

Karbazol ve 3, 4 etilendioksitiyofen komonomerlerinin sentezi ve karbon fiber üzerinde elektropolimerizasyonu

Elif ALTÜRK PARLAK*, A. Sezai SARAC

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

Özet

Polikarbozol(PCz) ve poli(3,4 etilen dioksitiyofen)(PEDOT) ikisi de oldukça kararlı polimerlerdir. Fakat Poly(EthylCz) (PECz)'ün iletkenliği PEDOT'a oranla oldukça düşüktür. Polikarbazol ve PEDOT alternatif kopolimerleri sentezlendiğinde PCz'ün iletkenliğinin artırılması, her iki polimerin arasındaki etkileşimden dolayı homopolimerlerden daha üstün özellikleri olan bir kopolimer elde edilmesi amaçlanmıştır. Uç grubu Ecz olan Ecz-BEDOT-Ecz komonomerinde sentezlenmiştir. Böylelikle BEDOT komonomeri yapısına Ecz'ü de katılarak komonomerin konjugasyon boyutu uzamıştır. Ecz-BEDOT-Ecz karbon fiber üzerinde polimerleşirken Platin üzerinde tıpkı Ecz homopolimerine benzer şekilde polimerleşmemiş sadece oligomer oluşumu UV spektroskopisinde gözlenmiştir. EBEE'nin karbon fiber üzerine kaplanması 1.3V uygulayarak 100mV/s tarama hızında döngülü voltamogram ile gerçekleştirilmiştir. Bu sonuç kullanılan elektrot tipinin polimerizasyon mekanizmasını etkilediğini kanıtlamaktadır. Kaplanan PELEE'nin elektron transferine ait olan birinci redoks prosesi 0.88V'da, ikinci redoks prosesi ise 1.22V'dadır. Bu ikinci pikin çok daha yüksek olması orada hem komonomerin hemde kopolimerin bu potansiyelde oksitlenebilmesidir. Komonomerdeki ECz uç grubu; kopolimerin fiziksel özelliklerini iyileştirmeye büyük katkısı olmuştur. Elde edilen kopolimerin redoks davranışı Ecz'ün homopolimerine benzer özellik taşımaktadır. PELEE'nin oksidasyon potansiyeli 0.4V'dur. Dolayısıyla PECz'dan daha küçüktür. Bu veriye dayanarak konjugasyon uzunluğunun arttığını ve elde edilen alternatif kopolimerin iletkenliğinin PECz'den yüksek olduğu sonucunu çıkarabiliriz. PBEDOT'ın oksidasyon potansiyeli düşük olduğundan oda koşullarında saklanamamaktadır. Alternatif kopolimer eldesiyle PBEDOT'ın kararlılığını arttırdığı görülmüştür. PELEE'yi homojen olarak karbon fiber üzerine kaplamak için pek çok koşul denenmiş, fakat en homojen kaplamanın düşük polimerizasyon hızında (20mV/s) ve 50 döngü sayısında elde edilebilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Cz, EDOT, elektropolimerizasyon, iletken polimer, karbon fiber.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Elif ALTÜRK PARLAK. alturke@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 31 82.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı'nda tamamlanmış olan "Karbazol ve 3,4-bisetilendioksitiyofen komonomer sentezi ve karbon fiber üzerindeki elektropolimerizasyonu" doktora tezinden yararlanılarak hazırlanmıştır. Makale metni 22.12.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 29.01.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Electropolymerization of carbazole and 3,4 (ethylenedioksithiophene) comonomer on carbon fiber microelectrode

