

Karbazol içerikli kopolimerlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ve sensör davranışları

Murat ATEŞ*, A.Sezai SARAÇ

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada Karbazol (Cz), N-vinilkarbazol (NVCz) ve Karbazol ile p-Toluilsulfonyl pirol kopolimeri P(Cz-ko-pTsp) farklı çözelti ortamlarında karbon fiber mikroelektrot üzerine kaplandı. Elektro-kaplama ile elde edilen homo ve kopolimerlerin detaylı karakterizasyonu çeşitli yöntemlerle incelendi: (Döngülü Voltamogram (DV), FTIR-ATR spektrofotometri, Ultraviyole spektrofotometri (UV-vis), Taramalı Elektron Mikroskopu (TEM), enerji dağılımlı X-ışınları analizi ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES). Elde edilen sonuçlar elektro-polimerizasyonun elektrot tipine, tarama hızına, uygulanan potansiyele, çözelti çeşidine ve uygulanan metoda oldukça bağlı olduğunu gösterdi. Döngülü voltamogram sonuçlarına göre, kopolimer P(Cz-ko-pTsp) oluşumu içerisinde maksimum anodik akım yoğunluğu, başlangıç monomer konsantrasyon oranı $[pTsp]_0/[Cz]_0=5$ değeri için $0.49 \mu A cm^{-2}$ olarak elde edildi. Bu değer polikarbazolün ($PCz:0.15 \mu A cm^{-2}$) anodik akım yoğunluğundan yaklaşık 3 kat daha yüksektir. In-situ UV-vis spektroskopik inceleme, P(Cz-ko-pTsp) bant aralığı 2.25 eV, PCz için ise 3.05 ± 0.05 eV, olduğunu göstermiştir (Literatür değeri 3.25 eV, PCz). Bant aralığındaki bu küçük değişme, ürün kopolimere Cz'nin katılmasından kaynaklanıyor olabilir. Polimer elektrotların kapasitör davranışı olduğu farklı konsantrasyon ve metotlarla (DV, kronoamperometri ve kronopotansiyometri) gözlemlendi ve bu sonuçlar elektrotların elektrokimyasal kapasitör olarak kullanılabileceğini gösterdi. Polikarbazol (PCz) ve P(Cz-ko-pTsp) filmleri aynı zamanda mikrokapiler sistemle hazırlanan tek karbon fiber mikroelektrot üzerine 0.1 M LiClO₄/ACN ortamında elektrokimyasal (Diferansiyel Pulse Voltametre (DVP)) yöntemle kaplandı. Sensor davranışı farklı dopamin konsantrasyonlarına karşı test edildi. Askorbik asidin dopamin varlığında bulunma etkisi DPV ile analiz edildi ve sonuçlar geliştirilen mikrobütan elektrotlar ile teyit edildi.

Anahtar Kelimeler: Karbon fiber mikroelektrot, karbazol, p-Toluilsulfonyl pirol, N-vinilkarbazol.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Murat ATEŞ. muratates75@yahoo.com; Tel: (212) 2853181.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programında tamamlanmış olan "Karbazol içerikli kopolimerlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ve sensör davranışları" adlı doktora tezinden yararlanılarak hazırlanmıştır. Makale metni 01.06.2007 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 26.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Electrochemical characterization and sensor behaviours of carbazole based copolymers

Extended abstract

The electropolymerization of carbazole (Cz), N-vinylcarbazole (NVCz), and copolymer of carbazole and p-Tolylsulfonyl pyrrole, P(Cz-co-pTsp) were studied onto carbon fiber microelectrodes (CFMEs) in different solution media. The detailed characterization of the resulting electrocoated homo and copolymers were studied by various techniques, i.e. cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Fourier transform infrared reflectance spectrophotometry (FTIR-ATR), ultraviolet visible spectrophotometry (UV-vis), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive electron microscopy (EDX) analysis. CFMEs have variety practical advantageous and applications; one of them could be to obtain flexible micron sized polymeric films. The micron and nano sized polymeric films were obtained by CV, chronoamperometric and chronopotentiometric methods. These results indicated that the thickness of the film can be controlled by the optimum conditions. The oxidative characterization of poly-carbazole, N-vinylcarbazole, and P(Cz-co-pTsp) were carried in different solutions in 0.1 M (i.e. sodium perchlorate (NaClO₄) / propylene carbonate (PC), NaClO₄ / acetonitrile (ACN), potassium perchlorate (KClO₄) / PC, lithium perchlorate (LiClO₄) / ACN, LiClO₄ / PC and 0.05 M tetraethyl ammonium perchlorate (TEAP) / dichloromethane (CH₂Cl₂)). The highest electro activity and rate of polymerization were obtained for P(Cz-co-pTsp) (oxidation peak current density, 0.49 $\mu\text{A cm}^{-2}$) compare to PCz (0.15 $\mu\text{A cm}^{-2}$) and P(NVCz) (0.17 $\mu\text{A cm}^{-2}$). The electrocoated copolymer corresponding to an initial feed ratio of $[pTsp]_0/[Cz]_0=5$ was observed as polaron that means electron moving through the constituent atoms of a solid material, causing the neighbouring positive charges shift toward it and the neighbouring negative charges to shift away and bipolaron on indium tin oxide (ITO), its electrochromic behaviour can be monitored clearly. Ultraviolet-visible (UV-vis) of PCz and P(Cz-co-pTsp) indicate that the polymers have two charge carriers, one is polaron, the other bipolaron. Finally, random polymerization of Cz and Cz-co-pTsp were studied. In-situ UV-vis spectroscopic study show that the band gap of P(Cz-co-pTsp) is 2.25 eV and $\sim 3.05 \pm 0.05$ eV for PCz, which

is closer to the previous findings (3.25 eV). This difference in the band gap values may come from the incorporation of the carbazole into the resulting polymer.

In this study, electrochemical impedance spectroscopic (EIS) behaviour of electrocoated CFMEs was also studied for PCz, P(NVCz), and P(Cz-co-pTsp). Comparison of their specific capacitance (C_{sp}) and double layer capacitance (C_{dl}) values (Cz-co-pTsp) for the initial feed ratio of $[pTsp]_0/[Cz]_0=200$ has shown the highest specific capacitance ($C_{sp}=15.6 \text{ mF cm}^{-2}$) and double layer capacitance ($C_{dl}=18.5 \text{ mF cm}^{-2}$), which corresponds the highest surface area for the polymer. The solution effect was also investigated in this study. PCz showed the highest electroactivity in 0.1 M LiClO₄/ACN (at 6.5 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 9th cycle was taken) compared to 0.1 M NaClO₄/PC (0.5 $\mu\text{A cm}^{-2}$) and 0.1 M LiClO₄/PC (0.4 $\mu\text{A cm}^{-2}$) during the electro-growth of polymeric film (9th cycle was taken, at a scan rate of 100 mV s^{-1}). This result is in parallel line with the result of capacitive values, the highest specific capacitance ($C_{sp}=6.80 \text{ mF cm}^{-2}$) and double layer capacitance ($C_{dl}=160 \text{ mF cm}^{-2}$) were obtained for PCz in 0.1 M LiClO₄/ACN.

