

MODİFİYE ELEKTROT NEDİR?

Karbon, altın, platin gibi birçok elektrot yüzeylerini kaplayarak; farklı özelliklere sahip, daha kararlı, daha seçici ve daha duyarlı elektrotlar elde etme metoduna modifikasyon, modifikasyon işlemi sonrasında elde edilen elektrotta ise modifiye elektrot adı verilir. Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler ya kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle biriktirilir. Bu birikme sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka oluşturabildikleri gibi daha önce yüzeyde var olan bir tabaka üzerine de tutunabilir. Bu sayede elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunar ve aynı zamanda seçicilik, daha yüksek duyarlılık ya da katalizörük gibi vasıflar da kazanabilir. Modifikasyon işleminde kullanılan malzemeler organik veya inorganik olabilir. Organik madde olarak çoğunlukla polimerler, inorganik madde olarak ise ligandlar, kompleksler ya da metal oksitleri tercih edilir. [1]

MODİFİYE ELEKTROTLAR NE AMAÇLA KULLANILIR?

- Voltmetride kullanılan elektrotların sınırlı olması nedeniyle, elektrotlar kimyasal veya elektrokimyasal nitelikleri değiştirilerek çalışma koşullarının geliştirilmesi sonucu modifiye elektrotlar hazırlanır.
- Modifiye edilmemiş katı elektrotların yüzeyleri kararlı değildir ve zamanla farklılaşma gibi dezavantajları vardır. Camı karbon elektrot yüzeyinde oluşması istenen reaksiyon, zaman ilerledikçe yüzeyde oluşan oksitlenme ve kirlenme sebebiyle engellenebilir veya farklı mekanizmaya göre devam edebilir. Bunu engellemek için katı elektrotların yüzeyleri modifiye edilir.[2]
- Çok az miktardaki iyonların seçimi ve duyarlı olarak belirlenmesini hedefleyen analitik tekniklerin gelişmesinde kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar çok önem taşımaktadır. Analiz amacıyla kullanılan elektrotlar iki ana başlık altında incelenebilir.
 - İyon seçimi elektrotlar istenilen cevap özelliklerini sağlayabilen bileşenleri içeren polimerik yapıdadır.
 - Biyosensörler, elektrokimyasal tepkime hızının kontrol edilmesi gibi istenilen özellikleri oluşumunda kullanılır.

- Bazı durumlarda kuvvetli adsorpsiyon yapan ve elektroaktif olan türlerin elektrot yüzeyine ulaşması istenmez. Böyle bir sistemde çözeltideki türlerin bir kısmını elektrot ile teması engellenir. Bu amaçla kullanılan polimer filmler membran engeli olarak adlandırılır. Analiz edilmek istenen ve istenmeyen iyonlar farklı yüklü oldukları için elektrotta önderişime ve membran engeli özellikleri bir arada oluşturulabilir.

- Polimer modifiye elektrotlar çeşitli elektrot reaksiyonlarını gerçekleştirme sağlayan elektrokatalizörler olarak da kullanılabilir. Elektrokatalizör, bir kimyasal tepkimede elektrot yüzeyindeki heterojen katalizör olarak tanımlanabilir. Analizi yapılacak maddenin temiz elektrottaki tepkimesinin elektrot kinetiğinin yavaş olması sık rastlanan bir durumdur. Böyle bir durumda indirgenme ya da yükseltgenme olayı beklenen termodinamik gerilimden daha düşük ya da daha negatif gerilimlerde gerçekleşebilir. Yüzeyle tutunulan katalizör ile tepkimenin hızlandırılması sonucu aşırı gerilim düşürülebilir. Bu sırada aracı olarak kullanılan katalizörün yükseltgenmiş hali elektrotta çok hızlı bir şekilde indirgenir. Daha sonra katalizörün indirgenmiş hali çözeltideki analizi yapılacak türle tepkimeye girer. Böylece gerçekleştirilecek olan tepkimenin hızı artırılabilir.[2]