Extended abstract

PEDOT, was initially developed to give a soluble conducting polymer that lacked the presence of undesired α - β , and β - β , couplings within the polymer backbone. Prepared using standard oxidative chemical or electrochemical polymerization methods, PEDOT was initially found to be an insoluble polymer, yet exhibited some very interesting properties. In addition to a very high conductivity,, PEDOT was found to be almost transparent in thin, oxidized films and showed a very high stability in the oxidized state. Polycarbazole, among conducting polymers, is attributed with good electroactivity, and useful thermal, electrical and photophysical properties. However, π - π electron system along its backbone imparts rigidity to the polymer and, therefore, makes it infusible and poorly processable. Due to this reason, it was not initially employed as widely in devices as other conducting polymers. Recent advances in synthesis methods have, however, revived interest in polycarbazole . Investigations related to chemical modification or co-polymerization of carbazole with other monomers have led to the use of polycarbazole and its derivatives as redox catalysts, photoactive devices, sensors, electrochromic display, electroluminescent devices and biosensors . A new co-monomer EBEE has been firstly synthesized, characterized and electropolymerized on CFME and Pt. Side group of monomer play an important role on the physical properties of resulting copolymer and it resembles the behavior of homopolymer of monomer at the end of co-monomer, namely ethyl-carbazole. Environmental stability of PBEDOT was increased by incorporation of ECz monomer into structure. For ECz ending monomers CFME seems better substrate than Pt to obtain an electroactive polymer film. EBEE comonomer synthesized first time and electropolymerized on Pt and CFME. ECz was also electropolymerized on CFME in order to compare with Poly(EBEE) and to gain further information. Cyclic voltammogram of electrogrowth of Poly(EBEE) obtained on CFME ,exhibits two oxidative processes at 0.88V and 1.22 V. Appearance of green color on the electrode surface, higher value of current intensities in accordance with Pt electrode and increase in the current density with increasing scan number suggests a polymer film on CFME. Al-

though current intensities increase as the scan number increases, deposition process or insoluble film formation could not be detected in any experiments and the color of solution converted to blue when Pt electrode was used as a working electrode. Ex-situ UV of solution was taken during electropolymerization, the results indicated that when it is increased time exposed to potential amount of oligomer increased. This might be due to so-called oligomer approach that accepted recently. In this approach it is suggested that after the formation of a dimer a sequence of subsequent dimerization step leads to the formation of soluble oligomers. All this reaction probably occurs in solution without or only small precipitation on electrode. In our case after dimerization and/or tetramer formation further coupling reaction become very slow due to decrease in the rate constant. Formation of only soluble oligomers was also supported by solution color which turns from light yellow to green as reaction proceeds. In the light of all these results it can be concluded that solubility of oxidized product of ECz-BEDOT-ECz on Pt electrode might be due to either characteristic behavior of ECz or stop of polymerization and/or became very slow at oligomerization level as suggested by oligomer approach. ECz-BEDOT-ECz polymerization mechanism depends on the switching potentials and chemical reaction became important at higher switching potential. The scan rate used have an effect on the homogeneity of the resultant film. In literature, it is known that ECz is not electropolymerized in except acidic conditions; however, we observed that ECz can be electropolymerized on CFME under mentioned experimental conditions. CV of PECz coated CFME electrodes in monomer free electrolyte shows two step oxidation at 0.93V and 1.23 V which has promising properties and need to further investigation. Comparison of results with previous study reveal the fact that chemical make up play an important role on the properties of resulting polymers. The polymer obtained at 100mV/s and different cycle numbers polymer coating was heterogeneous. Regular polymer growth is observed only 20mV/s scan rate with 50cycle. A globular structure resulting from a three dimensional nucleation growth mechanism as observed only in that case. The SEM structure of PEBEE shows small clusters of globules. The morphology of polymers obtained with 100mV/s scan rate were quite different from that of obtained with 20mV/s.

Keywords: Cz, EDOT, electropolymerization, carbon fiber microelectrode.

Giriş

N-alkil süstitüye 3,6- etilendioksitiyenil karbazol (EDOT-MeCz-EDOT) (Reddinger vd., 1996) ve substitüye olmayan tiyofen benzeri de yakınlarda sentezlenmiş ve polimerleştirilmiştir (Sezer vd., 1999). Bu malzemeler iki farklı yük-seltgenme seviyesi içerirler. Bu sayede üç redox prosesi ve ona ait farklı üç renk alabilirler. Bu sebepten bu malzemeler elektrokromik cihaz yapımında kullanılabilirler.

