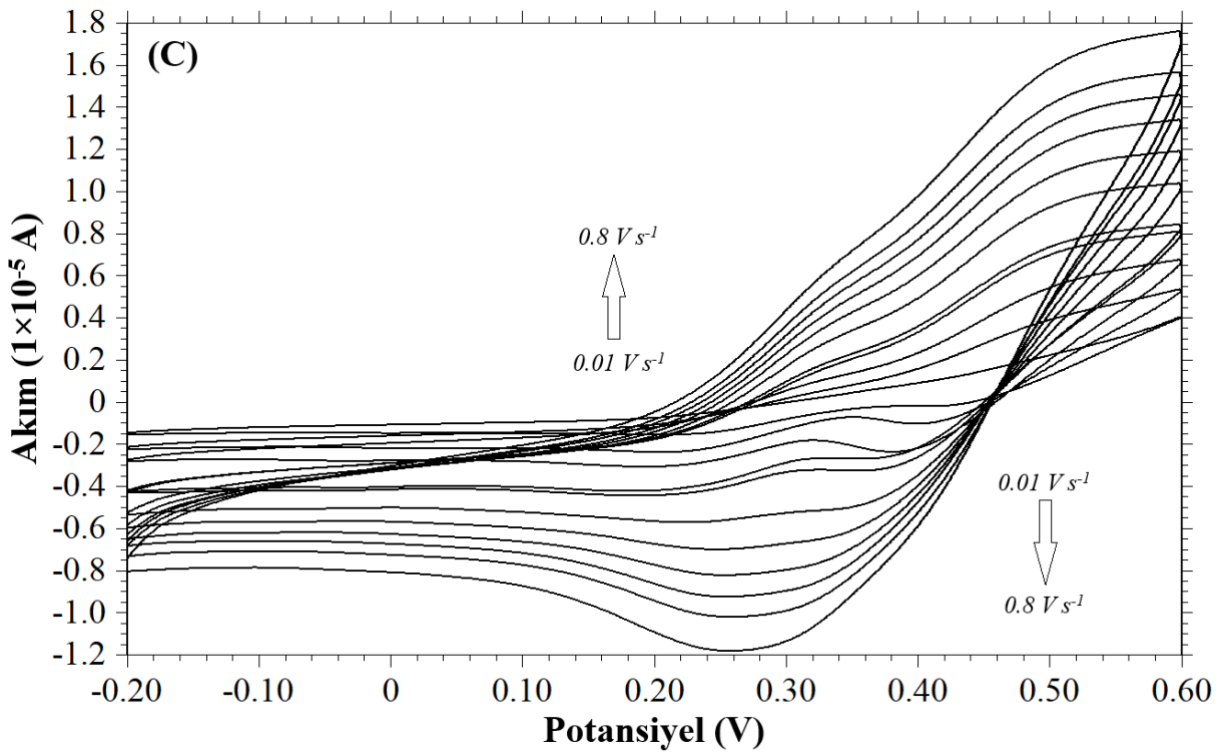
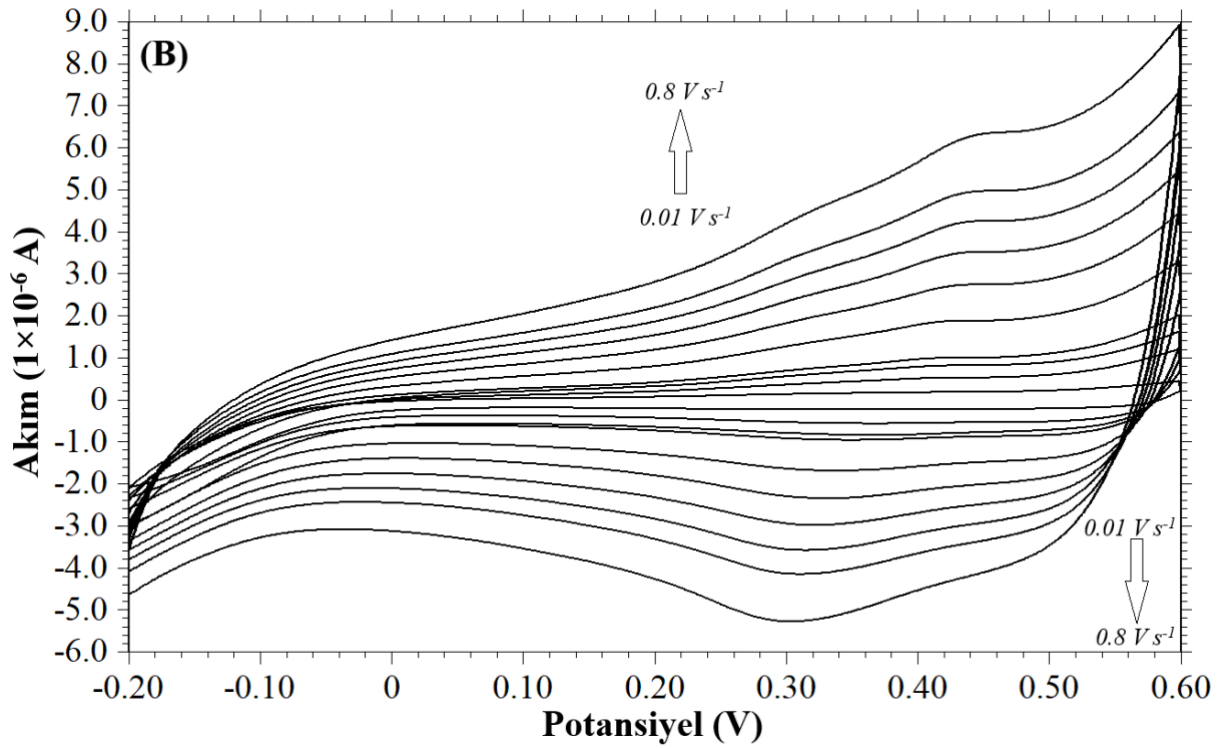
3.1. Döngüsel Voltametri Analizleri ve Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması

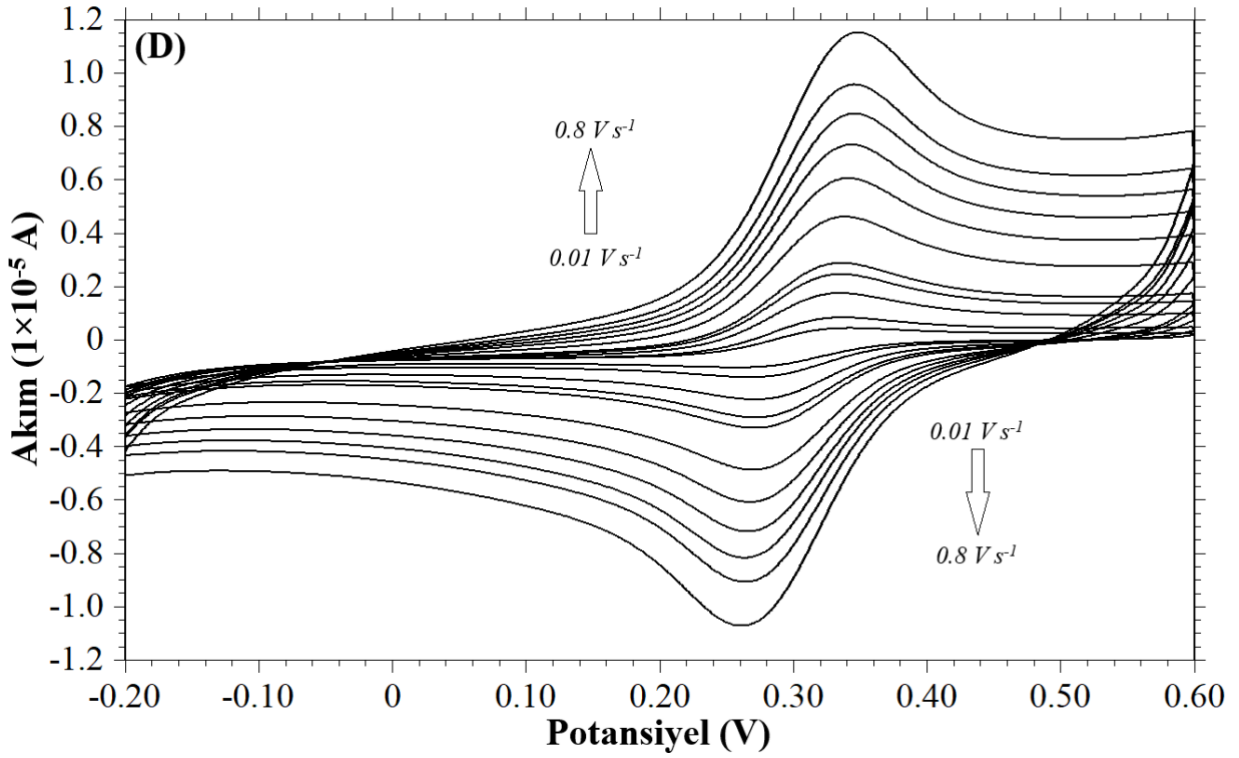
CV tekniği malzemelerin elektrokimyasal davranışı hakkında nitel inceleme sağlayan ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. CV ile elektroaktif türlerin redoks potansiyellerinin hızlı bir şekilde bulunabilmesi ve ortamın redoks süreci üzerindeki etkisinin incelenebilmesi, tekniği öne çıkaran özelliklerdendir (Beshahwored, 2020). Bu özelliklerden hareketle, farklı malzemelerle kaplı yüzeylerin elektrokimyasal davranışları incelenerek tasarlanan sistem için en uygun materyal seçimi yapılabilir. Bu amaçla deneylerde elektroaktif bir malzeme olan $[K_3Fe(CN)_6]$ 'ün redoks reaksiyonlarından faydalanılmış ve ilgili reaksiyon Eşitlik 1’de sunulmuştur. Reaksiyonun sağ tarafa kayması oksidasyonu, sol tarafa kayması redüksiyonu göstermektedir. Farklı metalik malzemelerle hazırlanan 4 farklı çalışma elektrodu Bölüm 2.3’de açıklandığı gibi hazırlanmıştır.