MODİFİYE ELEKTROTLARIN AVANTAJLARI

- Modifikasyon işleminden edilebilecek kimyasal madde neredeyse sınırsızdır.
- Elektrot yüzeyi farklı moleküllerle kaplanarak elektron aktarım hızı amaca uygun olarak artırma ya da azaltma yönünde değiştirilebilir.
- Belirli türlerle karşı duyarlılığı yüksek yüzeyler geliştirilebilir.
- Korozyona veya dış faktörlere karşı çok daha dayanıklı yüzeyler geliştirilebilir.
- Yüzeyle modifikasyonu kullanılarak elektron aktarım mekanizması açıklanabilir.[1]

MODİFİYE ELEKTROTLAR NASIL SINIFLANDIRILIR?

Modifiye elektrotlar

- 1) Kompozit modifiye elektrotlar
- 2) Kimyasal modifiye elektrotlar
 - a- Polimer kaplama modifiye elektrotlar
 - b- Yüzeyle adsorpsiyonlu modifiye elektrotlar
 - c- Kovalent bağlı modifiye elektrotlar [2]

Modifiye Elektrotlarda Yaygın Olarak Kullanılan Destek Malzemeleri

- Camı karbon elektrot(glassy carbon electrode, GCE)
- Karbon pasta (carbon paste electrode, CPE)
- Kalem grafit elektrot (pencil graphite electrode, PGE)
- Yüzeyle baskılı elektrot (screen printed electrode, SPE)

MODİFİYE ELEKTROTLAR NASIL HAZIRLANIR?

Kompozit modifiye elektrotlar: Modifiye edici kimyasal doğrudan ilektrot malzemesine katılıp karıştırılarak elektrot hazırlanabilir. Bu şekilde hazırlanan elektrotlara kompozit elektrot denir. Örneğin modifiye edici madde (adsorpları, kompleks oluşturucu, katalizleyici) karbon tozu ve nujol ile birlikte pasta haline getirilerek kullanılır. Ayrıca karbonla birlikte sıkıştırılıp pellete dönüştürülerek de elektrot yapılabilir.[2]

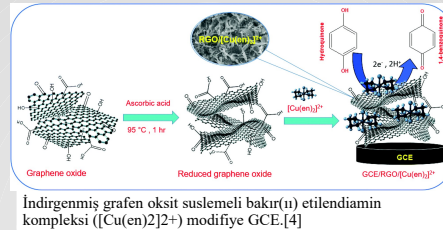
Polimer kaplama modifiye elektrotlar: Polimer film kaplanış elektrot yapımında önceden kimyasal yolla sentezlenen polimer ile kaplama yapılır veya doğrudan monomer elektrot yüzeyinde polimerleştirilir. Kimyasal yolla sentezlenen polimerler iki şekilde elektrot yüzeyine kaplanabilir.

- 1- Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal çöktürme; bu yöntemde polimer çözeltisi daldırılan elektrotta uygun bir gerilim uygulanarak yapılan elektroliz ile polimer elektrot yüzeyinde biriktirilir.
- 2- Daldırılıp kurutma ya da damlatma-döndürerek buharlaştırma (spin kaplama); daldırıp kurutma yönteminde polimerik materyal bir uçuşu çözücüde çözülür. Polimer çözeltisi bir mikro pipet yardımıyla, bilinen hacimde elektrot yüzeyine aktarılır. Çözücü ondan sonra uzaklaştırılır. Bu, havada kurutma ve vakum yöntemleriyle yapılabilir.[2]