Kaliteli, homojen iyi bir polimer filmi elde edebilmek için kullanılan elektrot çeşidinin süstitüent yapısı oldukça etkilidir. Örneğin, N-etil ve N-fenil karbazoller platin(Pt) elektrot üzerinde asetonitril (ACN) ortamında film oluşturmazken, altın (Au) elektrot üzerinde HClO₄ ortamında film oluşturabilmektedir (Desbene-Monvernay vd., 1981).

Karbon Fiber Mikro Elektrot (KFME) kararlı ticari olarak bulunabilen bir elektrottur. Kullanılıp atılabilir, ucuz olması bu malzemenin pek çok uygulama alanında kullanılmasının önünü açmaktadır. Örneğin: biyosensor uygulamaları (Sarac vd., 2004). KFME biyolojik olarak önemli olan bazı maddelerin tespiti için dopamin kullanılabilir (S.Marinesco vd., 2002).

Önceki çalışmalarda EDOT-ECz-EDOT'ın elektrokimyasal davranışı çalışılmıştır (Sezer vd. 2003). Bu çalışmada ECz-BEDOT-Ecz ilk defa sentezlenmiş, elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş, ECz uç grubunun polimerizasyona etkisi incelenmiştir. Platin elektrot üzerinde elektroaktif bir film elde edebilmek için potansiyel etkisi incelenmiştir. Bununla birlikte Pt üzerinde herhangi bir film oluşmamış, elde edilen ürün çözünür oligomer olmuştur. Fakat, KFME üzerinde elektroaktif bir polimer filmi oluşmuştur.

Deneysel

Malzemeler

Kullanılan bütün kimyasallar saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Kullanılan karbon fiber (Sigri Carbon, Almanya) 320 bin adet karbon fiberden oluşmuş bir demetten alınıp çalışan

elektrot olarak kullanılmıştır. Kullanılan KFME'leri genellikle 30 ve 100 karbon fiber arasında değişen (çap=7µm) sayılarda bakır tele teflon bantla tutturularak hazırlanmıştır. Polimerizasyon esnasında kullanılan elektrolit propilen karbonatda (PC) hazırlanmış olan 0.1M lityum perklorat (LiClO₄) elektrolitidir.

Cihazlar

Deneylede kullanılan döngülü voltamogram Parstat 2263 model bir potansiyostatdır. Üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır, KFME veya platin çalışan elektrot, referans elektrot Ag/AgCl elektrottur (elektrot kullanılmadığı zamanlarda 3M NaCl çözeltisinde tutulmuştur).

Kaplı fiberlerin yapı analizinde kullanılan taramalı elektron mikroskobu (TEM) Japonya yapımı JSM S410 model, EDS-X-ray Enerji yayıcı spektroskopiyeye bağlı bir cihazdır. Uyarma enerjisi 5keV ve akımı 60 µA'dır. Polimer kaplı fiberlerin FTIR analizi için FTIR- reflektans spektroskopisi (Perkin Elmer model, elmas başlıklı) kullanılmıştır. Monomer çözeltisinin UV ölçümü için Shimadzu model bir UV spektrofotometre kullanılmıştır.

Komonomer sentezi

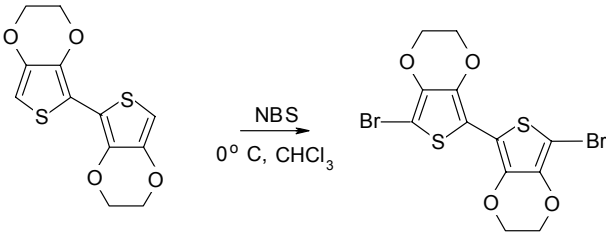
BEDOT'ın Buromlanması

BEDOT komonomeri Ullman birleşme yöntemi ile elde edildi (Şekil 1). N-bromosukkinimid (NBS) (0.8g, 4.5mmol), BEDOT (0.6 g, 2.1mmol) kloroform içinde çözüldü. Tepkime azot ortamında 0°C'de 3 saat karıştırıldı. Tepkime tamamlandığında madde suya döküldü ve CHCl₃ ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Daha sonra madde vakumda bırakıldı. Verim % 70 civarında tespit edildi. H-NMR spektrumunda δ=4.3 ppm'da görülen pik etilendioksitiyofen halkasının, tiyofen'in hidrojene ait pik ise spektrumda gözükmedi. NMR pikleri : ¹H-NMR (CDCl₃) δ=4.3 ppm (4H, s), 6.2 ppm (2H, 2).