$[K_3Fe(CN)_6]$ ve NaCl ile hazırlanan sulu bir çözelti ortamında CV tekniği ile her bir elektrot için, (+0,01) – (+0,8) V s^{-1} aralığında değişen artan tarama hızlarında ölçümler alınmıştır (Bölüm 2.4.) Au/PCL/IrO₂, Au/PCL/CoO, Au/PCL/Fe(C₃H₅)₂, Au/PCL/Al₂O₃ çalışma elektrotları için elde edilen voltamogramlar Şekil 2’de sunulmuştur. Şekil 2’de sunulan grafikler incelendiğinde, tarama hızının artması ile voltamogramların genişlediği (pozitif ve negatif yönde) ve akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Tüm voltamogramlarda gözlemlenen pikler, $[K_3Fe(CN)_6]$ 'ün modifiye elektrot yüzeylerindeki oksidasyon ve redüksiyonunu göstermektedir. Elektrot yüzeylerinin farklı metalik materyallerle modifiye edilmiş PCL ile kaplanması, $[K_3Fe(CN)_6]$ 'ün elektrot yüzeylerindeki

elektrokimyasal davranışını doğrudan etkilemektedir. Bu durum Şekil 2’de, voltamogramların karakteristik şekillerinin yanı sıra oksidasyon ve redüksiyon potansiyellerindeki küçük değişimler ile gözlenmektedir. $[K_3Fe(CN_6)]^*$ ’ün oksidasyon ve redüksiyon potansiyelleri yaklaşık olarak sırasıyla Au/PCL/IrO₂ için 0,40 V ve 0,15 V, Au/PCL/CoO için 0,45 V ve 0,30 V, Au/PCL/Fe(C₅H₅)₂ için 0,40 V ve 0,26 V ve Au/PCL/Al₂O₃ için 0,34 V ve 0,26 V olarak tespit edilmiştir.