PCz and P(Cz-co-pTsp) films were electrochemically deposited as well as in a needle-type carbon fiber microelectrodes (diameter $\sim 7 \mu\text{m}$) in 0.1 M LiClO₄ / ACN. The response of the sensors was tested towards different dopamine concentrations. The influence of the presence of ascorbic acid on the dopamine signal was analyzed by differential pulse voltammetry (DPV). Sensors displaying a good amperometric response to different dopamine concentrations with a detection limit of 0.27 μM (3S/N) for PCz and 0.50 μM (3S/N) for P(Cz-co-pTsp) in dopamine and an efficient protection against ascorbic acid interference at physiology concentration values (500 μM) were obtained. DPV experiments show that P(Cz-co-pTsp) has the highest current (69.30 nA) compare to PCz (65.00 nA) and P(NVCz) (22.00 nA) in 0.1 M NaClO₄/ACN on carbon button microelectrode. These results are in parallel line with the result of needle-type carbon fiber microelectrode in 0.1 M LiClO₄/ACN for PCz (44.60 nA) and for P(Cz-co-pTsp) (71.50 nA).

Keywords: Carbazole, N-vinylcarbazole, p-Tolylsulfonyl pyrrole, carbon fiber microelectrode.

Giriş

Karbon Fiber Mikro Elektrot (KFME) kararlı ve ticari olarak bulunabilen bir elektrottur. Kullanılıp atılabilir. Ucuz olması bu malzemenin pek çok uygulama alanında kullanılmasının önünü açmaktadır: Örneğin biyosensör uygulamaları (Sarac vd., 2004). KFME biyolojik olarak önemli olan bazı maddelerin; örneğin dopamin tayini için kullanılabilir (Marinesco ve Carew, 2002).

Karbazol, elektro polimerizasyon sırasında elektroaktif bir monomer olması, polimerinin fotoaktif özellikleri ve UV bölgede ışığı güçlü absorblama kapasitesi ile önemli monomerlerden biridir (Morishima, 1992). Önceki çalışmalarda, polikarbazol (PCz) homopolimerinin elektrolit ve çözücü etkisi (Sarac vd., 2006), karbazol ile metil pirol (Sarac vd., 2004), metil pirol ile etil karbazol (Sarac vd., 2005) ve metil karbazol (Sarac vd., 2006) monomerlerinin elektrokimyasal metotla kopolimerizasyonu KFME üzerinde gerçekleştirilmiş ve karakterizasyon çalışmaları karşılaştırmalı olarak yapılmıştır.

N-vinilkarbazol (NVCz)'nin monomeri elektrik, fotoelektrik özellikleri, fotoaktif ve elektrokromik kullanımı ve sensör uygulamalarıyla yıllardan beri çalışılmaktadır (Nalwa, 1997). NVCz'nin polimerleşmesi hem benzen halkası üzerinden hem de vinil grubundan olmaktadır (Papez, vd., 1990).

Bu çalışmada ayrıca sözü edilen polimerlerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi, PCz, P(NVCz), P(Cz-ko-pTsp), kapasitif davranışı Nyquist, Bode, ve faz grafikleri elde edildi.

Dopamin önemli nörotransmitirlerden biridir. Nörotransmitirler merkezi sinir sistemi içinde mesaj taşıyıcıdır (Heiduschka ve Dittrich 1992). Modifiye edilmiş KFME hassas düzeyde karakterize edildikten sonra dopamine karşı elektrokimyasal davranışı, tersinirlik, en düşük konsantrasyon değeri ve kararlılık süresi incelendi. Biyo uyumlu modifiye mikro elektrot sistemlerin dizaynı ve fabrikasyonunda boyutun küçültülmesi analiz süresi ve tayin edilecek biyolojik

maddenin miktarının azaltılmasına neden olmaktadır. Bu durum özellikle çok az miktardaki örnekler veya yüksek hassasiyet gerektiren halde büyük avantaj sağlamaktadır. Bu yolla hücre boyutunda ölçümler yapma olanağı ortaya çıkmakta ve karbon fiber kullanımı yolu ile nörolojik düzeyde beyin problemleri oluşturmak (ve implant) mümkün olmaktadır.

Deneyel çalışma

Malzemeler

Kimyasal maddeler saflaştırma yapılmadan kullanıldı. Karbon fiber (Sigri Carbon, Almanya) 320 bin adet karbon fiberden oluşmuş bir demetten alınıp çalışan elektrot olarak kullanılmıştır. KFME'ler genellikle 30 ve 100 karbon fiber arasında değişen (çap~7µm) sayılarda bakır tele teflon bantla tutturularak hazırlanmıştır. Polimerizasyon esnasında propilen karbonat (PC), asetonitril (ACN), ve diklorometan da (CH₂Cl₂) hazırlanmış olan 0.1M lityumperklorat (LiClO₄), sodyum perklorat (NaClO₄), potasyum perklorat (KClO₄) ve 0.05 M tetra etil amonyum perklorat (TEAP) elektrolitleri kullanıldı. Spektroelektrokimya deneyleri indiyum kalay oksit (ITO, iletken cam) elektrot ile yapıldı.

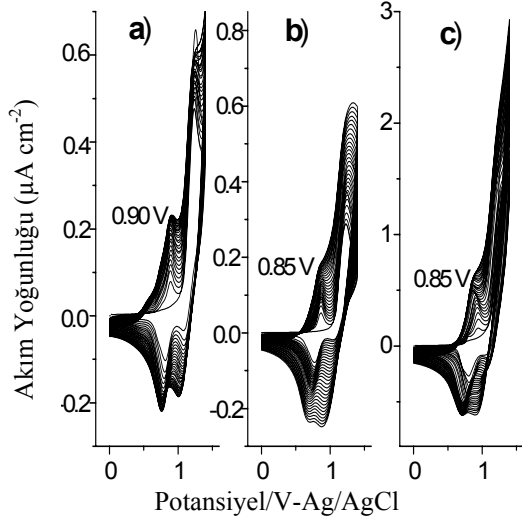
Cihazlar

Deneylerde kullanılan Döngülü Voltamogram (DV) sonuçları Parstat 2263 model bir potansiyostat kullanılarak elde edildi. Üçlü elektrot sistemi kullanıldı. KFME çalışan elektrot, Ag/AgCl referans elektrottur. Elektrot kullanılmadığı zamanlarda 3M NaCl çözeltisinde tutulmuştur.

Yapı analizinde kullanılan Taramalı Elektron Mikroskopları (TEM) Leo 1530-Gemini (Almanya) ve JSM S410 (Japonya) modeller, EDS-X-ışınları Enerji yayıcı Spektroskopiye bağlı cihazlardır. Uyarma enerjisi 5 keV ve 60 µA akımdır. Polimer kaplı fiberlerin FTIR analizi için FTIR- reflektans spektrofotometresi (Perkin Elmer model, elmas başlıklı) kullanılmıştır. Monomer çözeltisinin UV ölçümü için Shimadzu 160 A model bir UV spektrofotometre kullanılmıştır.

Deneysel çalışma sonuçları PCz ve P(Cz-ko-pTsp) filmlerinin DV ile KFME üzerinde sentezi

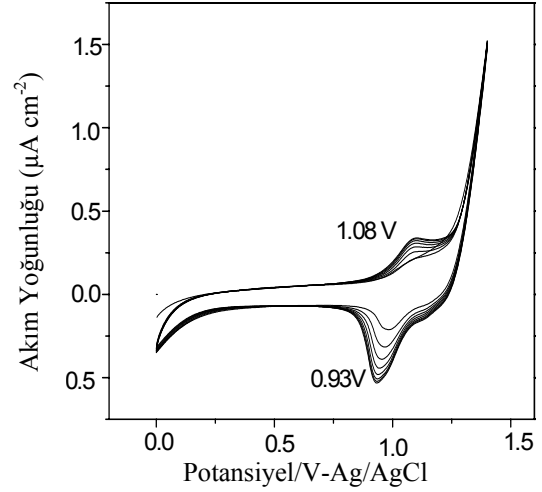
Bu çalışmada karbazol homopolimeri ve pTsp monomeri ile kopolimeri KFME üzerinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi incelendi (Saraç vd., 2007).