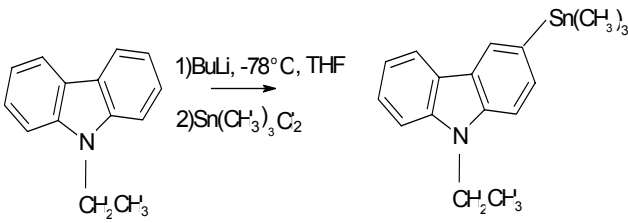
3-trimetil-9-etil karbazol'ün sentezi

Etilkarbazol (1.0 g, 5.12 mmol), azot ortamında THF içinde çözüldü. Çözelti sıvı azot banyosunda -78°C'ye kadar soğutuldu sonra çözeltiyeye bütillityum(n-BuLi) (3mL, 5.12 mmol 2.5M in

hekzan) eklendi. Çözelti 1 saat karıştırıldıktan sonra trimetilkalay klorür (1.2 g, 5.12 mmol) eklendi. Çözelti 1 saatte -40°C 'de tutulduktan sonra, oda sıcaklığında 24 saat karıştırmaya devam edildi. Tepkime bittikten sonra çözelti suya dökülüp diklorometan ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulup daha sonra madde bir gece vakumda bırakıldı (Şekil2).



Şekil 1. BEDOT'ın buromlanması



Şekil 2. 3-trimetil-9-etil karbazol'ün sentezi

NMR pikleri: $\delta = 8.09$ ppm (2H,d), 7.4-7.3 ppm (5H, m), 4.2 ppm (2H,t), 1.2 ppm (3H,d), 0.35 ppm (9H, s).

ECz-BEDOT-ECz komonomerinin sentezi

Bistrifenilfosfin palladyum klorür (0.02 g, 0.5 mmol), bromlanmış BEDOT (0.5 g, 1.14 mmol), kalaylanmış karbazol (0.4 g, 1.11 mmol) THF içinde çözüldü. Çözelti 24 saat azot ortamında refluks edilir. Çözelti suya dökülüp, CHCl_3 ile ekstrakte edildi ve Na_2SO_4 kurutulup vakumda bırakıldı. Elde edilen ürün SiO_2 li kolonla flaş kromotografi yapıldı (Şekil 3). Taşıyıcı faz (petrol eteri-dietiler(4/3,v/v)) oranındadır.

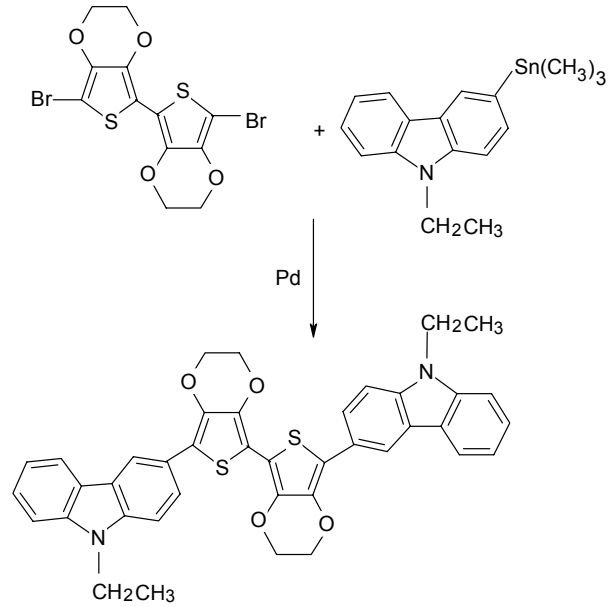
NMR pikleri: $\delta = 8.2$ ppm (4H, d), 7.4-7.3 ppm (14H, m), 4.4 ppm (8H, t), 4.2(4H), 1.25 ppm (6H, d).