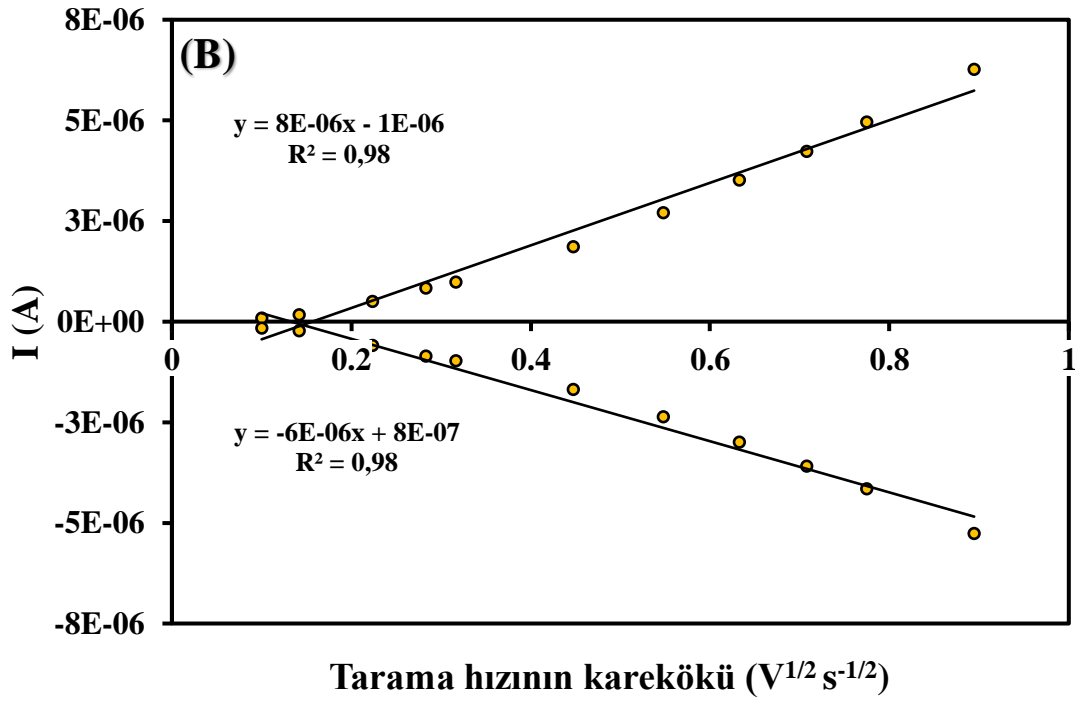
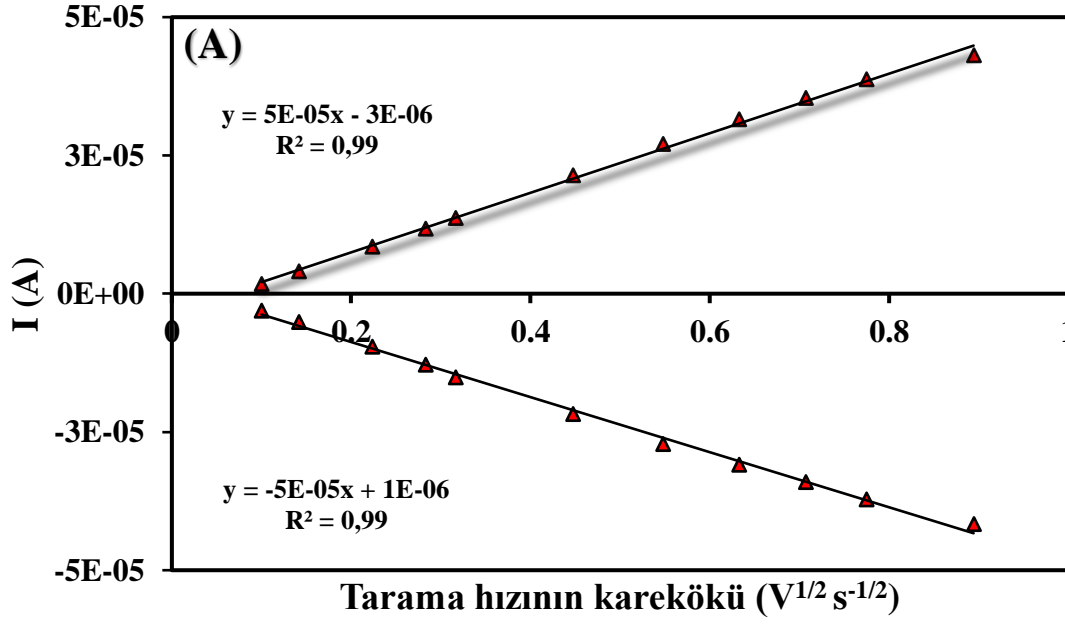
Şekil 2. Au/PCL/IrO₂ (A), Au/PCL/CoO (B), Au/PCL/Fe(C₅H₅)₂ (C) ve Au/PCL/Al₂O₃ (D) modifiye çalışma elektrotları için elde edilen döngüsel voltamogramlar (potansiyel aralığı; -0,2 – +0,6 V s⁻¹, tarama hızı; +0,01 – +0,8 V s⁻¹, çalışma ortamı; 10 mM [K₃Fe(CN)₆] ve 100 mM NaCl içeren sulu çözelti).