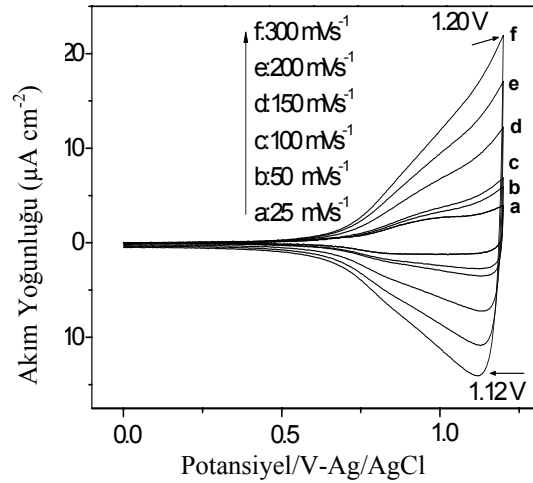
Şekil 1. Polimer oluşumu esnasında PCz (a), P(Cz-ko-pTsp), $[pTsp]_0/[Cz]_0=5$, (b) ve 200 (c) KFME üzerinde 0.1 M NaClO₄/ACN' de, 100 mV s⁻¹ tarama hızındaki döngülü voltamogramı

Polimerlerin yükseltgenme potansiyelleri ~0.90 V (PCz) (Şekil 1a) ve ~0.85 V P(Cz-ko-pTsp), (Şekil 1b ve c) şeklinde bulundu.

P(NVCz)'nin döngülü voltamogramı incelendiğinde yükseltgenmesinin 1.08 V, indirgenmesinin 0.93 V'de olduğu görüldü (Şekil 2). Bu redoks işlemi filmin elektroaktif olduğunu gösterir. Burada elektron koşturduğunda oluşan pozitif yük, elektrolit çözeltisinden anyon taşınması ile polimeri doplamaktadır. İkinci redoks sürecinin akımının birinci işleme göre oldukça büyük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise bu potansiyelde hem monomer hem de polimerin oksitlenmesidir. P(Cz-ko-pTsp) filminin redoks özelliklerini incelemek amacıyla, elektrokimyasal polimerleşme işleminden sonra modifiye edilmiş film ACN içinde yıkandı, monomersiz ortama yerleştirildi.



Şekil 2. Polimer oluşumu esnasında P(NVCz)'nin KFME üzerinde 0.05 M TEAP/CH₂Cl₂'de, 100 mV s⁻¹ tarama hızındaki döngülü voltamogramı, $[NVCz]_0=10^{-3}$ M



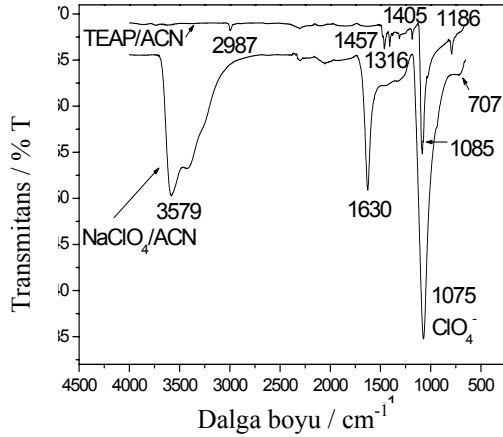
Şekil 3. Farklı tarama hızlarında P(Cz-ko-pTsp) nin 0.1 M NaClO₄/ACN' de, KFME üzerinde döngülü voltamogramı

Farklı tarama hızlarında P(Cz-ko-pTsp) nin döngülü voltamogramı alındığında, tarama hızı ile akımın doğrusal olarak arttığı görüldü. Bu artış elektroaktif bir polimer filmin KFME üzerine kaplandığını ve difüzyon kontrollü olduğunu ispatlamaktadır (Şekil 3). Aynı zamanda polimer ince film davranışı gösterir.

FTIR-ATR ölçümleri

PCz ve P(Cz-ko-pTsp) polimer filmleri DV ile KFME üzerine kaplanıp, pTsp monomerlerinin

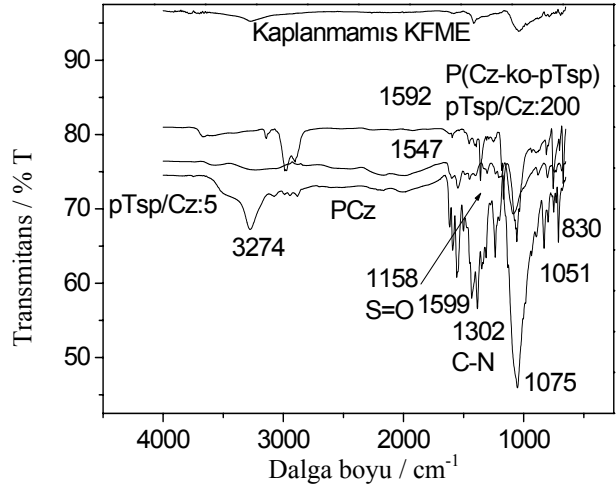
kopolimer yapısında olduğunu göstermek ve homopolimerle kopolimeri ispatlamak amacıyla doğrudan yüzey üzerinden FTIR-ATR (Reflectance Fourier Transform Infrared) spektrofotometresi ile spektrumları alındı (Şekil 4). Elde edilen spektrumlar yapıya bileşen monomerlerinde girdiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, diğer döngülü voltamogram ve TEM vs. gibi bulguları da doğrulayıcı niteliktedir.



Şekil 4. P(NVCz) nin FTIR-ATR spektrumu a; 0.05 M TEAP/CH₂Cl₂, b; 0.1 M NaClO₄/ACN, 100 mV s⁻¹ tarama hızında, [NVCz]₀=10⁻³ M

1309 cm⁻¹'deki pik C-N titreşimini göstermektedir. 1626 cm⁻¹'deki pik NVCz nin aromatik halkasındaki C=H varlığını ispat etmektedir. 3582 cm⁻¹ ve 2982 cm⁻¹'deki pikler C-H varlığını göstermektedir. 1180 cm⁻¹'deki pik C-C titreşim piki, 789 cm⁻¹'deki ise NVCz' nin aromatik halkasındaki C-H pikidir. 1072 cm⁻¹ ve 1084 cm⁻¹'deki pikler TEAP ve NaClO₄ elektrolitlerinden gelen ClO₄⁻ grup varlığını ispatlamaktadır. PCz ile P(Cz-ko-pTsp) nin başlangıç monomer konsantrasyon oranı [pTsp]₀/[Cz]₀=5 ve 200 ile yapılan deneylerden spektrumları incelendi (Şekil 5).