Sonuçlar

Polimer sentezi ve karakterizasyonu

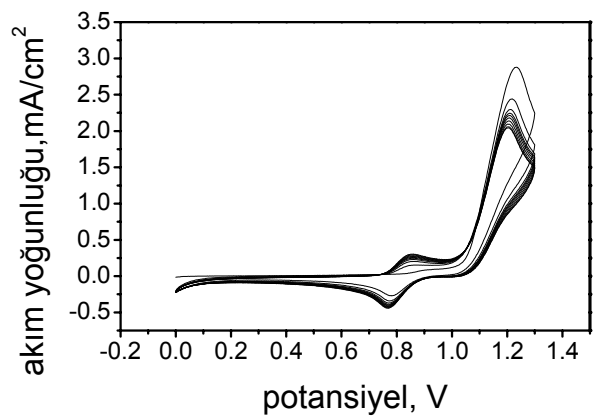
ECz-BEDOT-ECz (EBEE) komonomeri karbon fiber mikro elektrot ve platin (Pt) üzerinde

elektrokimyasal olarak polimerleşmesi çalışılmıştır. ECz'ün elektrokimyasal polimerleşmesi de karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.



Şekil 3. ECz-BEDOT-ECz komonomerinin sentezi

ECz-BEDOT-ECz farklı polimerizasyon potansiyellerinde Pt üzerinde polimerleştirilmiştir ve bu potansiyellerin filmin oluşumunu nasıl etkilediği incelenmiştir (Şekil 4). Döngülü Voltamogram (DV)'dan elde edilen redoks parametreleri Tablo 1'de görülmektedir. Polimerizasyon potansiyelini redoks parametrelerinin pek etkilemediği görülmüştür.



Şekil 4. ECz-BEDOT-ECz'ün Pt elektro üzerinde polimer oluşum döngülü voltamogramı

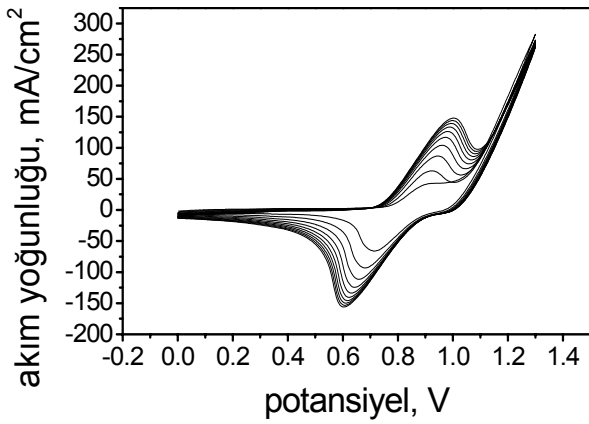
ECz-BEDOT-ECz komonomer [0-1.3V] potansiyel aralığında KFME üzerinde 100mV/s tara-

ma hızıyla elektrokimyasal polimerleştirilmiştir (Şekil 5).

Tablo 1. Polimerizasyon potansiyelini EBEE'nin film oluşu esnasındaki redoks parametrelerine etkisi

E_s^* , V	Eonset, V	Q, mC	E_a , V	ΔE_s , V	I_a/I_c
1.20	0.776	1.163	0.898	0.122	0.778
1.22	0.756	1.424	0.853	0.078	0.669
1.24	0.754	1.601	0.846	0.079	0.682
1.26	0.761	1.557	0.843	0.078	0.659
1.28	0.753	1.956	0.851	0.083	0.658
1.30	0.759	1.955	0.847	0.078	0.676