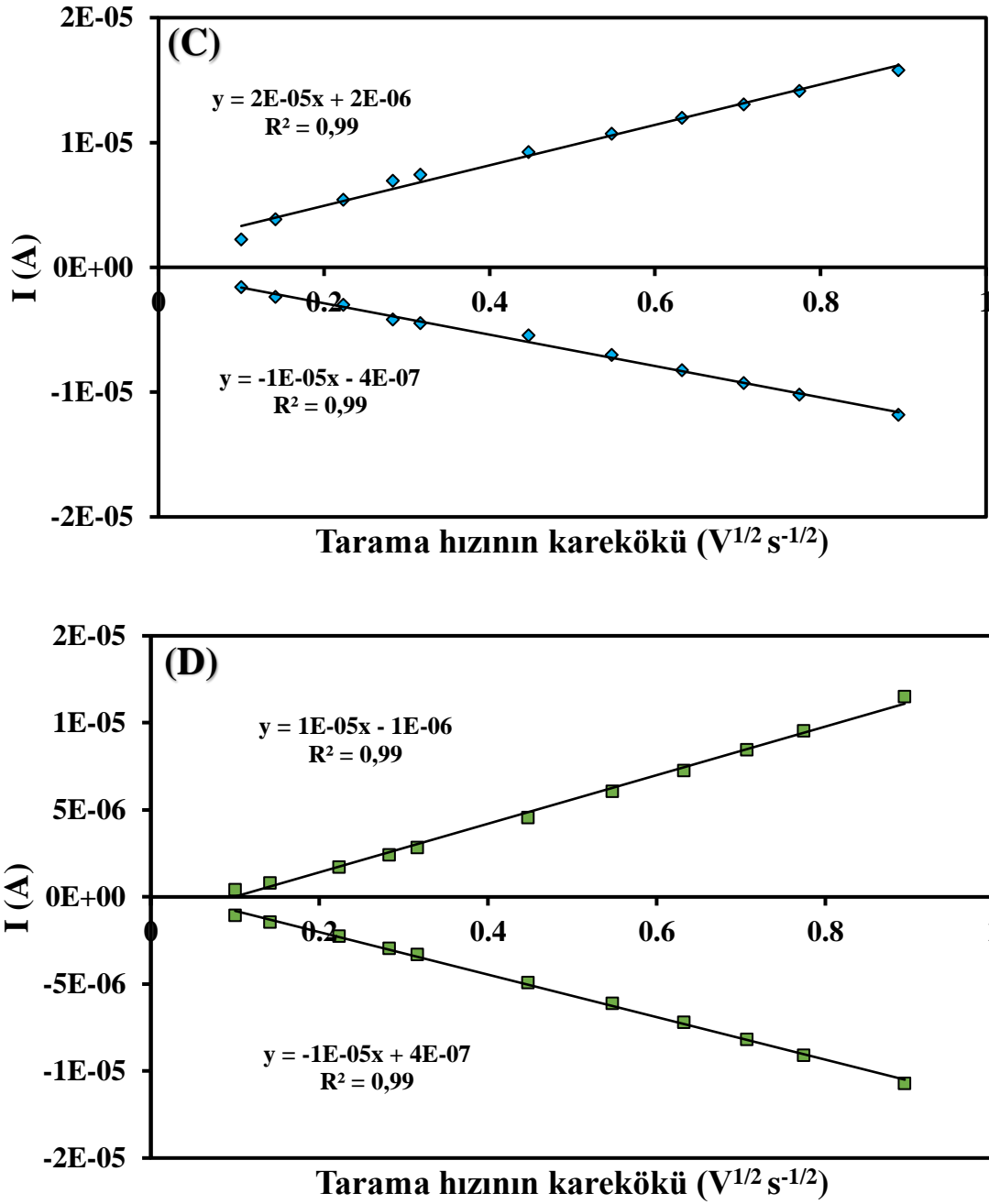
Au/PCL/IrO₂, Au/PCL/CoO, Au/PCL/Fe(C₅H₅)₂, Au/PCL/Al₂O₃ modifiye elektrotlarının voltamogramlarından elde edilen redoks akımları ile tarama hızının karekökü kullanılarak, çalışma elektrotlarının her birinin grafiği çizilmiş ve doğrusal eğriler, Şekil 3'de sunulmuştur. Elektrot yüzeylerinin farklı metallere modifiye edilmesi, yüzeylerde gerçekleşen redoks dönüşümlerine pozitif katkı sağlamıştır. Söz konusu redoks dönüşümlerinden elde edilen anodik ve katodik akımların büyüklüğü, yüzeyin elektron transferindeki etkinliğini yansıtmaktadır. Randles-Sevcik denklemi, sadece tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar için kullanılan bir denklemdir. Bu denklem, farklı metallere ile modifiye edilen elektrotların difüzyon katsayısını hesaplamak için kullanılmış ve ilgili formül Eşitlik 2'de sunulmuştur.