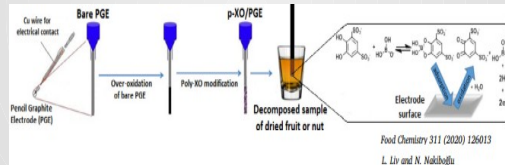
Adsorpsiyon modifiye elektrotlar: Adsorpsiyon işlemi, birkaç bağlanma şekli ile gerçekleşir. Substratın türleri için hareket etmesi bakımından çözeltiye göre daha elverişli olduğu için çok fazla bileşen çoğunlukla çözüldüden substratın yüzeyine adsorbe olur. Örneğin, sülfür içeren türler; altın, çiv ve diğer metal yüzeylerine kuvvetlice tutunur. Çünkü güçlü metal sülfür etkileşimi vardır. Böylece bir çiv elektrot fazla miktarda sistin, sülfür ve protein bulunduran bir çözelti ile etkileşirse, çiv yüzeyinde bir tek tabaka oluşur. Yüzeyle tutunan türlerin elektrokimyasal olarak yükseltgenme ve indirgenmesi izlenebilir. Bazı iyonların (örneğin; halojenler, SCN-, CN-) ve özellikle aromatik halkalar, çift bağlar ve uzun hidrokarbon zincirleri içeren pek çok organik bileşimin sulu çözeltilerinin metal veya karbon yüzeylerine güçlü adsorpsiyonu ehemmiyetlidir.[2]

Kovalent bağlı modifiye elektrotlar: Kovalent bağlama iki şekilde olur. Bunlar silinizasyon ve direkt bağlanmadır. Silinizasyon yaygın olarak kullanılan ilk yüzeyle modifikasyon tekniğidir. Bu teknik, trialkoksi veya triklorosilanlarla reaksiyona girecek olan yüzeyle hidroksil veya oksit gruplarının oluşumuna içerir. Silinizasyon reaksiyonları için kullanılan elektrot materyallerinin aralığı çok geniştir. Camı karbon, pirolitik karbon, platin, altın, metal oksitler ve yarı iletkenler kullanılabilir. Bu tekniğe bir alternatif yaklaşım elektrot yüzeyinde termal on işlemler ile karboksilik asit gruplarının oluşturulmasıdır. Böyle reaktif gruplar asit klorürlerinin dönüşümü sonrası ya da direkt olarak modifiye elektrotlarının hazırlanması için yararlı sentetik geçiş yolları sunar.

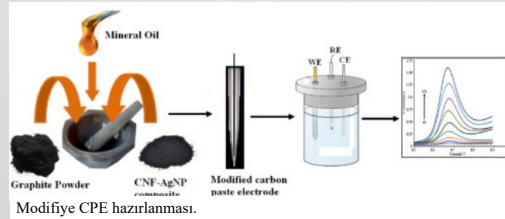
Direkt bağlanma ile farklı karbon elektrotlar ve platin elektrot bu teknik ile kaplanabilir. Örneğin, karbon elektrotların modifikasyonunda en çok tercih edilen teknik, bir diazonium tuzunun aprotik bir çözücü ortamında indirgenmesiyle çözüldüden bir aril radikali meydana gelmesidir ve bu radikallerin karbon elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanmasıdır. Bu reaksiyonda diazonium tuzu indirgenildiğinde, aşağıdaki mekanizmadan görülebileceği gibi bir aril radikali ve azot molekülü oluşur. Oluşan aril radikali, camı karbon elektrot yüzeyindeki grafik π elektronları ile etkileşerek elektrot yüzeyine kovalent bağlarla bağlanır. Farklı diazonium tuzları kullanılarak istenen özellikte elektrot yüzeyleri meydana gelebilir. Camı karbon elektrot, yüzeyle modifikasyonuna çok elverişli olması nedeniyle bu sahada en çok tercih edilen elektrotlar arasındadır. Bunun yanında elde edilen bir modifiye elektrodun yüzeyine, çeşitli kimyasal reaksiyonlarla çok farklı maddelerle tutturulabilir. Böylece geniş bir elektrot modifikasyon yelpesesi elde edilir.[2]



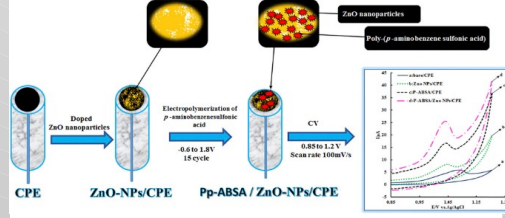
İndirgenmiş grafen oksit süslemeli bakır(II) etilendiamin kompleksi ([Cu(en)2]2+) modifiye GCE.[4]



Kuru yemişlerde Bor Tayini için poli-xilenol oranj film modifiye kalem grafit elektrot (PGE) p-XO/PGE.