1451 cm⁻¹'deki pik -CH₃ grubundaki sp³ C-H titreşimine, 1302 cm⁻¹'deki -C-N piki, 811-671 cm⁻¹'deki pik ise benzen halkasındaki C-H bağının deformasyonuna aittir. Bu pikler polimer oluşumunu ispatlamaktadır. Kopolimerde, homopolimerden farklı olarak pik kaymaları görülmektedir. Kopolimerde, 1547 cm⁻¹'deki, başlangıç monomer konsantrasyon oranı [pTsp]₀/[Cz]₀= 5 ve 1592 cm⁻¹ [pTsp]₀/[Cz]₀= 200' de elde edilen C-N bağının titreşim piki



Şekil 5. Kaplanmamış KFME, PCz ve P(Cz-ko-pTsp) KFME üzerine FTIR-ATR spektrumu, [pTsp]₀/[Cz]₀=5 ve 200, 0.1 M NaClO₄/ACN, 20 mV s⁻¹ tarama hızında ve 8 döngü alındı. [Cz]₀=10⁻² M, [pTsp]₀=5x10⁻² M ve 2 M

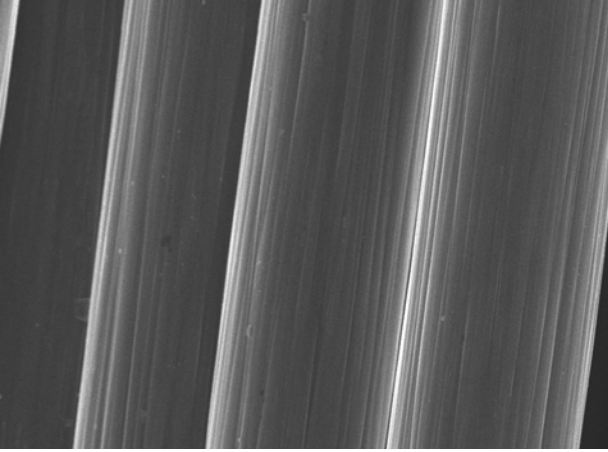
polikarbazolde 1599 cm⁻¹ görülmektedir. Cz monomerinde bulunan pTsp monomerine ait halka titreşimi ve 1599 cm⁻¹'deki Cz monomerine ait pikler kopolimerde görülmemektedir.

Yapı analizi

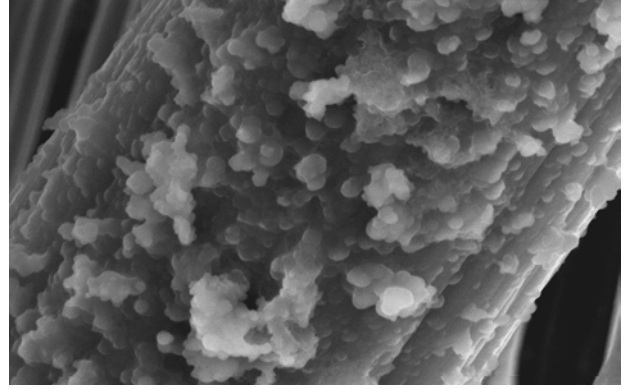
Farklı konsantrasyonlarda KFME üzerinde elde edilen PCz, P(NVCz) ve P(Cz-ko-pTsp) filmlerinin yapıları taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Kaplı olmayan KFME (Şekil 6), PCz'nin 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen filmlerin homojen kaplanmadığı görülmektedir. 200 nm ölçeğinde (Şekil 7) ve 10 µm ölçeğinde (Şekil 8) ölçülmüştür.

Bununla birlikte, P(Cz-ko-pTsp) başlangıç monomer konsantrasyon oranı [pTsp]₀/[Cz]₀=5 alındığında, 100mV s⁻¹ tarama hızı, 30 tarama sayısında elde edilen kopolimerin kaplama miktarının arttığını ve homojen bir yapıda olduğu gözlenmektedir (Şekil 9).

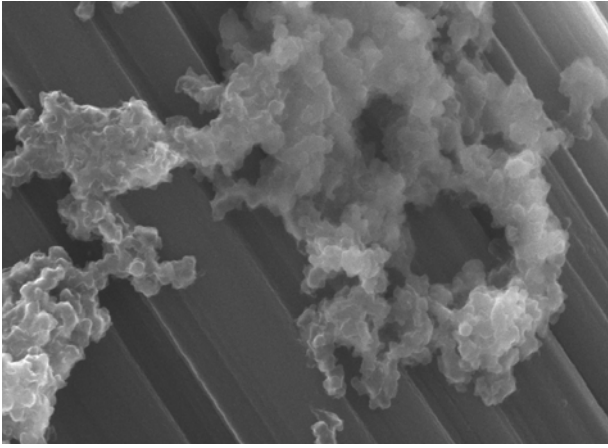
TEM sonuçlarına göre, çapraz bağlı P(NVCz), 0.05 M TEAP/CH₂Cl₂ çözeltisinde 10 µm büyütme (Şekil 10) ve 0.1 M NaClO₄/ACN çözeltisinde 10 µm büyütme (Şekil 11) görülmektedir. Kaplı polimerlerin yüzey morfolojisi sonuçlarına göre, çözelti çeşidi ve kaplama kalınlığı polimerleşmede son derece önemlidir.



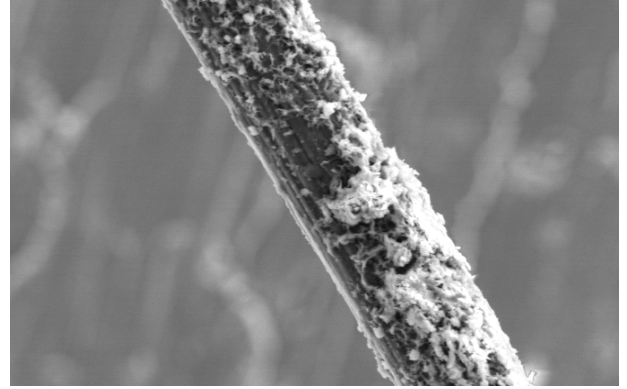
Şekil 6. Kaplı olmayan KFME'nin taramalı elektron mikroskop resimleri



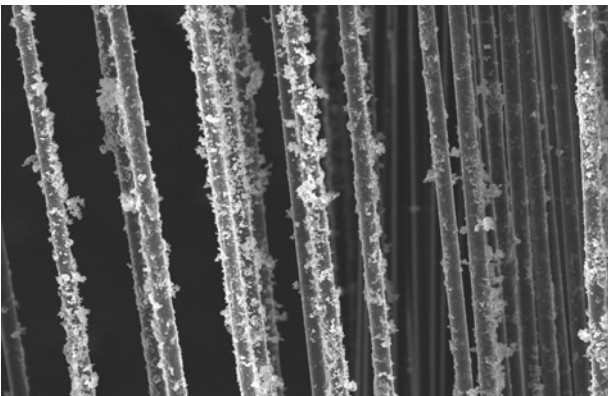
Şekil 9. 30 tarama sayısı ve 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen P(Cz-ko-pTsp) nin ($2 \mu\text{m}$), $[\text{pTsp}]_0/[\text{Cz}]_0=200$, $0.1 \text{ M NaClO}_4/\text{ACN}$ çözeltisindeki, taramalı elektron mikroskop resimleri



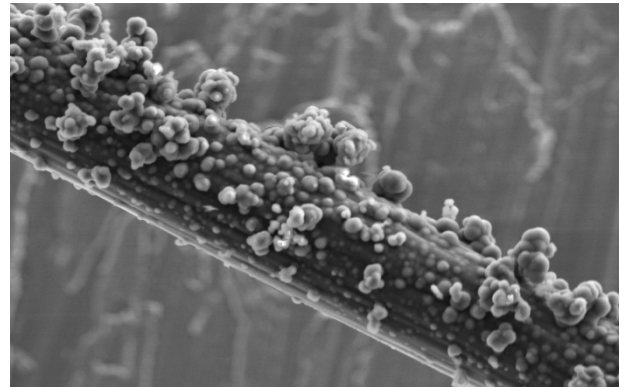
Şekil 7. 30 tarama sayısı ve 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen PCz' (200 nm) nin $0.1 \text{ M NaClO}_4/\text{ACN}$ çözeltisindeki, taramalı elektron mikroskop resimleri