$$I_p = (2,69 \times 10^5) \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \dots \dots \dots (\text{Eşitlik 2})$$

Formülde, I_p ; tepe akımını (A), n elektron sayısını, A elektrot alanını (cm²), D difüzyon katsayısını (cm² s⁻¹), C analit konsantrasyonunu (mol cm⁻³) ve v tarama hızını (V s⁻¹) ifade etmektedir. Her bir modifiye elektrot için oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayıları, ilgili formülasyonla hesaplanmış ve Tablo 1' de sunulmuştur. Tablo 1'e göre oksidasyon difüzyon katsayıları için sıralama, Au/PCL/IrO₂ > Au/PCL/Fe(C₅H₅)₂ > Au/PCL/Al₂O₃ > Au/PCL/CoO ve redüksiyon

difüzyon katsayıları için ise $Au/PCL/IrO_2 > Au/PCL/Fe(C_5H_5)_2 = Au/PCL/Al_2O_3 > Au/PCL/CoO$ şeklinde olmuştur. $Au/PCL/IrO_2$ elektrodunun oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayısı değerlerinin diğer elektrotlarla kıyaslandığında oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Oksidasyon difüzyon katsayıları için bu farkın 6-39 kat arasında, redüksiyon difüzyon katsayıları için ise 25-69 kat arasında değiştiği hesaplanmıştır. Bu sonuçtan, IrO_2 ile modifiye edilmiş elektrotun demir iyonunun redoks reaksiyonunda, hazırlanan diğer modifiye elektrotlara kıyasla daha etkin olduğu anlaşılmıştır. Difüzyon katsayısının yüksek oluşu, ortamda bulunan demir iyonlarının filmin iç bölgelerine kadar etkin bir şekilde difüzlenebildiğini göstermiştir. Bu sonucun nedeni, IrO_2 'nin hazırlanan PCL tabanlı modifiye çözelti içerisinde daha iyi disperse olması ve bu durumun elektrot yüzeyindeki filmin homojenliğini etkilemesi olarak düşünülebilir. Bu sonuç ayrıca, elektrot yüzeyini saran filmin demir iyonlarına elektron aktarmasındaki/iyonlardan elektron çekilmesindeki performansının başarılı olduğunun da göstergesidir. Bu sayede, IrO_2 ile modifiye edilen PCL filmi, ileride yapılacak çalışmalar için elektrot yüzeyinde demir iyonlarının yükseltgenme/indirgenmesinde yüksek performans göstermesi sebebiyle önerilmektedir. IrO_2 ; metalik iletkenlik, yük depolama kapasitesi, katalitik aktivite ve stabilite özelliklerinden dolayı çeşitli uygulamalar için elektrot malzemesi/filmi olarak büyük ilgi görmektedir (Hosseinine ark., 2022). Ayrıca biyoyumluluk, korozyon direnci ve düşük empedans göstermesi, IrO_2 'i implante elektrotlarda da tercih edilen bir malzemeye dönüştürmektedir. Literatürde IrO_2 , nehir suyu arıtımı (Wangve ark., 2020), oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) (Daiane Ferreira da Silvave ark., 2021), pH algılama (Chouve ark., 2022), glikoz biyosensörü (Jeonve ark., 2024), hidrojen peroksitin ve dihidronikotinamid adenin dinükleotidi oksidasyonu gibi çalışmalarda yüksek katalitik aktivitesi sebebiyle elektrot filmi olarak etkin bir şekilde kullanılmış ve rapor edilmiştir (Shimve ark., 2012; Youve ark., 2004). Bu çalışmaların yanı sıra yapılan bir araştırma makalesinde, enerji dağılımlı X-ışını absorpsiyon spektroskopisi ile farklı kronoamperometrik koşullarda yüksek oranda hidratlanmış IrO_x filmlerinin kinetiği incelenmiştir. Çalışmada difüzyon katsayısı hesabı yapılmış ve $Ir(III)/Ir(IV)$ çifti için redüksiyon değeri $4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ve oksidasyon değeri $3.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir (Achillive ark., 2023). Bu çalışmada hesaplanan redüksiyon ve oksidasyon difüzyon katsayısı değerleri, PCL/IrO_2 modifiye elektrotu ile kıyaslanmıştır. PCL/IrO_2 modifiye elektrotu difüzyon katsayısı değerlerinin sırasıyla 8,4-9,2 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir.