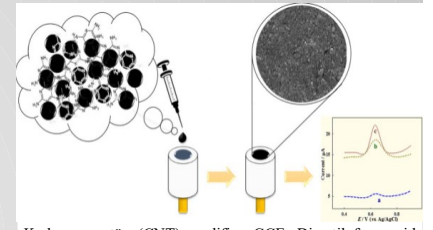
Modifiye CPE hazırlanması.



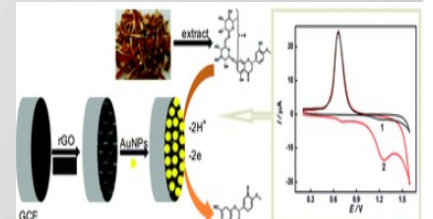
poli (p-aminobenzenesulfonik asit)/çinko oksit nano parçacık modifiye CPE ile toz içeceklerde tartarazine (E 102) tayini. Sarı daga renklendirici. Meyveli yoğurt, bisküvi, çikolata, lokum, sakız, puding ve toz içeceklerde bulunuyor.

MODİFİYE ELEKTROTLAR NERELERDE KULLANILIR?

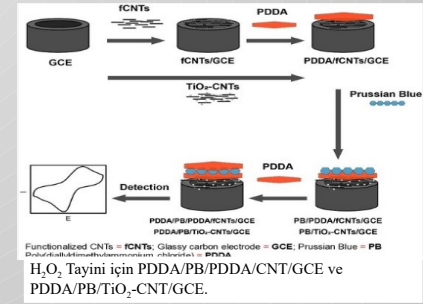
- Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar başlıca elektrosentez, elektroanaliz, elektrokataliz ve enerji dönüşümü amacıyla geniş olarak kullanılmaktadır.
- Modifiye elektrotların pek çok uygulama alanı bulunmaktadır. Temel ilgi elektrokataliz üzerine olup, burada yakıt hücrelerinde ve pillerde kullanılmak üzere oksijenin suya indirgenmesinin mümkün olacağı elektrotların hazırlanması amaçlanmaktadır. Diğer önemli uygulama, yükseltgenme ve indirgenme sırasında renk değiştiren elektrokromik aygıtların üretimiyle ilgilidir. Böyle aygıtlar ekranlarda, akıllı pencereler ve aynalarda kullanılabilir. Moleküler düzeyde elektronik aygıtlar (diyot ve transistörler) gibi kullanılacak elektrokimyasal sistemler geliştirmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Son olarak, böyle elektrotların en önemli analitik uygulamaları, belli türler ve fonksiyonel gruplar için hazırlanmış analitik sensörlerdir.[3]



Karbon nanotüp (CNT) modifiye GCE. Dimetil formamid içerisinde dağıtılmış CNT bir şırınga yardımı ile GCE yüzeyine damlatılır ve kurutulur.



Grafen Oksit/Au nano parçacık modifiye GCE.



Fonksiyonize CNTs = ICNTs; Glassy carbon electrode = GCE; Prussian Blue = PB

Düzeltilmiş/alkilaminofonksiyonize polimerler = BPDMA

H₂O₂ Tayini için PDDA/PB/PDDA/CNT/GCE ve PDDA/PB/TiO₂-CNT/GCE.



Kuru yemişlerde Bor Tayini için AuNP/CNT/GCE.

KAYNAKLAR

- [1] <https://dspace.gazi.edu.tr/bitstream/handle/20.500.12602/151388?sequence=1&isAllowed=y>
- [2] <http://earsiv.hitit.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/11491/329/ozlemkoc%C4%9FFluyi%C4%9Fit.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [3] Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2013). Enstrumantal Analiz İlkeleri. (E. Kılıç, H. Yılmaz, çev.) Ankara: Bilim Yayınları.
- [4] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/qj/c7qi00640c#divAbstract>