Şekil 10. 30 tarama sayısı ve 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen P(NVCz) nin ($10 \mu\text{m}$), $0.05 \text{ M TEAP}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, KFME üzerine 8 tarama ile taramalı elektron mikroskop resimleri



Şekil 8. 30 tarama sayısı ve 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen PCz' nin ($10 \mu\text{m}$) $0.1 \text{ M NaClO}_4/\text{ACN}$ çözeltisindeki, taramalı elektron mikroskop resimleri

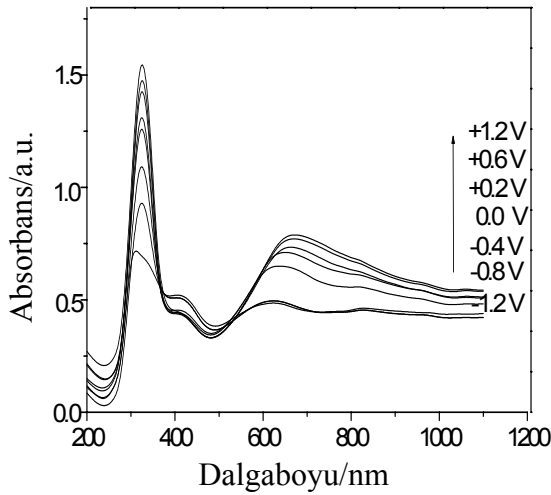


Şekil 11. 30 tarama sayısı ve 100 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen P(NVCz) nin ($10 \mu\text{m}$), $0.1 \text{ M NaClO}_4/\text{ACN}$, KFME üzerine 8 tarama ile taramalı elektron mikroskop resimleri

Spektroelektrokimyasal inceleme

PCz homopolimeri ve P(Cz-ko-pTsp) kopolimerinin oluşumu spektrokimyasal yöntemle ITO elektrot üzerine incelendi. Elde edilen homopolimer ve kopolimerin 0.1 M NaClO₄/ACN çözeltisi içindeki davranışları incelendi.

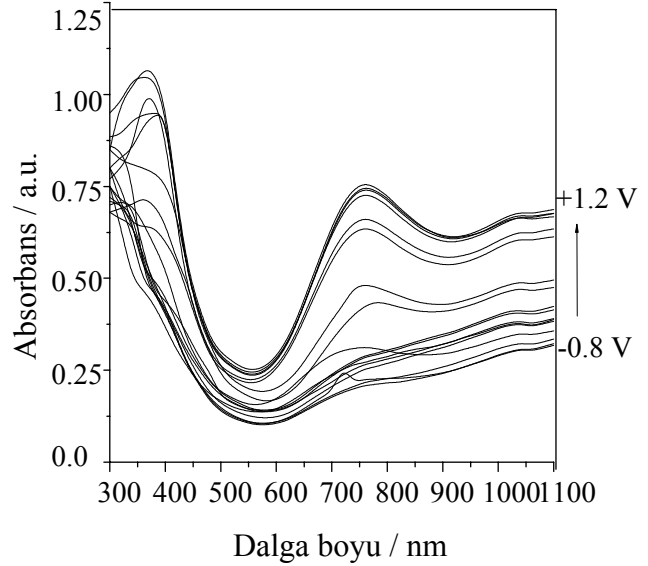
Spektroelektrokimyasal deneyleri yükseltgenme (p-doplama) sırasında, üçlü elektrot sistemi ile polimerin ITO üzerine (çalışan elektrot), yardımcı ve referans elektrot (Pt tel) cam hücre içinde monomersiz ortamda 0.1 M NaClO₄/ACN çözeltisinde yapıldı. UV-vis spektrumlar, kaplı polimer filmine PCz için, -1.2 V'den +1.2 V'ye kadar 0.1 V lik, 10 saniye aralıklarla potansiyel artışı uygulanarak (Şekil 12), P(Cz-ko-pTsp) için [pTsp]₀/[Cz]₀=5 değeri için -0.8 V'den +1.2 V'ye kadar alındı (Şekil 13) 400 nm'de absorpsiyon değeri π-π* geçişleri doplama işlemiyle birlikte düşerken, 750 nm'de tekrar yükseldi. -0.8 V'de, kopolimerin rengi yeşil fakat potansiyel artışıyla (0.1 V) önce sarıya, sonra koyu yeşile dönüştü.



Şekil 12. PCz'nin ITO üzerinde 0.1 M NaClO₄/ACN çözeltisinde [-0.8-+1.2 V] aralığındaki spektrokimyasal incelemesi, [Cz]₀=10⁻². M

PCz için 0.55 V'den daha yüksek potansiyellerde iki absorpsiyon bandı 395 nm ve 800 nm'de görüldü. Bunlar PCz'nin radikal kation ve dikasyon oluşumuna karşılık gelmektedir (Tran-Van vd., 2002). PCz için renk açık yeşilden oksitlenme ile koyu yeşile dönüşürken, bant aralığı

3.05±0.05 eV'dir. Literatürde ise 3.2 eV olarak rapor edilmiştir (Pelous, vd., 1990). P(Cz-ko-pTsp) nin bant aralığı 2.25 eV olarak bulundu. Ayrıca pTsp nin kopolimer yapısına girmesi oksitlenme pik potansiyelini düşürmüştür.



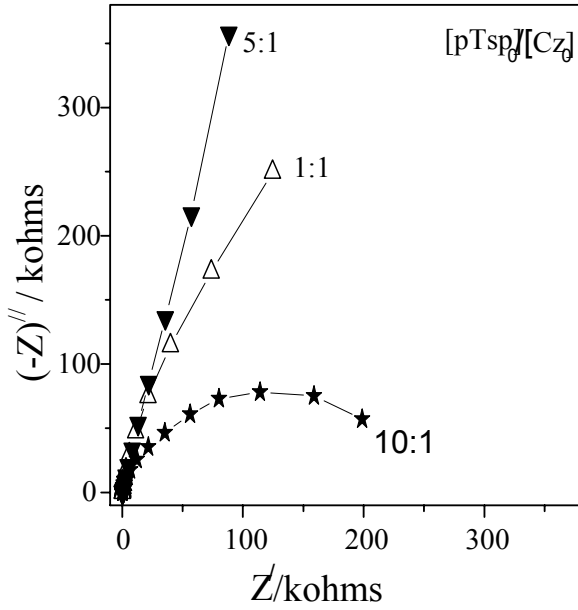
Şekil 13. P(Cz-ko-pTsp) nin; [pTsp]₀/[Cz]₀=5 için ITO üzerinde 0.1 M NaClO₄/ACN çözeltisinde [-0.8-+1.2 V] aralığındaki spektrokimyasal incelemesi, [Cz]₀=10⁻² M, [pTsp]₀=5x10⁻² M

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) modifiye elektrot-iletken polimerin kapasitansını, iyon difüzyonunu ve yük transferini çalışmayı sağlar. Kısa zaman aralıklarında alternatif akım uygulanarak elde edilen veriler sayesinde elektrotun kapasitör özelliği çalışılabilir (Vorotyntsev vd., 1994).

EES sonuçları Nyquist grafiğine göre, kopolimerde başlangıç monomer konsantrasyon oranları; [pTsp]₀/[Cz]₀=1, 5 ve 10 için, spesifik kapasitans (C_{sp}=0.5 mF cm⁻²) [pTsp]₀/[Cz]₀=5 olduğunda diğer oranlardan daha büyüktür.

[pTsp]₀/[Cz]₀=1 (C_{sp}=0.29 mF cm⁻²) ve [pTsp]₀/[Cz]₀=10 (C_{sp}=0.93 mF cm⁻²) (Şekil 14) P(Cz-ko-pTsp) için en yüksek spesifik kapasitans değeri (C_{sp}=15.6 mF cm⁻²) [pTsp]₀/[Cz]₀=200 oranı için elde edildi.