Şekil 3. Au/PCL/IrO₂ (A), Au/PCL/CoO (B), Au/PCL/Fe(C₅H₅)₂ (C) ve Au/PCL/Al₂O₃ (D) voltamogramlarından elde edilen redoks akımlarına karşı tarama hızının karekökünün grafikleri.

Tablo 1. Modifiye çalışma elektrotları için hesaplanan oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayıları.

| <i>Elektrot tasarımı</i> | <i>Oksidasyon difüzyon katsayısı (cm² s⁻¹)</i> | <i>Redüksiyon difüzyon katsayısı (cm² s⁻¹)</i> |
|--|--|--|
| <i>Au/PCL/IrO₂</i> | $3,50 \times 10^{-5}$ | $3,50 \times 10^{-5}$ |
| <i>Au/PCL/CoO</i> | $8,97 \times 10^{-7}$ | $5,05 \times 10^{-7}$ |
| <i>Au/PCL/Fe(C₅H₅)₂</i> | $5,61 \times 10^{-6}$ | $1,40 \times 10^{-6}$ |
| <i>Au/PCL/Al₂O₃</i> | $1,40 \times 10^{-6}$ | $1,40 \times 10^{-6}$ |

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, dört farklı metalik malzeme içeren kompozitlerin altın elektrot yüzeylerine ince film şeklinde kaplanması sağlanmıştır. Çalışma elektrotlarının [K₃Fe(CN)₆] ortamında değişen tarama hızlarında döngüsel voltamogramları kaydedilmiş ve bu sonuçlardan faydalanarak Randles-Sevcik denklemiyle oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Çalışma elektrotları için oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayıları sırasıyla Au/PCL/IrO₂ için $3,50 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹ ve $3,50 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹, Au/PCL/Fe(C₅H₅)₂ için $5,61 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ ve $1,40 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹, Au/PCL/Al₂O₃ için $1,40 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ ve $1,40 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹, Au/PCL/CoO için $8,97 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹ ve $5,05 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹ olarak bulunmuştur. Au/PCL/IrO₂ elektrodunun oksidasyon ve redüksiyon difüzyon katsayısı değerlerinin, diğer modifiye elektrotlarla kıyaslandığında, sırasıyla 6-39 ve 25-69 kat aralığında daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. [K₃Fe(CN)₆]'den gelen demir iyonlarının IrO₂ ile modifiye edilmiş elektrodun yüzeyinde daha iyi oksidasyon ve redüksiyon performansı gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu performansından dolayı IrO₂'nin, (biyo)sensör ve biyolojik yakıt hücresi gibi (biyo)kimyasal reaksiyonları kullanan çalışma alanlarında etkin bir modifikasyon materyali olduğu düşünülmektedir. Çalışma sonuçları, elektrokimyasal sistemlerde difüzyon katsayısı değerlerinden yararlanarak ince film modifikasyonunun ve elektrot yüzeyindeki performansının etkisini ortaya koymaktadır.