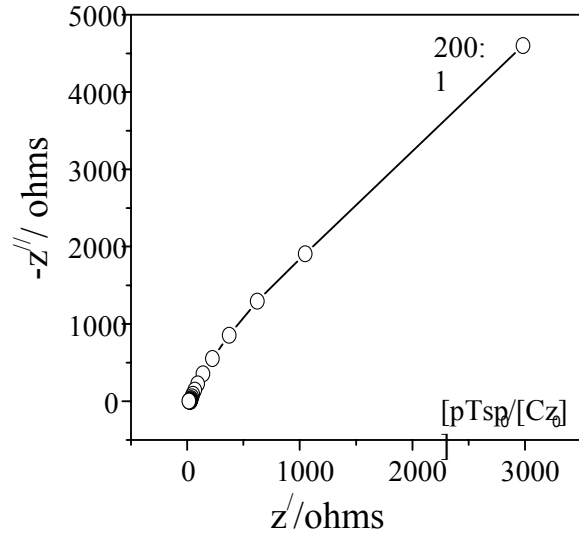
Şekil 14. P(Cz-ko-pTsp) nin; $[pTsp]_0/[Cz]_0=1, 5$ ve 10 için KFME üzerinde $0.1 M NaClO_4/ACN$ çözeltisinde $[0.0-+1.4 V]$ aralığındaki Nyquist grafiği. $[Cz]_0=10^{-3} M$, $[pTsp]_0=10^{-3}, 5 \times 10^{-2}$ ve $10^{-2} M$

Bu çalışmada polimerizasyonun çözelti etkisi de araştırılmıştır. PCz filminin elektrokimyasal kaplama sırasında $0.1 M LiClO_4 / ACN$ ortamında en yüksek elektroaktiviteye sahiptir ($0.5 \mu A cm^{-2}$, 8. döngü, $100 mV s^{-1}$). Bu sonuç $0.1 M NaClO_4 / PC$ ($0.5 \mu A cm^{-2}$) ve $0.1 M LiClO_4 / PC$ ($0.4 \mu A cm^{-2}$, 9. döngü ve $100 mV s^{-1}$ tarama hızında) karşılaştırılmıştır. Bu sonuç kapasitif değerle paralel sonuçlar göstermektedir. En yüksek spesifik kapasitans ($C_{sp}=6.80 mF cm^{-2}$ ve $C_{dl}=16 mF cm^{-2}$, $0.1 M LiClO_4 / ACN$ ortamında PCz için elde edilmiştir (Reddinger vd., 1996).

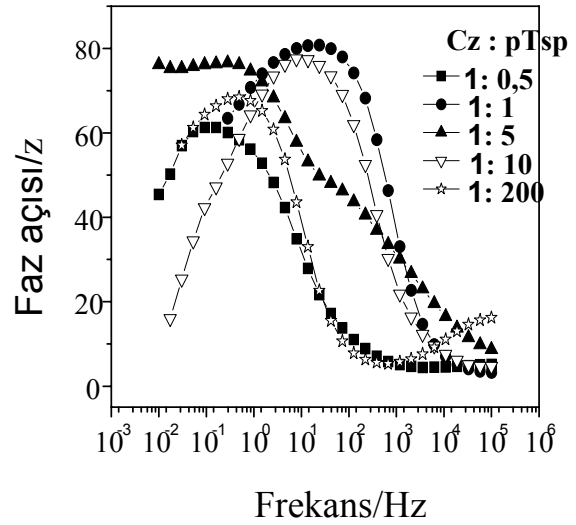
Bu aynı zamanda çift tabaka kapasitans ile paralel sonuçlar vermiştir ($C_{dl}=18.5 mF cm^{-2}$) (Şekil 15).

Bode faz grafiği P(Cz-ko-pTsp), $[pTsp]_0/[Cz]_0=0.5, 1, 5, 10$ ve 200 için $0.1 M NaClO_4/ACN$ çözelti ortamında alındı (Şekil 16). En büyük faz açısı $[pTsp]_0/[Cz]_0=1$ olduğunda 80.66 , $10 Hz$ frekansta elde edildi. Düşük frekanslarda, $[pTsp]_0/[Cz]_0=5$ olanın faz açısı

$[pTsp]_0/[Cz]_0=0.5, 1, 10$ ve 200 olanlardan daha büyük olarak elde edildi.



Şekil 15. P(Cz-ko-pTsp) nin; $[pTsp]_0/[Cz]_0=200$ için KFME üzerinde $0.1 M NaClO_4/ACN$

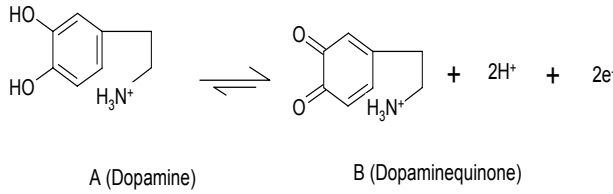


Şekil 16. P(Cz-ko-pTsp) nin; $[pTsp]_0/[Cz]_0=0.5, 1, 5, 10$ ve 200 için KFME üzerinde $0.1 M NaClO_4/ACN$ çözeltisinde $[0.0-+1.4 V]$ aralığındaki Bode-faz grafiği. $[Cz]_0=10^{-3} M$, $[pTsp]_0=5 \times 10^{-4}, 10^{-3}, 5 \times 10^{-3}, 10^{-2}$, ve $0.2 M$

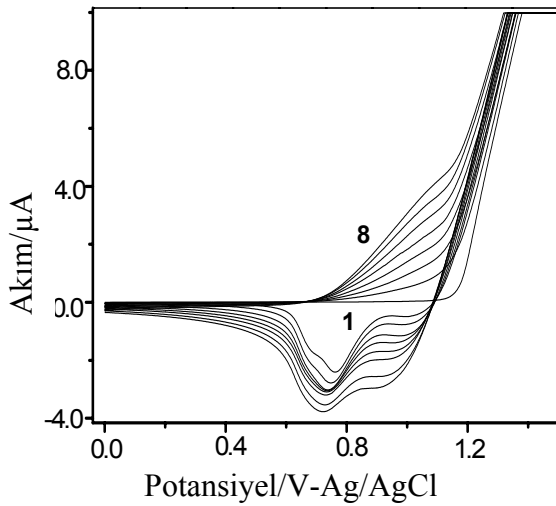
Sensör uygulamaları (Dopamin tayini)

PCz, P(NVCz) ve P(Cz-ko-pTsp) modifiye edilmiş KFME pH=7.4 fosfat tampon çözeltisi içerisinde dopaminin yükseltgenmesi (Michael ve Justice, 1987) ile elektro-katalitik etkisi DV

ile incelenmiştir. Dopaminin tersinir redoks davranışı tespit edilmiştir. Dopaminin yükseltgenme mekanizması aşağıda verildi (Şekil 17). Mikrokapiler sistemle hazırlanan tek karbon fiber mikroelektrot hazırlanıp, (Schulte ve Chow, 1996) 0.1 M LiClO₄/ACN çözeltisinde DV alındı. Tarama sayısı artışı ile akımında artması KFME üzerinde elektroaktif polimer filmi oluştuğunu göstermektedir (Şekil 18). Tarama sayısının çok fazla artması durumunda polimer film kalınlığı artmaktadır. Sonuçlar TEM sonuçları ile kontrol edilebilmektedir. Elde edilen modifiye edilmiş KFME 5 mM Ru⁺³ çözeltisi ile dopamin deneyleri yapılmadan önce kontrol edilmiştir. Karbazol (Şekil 19a), N-vinilkarbazol (Şekil 19b) ve pTsp monomerleri (Şekil 19c) ile polimerleşmeler gerçekleştirildi.



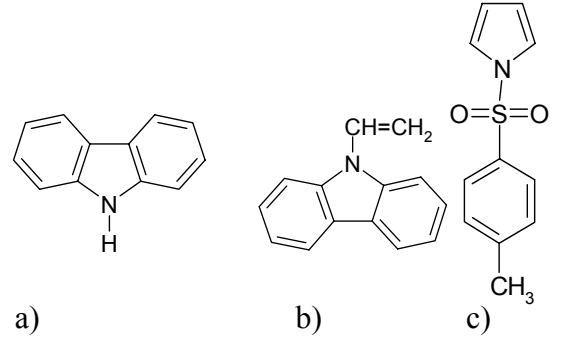
Şekil 17. Dopaminin yükseltgenme mekanizması



Şekil 18. PCz'nin KFME üzerine DV si, 8 tarama sayısı ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında ve 0.1 M LiClO₄/ACN çözeltisinde, [Cz]=1 mM

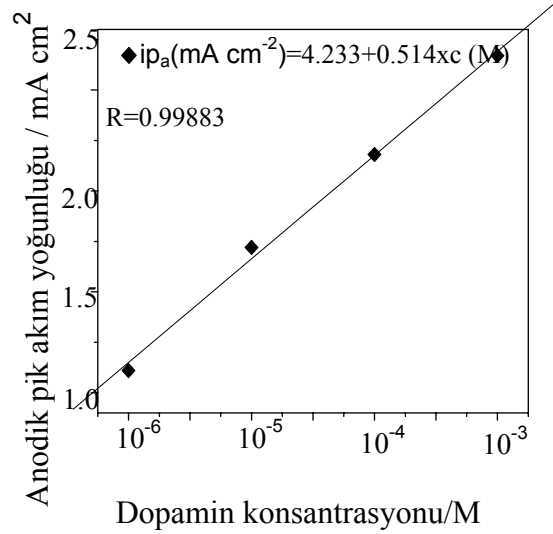
Yükseltgenme pik değeri akım yoğunluğu dopamin konsantrasyonuyla doğru orantılıdır. 1 µM dopamin konsantrasyon değerine kadar

inilmiştir (Şekil 20). Elde edilen lineer denklem $i_{p_a} \text{ (mA cm}^{-2}\text{)} = 4.233 + 0.514 \times C \text{ (M)}$ ve korelasyon katsayısı, $R=0.99883$ 'tür.



Şekil 19. Kullanılan monomerlerin kimyasal yapıları

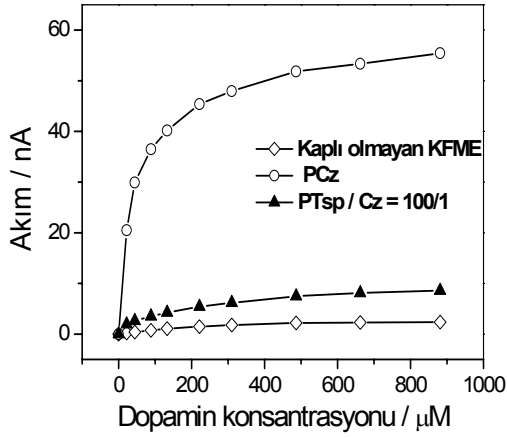
İnilebilecek en düşük dopamin konsantrasyonuna karar vermek için P(Cz-ko-pTsp) nin döngü-lü voltammogramı alındı.



Şekil 20. Dopamin konsantrasyonu ile anodik pik akım yoğunluğu arasındaki grafik pH=7.4, [Cz]₀=10⁻³ M, [pTsp]₀=0.2 M, tarama hızı: 500 mV s⁻¹, 0.1 M NaClO₄/ACN

Dopaminin inilebilecek en düşük konsantrasyon değerini (detection limit) belirlemek için yapılan amperometrik deney sonuçlarına göre, PCz'nin detection limiti 0.27 µM (3S/N), hassasiyet 2.5 nA/µM, P(Cz-ko-pTsp) için [pTsp]₀/[Cz]₀=100 olduğunda 0.5 µM (3S/N) ve hassasiyet 0.05 nA/µM tespit edildi. Kaplı olmayan KFME'e

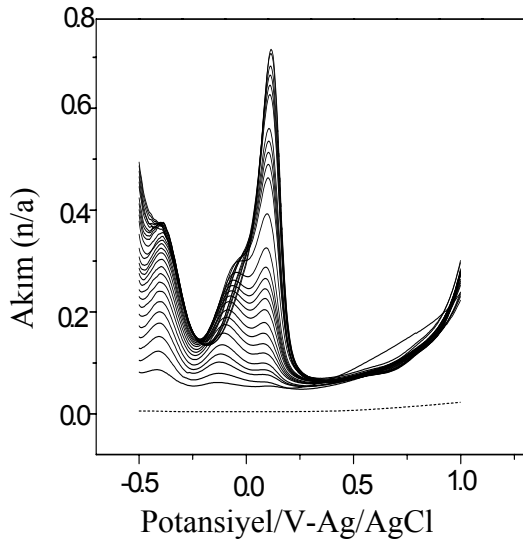
göre PCz de dopamin ile elektron alışverişi P(Cz-ko-pTsp) ye ve kaplı olmayan KFME'ye göre oldukça yüksektir (Şekil 21).



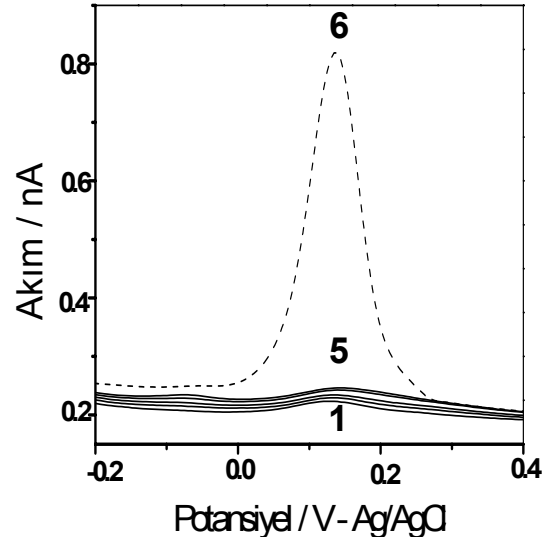
Şekil 21. Dopaminin farklı konsantrasyon oranlarında kaplı olmayan KFME, PCz ve P(Cz-ko-pTsp); $[pTsp]_0/[Cz]_0=100$, amperometrik sonuçları

Askorbik asitle dopaminin ayırt edilmesi

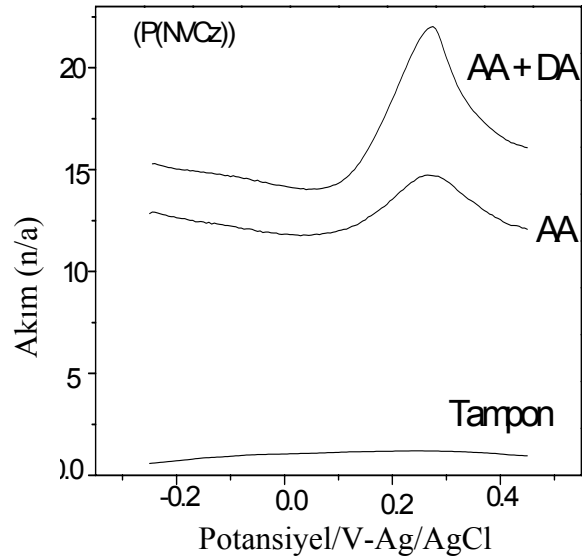
Hazırlanan sensör elektrot dopaminin seçiciliğine karşı askorbik asit varlığında iyi sonuç vermiştir. Başlangıç monomer konsantrasyon oranı $[pTsp]_0/[Cz]_0=100$ olan kopolimerin askorbik asitin bulunduğu bir ortamda (100 µM) dopamin ilavesiyle (44 µM, 40 defa) dopaminin yükseltgenmesi ile akımın arttığı belirlendi (Şekil 22).