Yazarların Katkısı

Yazar makaleyi tek başına tamamlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Abood, E. S., Mashkoo, M. S., & Jouda, A. M. (2019). Cyclic Voltammetry study for MnO₂ Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode. *Nano Biomedicine and Engineering*, 11(4).
- Achilli, E., Minelli, S., Casale, I., He, X., Agostini, G., Spinolo, G., Ghigna, P., Minguzzi, A., & Vertova, A. (2023). Determining the proton diffusion coefficient in highly hydrated iridium oxide films by energy dispersive X-ray absorption spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 444, 142017.
- Beshahwored, S. S. (2020). Cyclic voltammetric (CV) evaluation of electro chemical behaviors of K₃[Fe(CN)₆] and uric acid. *International Research Journal of Natural Sciences*, 8(2), 52-59.
- Chou, S.-C., Hsieh, Y.-C., Cheang, W.-H., Sun, B.-Y., Chu, C.-Y., Chen, S.-Y., Chiao, J.-C., & Wu, P.-W. (2022). A flexible IrO₂ membrane for pH sensing. *Scientific Reports*, 12(1), 11712.
- Daiane Ferreira da Silva, C., Claudel, F., Martin, V., Chattot, R., Abbou, S., Kumar, K., Jiménez-Morales, I., Cavaliere, S., Jones, D., & Rozière, J. (2021). Oxygen evolution reaction activity and stability benchmarks for supported and unsupported IrO_x electrocatalysts. *ACS Catalysis*, 11(7), 4107-4116.
- Donini, C. A., da Silva, M. K. L., Simões, R. P., & Cesarino, I. (2018). Reduced graphene oxide modified with silver nanoparticles for the electrochemical detection of estriol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 809, 67-73.
- Hosseini, M. G., Hosseini, M. M., & Ahadzade, I. (2022). The use of silica in IrO₂-based DSA type electrode: An efficient approach to construct cost-effective, potent electrodes for oxygen evolution reaction. *Materials Chemistry and Physics*, 285, 126086.
- Jeon, J. H., Lim, H.-R., Park, J. Y., & Choa, Y.-H. (2024). Iridium oxide-based non-enzymatic glucose sensor: Superior electro-catalytic performance in biological environmental media. *Environmental Research*, 252, 118772.
- K. B. A. Ang, C. M. L., H. M. O. Yu, M. Uy, A. N. Soriano, N. P. Dugos. (2020). Determination of diffusion coefficients and antioxidant activities of ascorbic acid in guava juice using cyclic voltammetry. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 778, 1-9, Article 012037.
- Meenakshi, S., Rama, R., Pandian, K., & Gopinath, S. C. B. (2021). Modified electrodes for electrochemical determination of metronidazole in drug formulations and biological samples: An overview. *Microchemical Journal*, 165.
- S.P. Mundinamani, M. K. R. (2014). Cyclic voltammetric studies on the role of electrode, electrode surface modification and electrolyte solution of an electrochemical cell. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 7(9), 45-52.
- Sarakatsanou, C., Karastogianni, S., & Girousi, S. (2023). Promising electrode surfaces, modified with nanoparticles, in the sensitive and selective electroanalytical determination of antibiotics: A review. *Applied Sciences*, 13(9).
- Shim, J. H., Lee, Y., Kang, M., Lee, J., Baik, J. M., Lee, Y., Lee, C., & Kim, M. H. (2012). Hierarchically driven IrO₂ nanowire electrocatalysts for direct sensing of biomolecules. *Anal Chem*, 84(8), 3827-3832.
- Tsierkezos, N. G. (2007). Cyclic voltammetric studies of ferrocene in nonaqueous solvents in the temperature range from 248.15 to 298.15 K. *Journal of Solution Chemistry*, 36(3), 289-302.
- Wang, H., Wang, J., Bo, G., Wu, S., & Luo, L. (2020). Degradation of pollutants in polluted river water using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ coating electrode and evaluation of electrode characteristics. *Journal of Cleaner Production*, 273, 123019.

- You, T., Niwa, O., Kurita, R., Iwasaki, Y., Hayashi, K., Suzuki, K., & Hirono, S. (2004). Reductive H₂O₂ detection at nanoparticle iridium/carbon film electrode and its application as L-glutamate enzyme sensor. *Electroanalysis*, 16(1-2), 54-59.
- Zadehnazari, A. (2023). Metal oxide/polymer nanocomposites: A review on recent advances in fabrication and applications. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 62(5), 655-700.