Şekil 22. P(Cz-ko-pTsp); $[pTsp]_0/[Cz]_0=100$ DPV, 1 birim 100 µM askorbik asit (ekleme) ve 44 µM 40 defa ardına dopamine ekleme, KFME üzerine ve 0.1 M LiClO₄/ACN



Şekil 23. PCz nin DPV si, 5 ekleme 100 µM askorbik asit (1-5) ve 44 µM dopamin ekleme (6) KFME üzerine ve 0.1 M LiClO₄/ACN.



Şekil 24. P(NVCz) nin DPV si, 1. ekleme 1 mM askorbik asit ve dopamin, Karbon buton mikroelektrot üzerine ve 0.1 M NaClO₄/ACN

PCz'nin diferansiyel pulse voltametre (DPV) sonuçlarına göre, 100 µM askorbik asit, 5 defa ilavesiyle modifiye edilmiş KFME'nin akım değerlerinde bir yükselme gözlenmezken, (~20 nA) bir defa 44 µM dopamin ilavesiyle akım yaklaşık 4 kat artarak (~80 nA) elde edilmiştir. Bu durum dopaminin askorbik asit varlığında polimerle farklı redoks davranışına (ve / veya) elektrostatik yük sahip olmasından kaynaklanabilir ve bu nedenle askorbik asitten ayrılmakta-

dır (Şekil 23). Benzer sonuç P(NVCz) nin DPV sonuçlarından 0.1 M NaClO₄/ ACN çözeltisinden elde edilmiştir (Şekil 24). Karbon buton mikroeletrot (KBME) sonuçlarına göre, ortamda tampon çözelti pH 7.4 varken akım (1.29 nA), 100 mM askorbik asit ilavesiyle (14.80 nA, 0.26 V ta), ve 1 mM dopamin ilavesiyle (22.00 nA, 0.27 V ta) elde edildi.

Sonuçlar

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- PCz, P(NVCz) ve P(Cz-ko-pTsp) farklı başlangıç monomer konsantrasyon oranlarında elektrokimyasal olarak KFME üzerine polimerleştirilip, optimum koşullar belirlendi.
- In-situ UV-vis spektroskopik inceleme, P(Cz-ko-pTsp) bant aralığı 2.25 eV, PCz için ise 3.05±0.05 eV, olduğunu gösterdi. Polimer filmlerinin elektrokromik özellikleri çalışıldı.
- Elde edilen polimerler elektrokimyasal empedans spektroskopik özellikleri saptandı. En yüksek kapasitans davranışı kopolimerin başlangıç monomer konsantrasyon oranı $[pTsp]_0/[Cz]_0=200$ için ($C_{sp}=15.6 \text{ mF cm}^{-2}$ ve $C_{dl}=18.5 \text{ mF cm}^{-2}$) bulundu.
- Polimerlerin sensör elektrot olarak kullanılabilceği, dopamin ve askorbik asit varlığında ayırt edilebildiği ve dopamine karşı modifiye edilmiş mikro elektrotların cevap verdiği belirlendi.

Kaynaklar

- Heiduschka, P., Dittrich, J., (1992). Determination of several catechols on bare and polymer coated glassy-carbon electrode, *Electroanalysis*, **4**, 2, 223-231.
- Marinesco S., Carew T.J., (2002). Improved electrochemical detection of biogenic amines in Aplysia using base-hydrolyzed cellulose coated carbon fiber microelectrodes, *Journal of Neurology Methods*, **117**, 87-97.
- Michael, A.C., Justice J.B., (1987). Oxidation of dopamine and 4-methylcatechol at carbon-fiber disk electrodes, *Analytical Chemistry*, **59**, 3, 405-410.
- Morishima, Y., (1992). Photoinduced electron transfer in amphiphilic polyelectrolyte systems, *Advances in Polymer Science*, **104**, 51-96.

- Nalwa, H.S., (1997). Handbook of Organic Conductive Molecules and polymers, 2nd ed.Vol.1-4, 261, John Wiley, Ed.New York:Chichester.
- Papez, V., Inganas, O., Cimrova, V., ve Nespurek, S., (1990). Electrochemical preparation and study of thin poly(N-vinylcarbazole) layers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **282**, 123-139.
- Pelous, Y., Froyer, G., Ades, D., Chevrot, C., and Siove, A., (1990). Spectroelectrochemical studies of electrochromic poly(N-butyl-3, 6-carbazole-diyl) films, *Polymer Commun.*, **31**, 9, 341-342.
- Reddinger, J.L., Sotzing, G.A., Reynolds, J.R., (1996). Multicolored electrochromic polymers, *Chemistry Communications*, **15**, 1778-1779.
- Sarac A.S, Bardavit Y.,(2004). Electrografting of copolymer of poly[N-vinylcarbazole-co-styrene] and poly[N-vinylcarbazole-co-acrylonitrile] onto carbon fiber: cyclovoltammetric (CV), spectroscopic (UV-Vis, FT-IR-ATR), and morphological study (SEM), *Progress in Organic Coatings*, **49**, 85-94.
- Sarac, A.S., Ates, M, Parlak, E.A., (2006). Electrolyte and solvent effects of electrocoated polycarbazole thin films on carbon fiber microelectrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **36**, 8, 889-898.
- Sarac, A.S., Ates, M., Parlak, E.A., (2004), Electrochemical copolymerization of N-methylpyrrole with carbazole, *International Journal of Polymeric Materials*, **53**, 785-798.
- Sarac, A.S., Ates, M., Parlak, E.A., (2005). Comparative study of Chemical and Electrochemical Copolymerization of N-methylpyrrole with N-Ethylcarbazole Spectroscopic and Cyclic voltammetric Analysis, *International Journal of Polymeric Materials*, **54**, 883-897.
- Sarac, A.S., Dogru, E, Ates, M., Parlak, E.A., (2006). Electrochemical synthesis of N-methylpyrrole and N-methylcarbazole copolymer on carbon fiber microelectrodes, and their Characterization, *Turkish Journal of Chemistry*, **30**, 4, 401-418.
- Sarac, A.S., Ates, M., Parlak, E.A., Turcu, E.F., (2007), Characterization of Micrometer-Size Thin films of electrocoated Carbazole with p-Tolylsulfonil pyrrole on Carbon fiber microelectrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, 5, D283-D291.
- Schulte, A., ve Chow, R., (1996). A simple method for insulating carbon fiber microelectrodes using

- anodic electrophoretic deposition paint, *Analytical Chemistry*, **68**, 3054-3058.
- Tran-Van, F., Henry, T., ve Chevrot, C., (2002). Synthesis and electrochemical properties of mixed ionic and electronic modified polycarbazole, *Electrochim. Acta*, **47**,18, 2927-2936.
- Vorotyntsev, M.A., Daikhin, L.I, Levi, M.D., (1994). Modeling the impedance properties of electrodes coated with electroactive polymer films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **364**, 1-2, 37-49.