* E_s : polimerizasyon potansiyeli



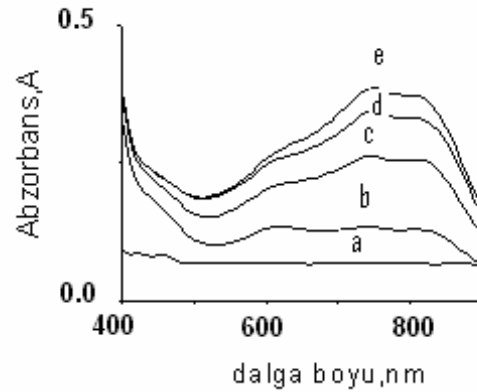
Şekil 5. ECz-BEDOT-Ecz'ün KFME üzerinde polimer oluşumu esnasındaki 0.1 M LiClO₄/PC'de, 100mV/s tarama hızındaki döngülü voltamogramı

Döngülü voltamogram incelendiğinde oksidasyonun 0.89 V, redüksiyonun 0.70 V'da olduğu görülmüştür. Bu redoks prosesi polimer filminden elektron verildiğini yada filmin elektron aldığı gösterir. Burada, elektron koşturduğunda oluşan pozitif yük elektrolit çözeltisinden anyon taşınması ile polimeri doplamaktadır. İkinci redoks prosesinin akımının birinci prosese göre oldukça büyük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise bu potansiyelde hem EBEE komonomeri hem de PEBEE oksitlenmesidir.

Pt üzerinde EBEE'nin elektrokimyasal polimerizasyonu incelendiğinde tarama sayısı artmasına rağmen, herhangi bir film oluşumu ya da kaplanma görülmemektedir (Şekil 4). Fakat bu sırada çözeltinin mavi renge döndüğü görülmüş-

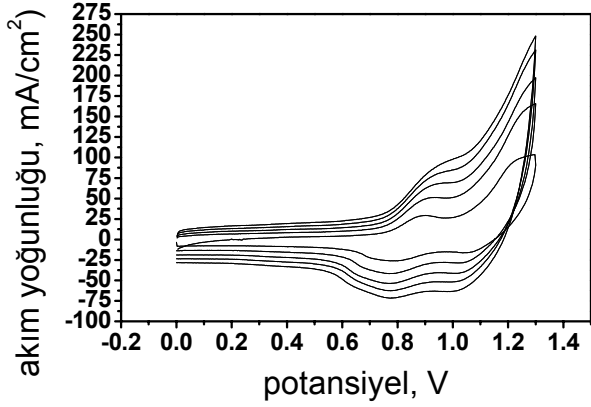
tür, bu da ortamda oligomer oluştuğunu göstermektedir (Barsch vd., 1996).

Bir teoriye göre, oligomer oluşumu ve bunu takip eden dimerleşme basamakları kararlı çözünür oligomer oluşumuna sebep olmaktadır. Son çalışmalar konjuge oligomerlerin dimerleşme hız sabitinin zincir uzunluğu arttıkça düştüğünü göstermektedir (Barsch vd., 1996). Buradaki olayda ise, dimerleşme ya da tetramer oluşumu ve diğer kapling tepkimelerinin hız sabitleri oldukça düşüktür. Oligomerlerin elektrot yakınındaki çözeltiye difüzyonu, oligomerlerin birleşip daha uzun zincir oluşumunu engellemektedir. Polimer oluşumu için elektrot yüzeyindeki oligomer miktarını artması gerekmektedir. Oligomer oluşumu ayrıca UV ölçümlerinde de gözlenmektedir (Şekil 6).



Şekil 6. EBEE komonomerini Pt üzerinde farklı polimerizasyon sürelerindeki UV Spektrumu ; a)0s, b)30s, c)90s, d)135s, e)190s

Pik akımlarındaki artış karşılaştırıldığında, KFME üzerindeki akım miktarının Pt üzerinden daha büyük olduğu gözlenmiştir (Şekil 4-Şekil 5). Bu sonuç KFME'da iletken bir oluşumu göstermektedir. PEBEE filminin redoks özelliklerini çalışmak için, elektrokimyasal polimerleşme işleminden sonra film PC içinde yıkandı ve sonra monomersiz ortama yerleştirildi. Farklı tarama hızlarında PEBEE'nin döngülü voltamogramı alındığında, tarama hızı ile akımın doğrusal olarak arttığı görüldü. Bu artış, elektroaktif bir polimer filmin KFME üzerine kaplandığını ispatlamaktadır (Şekil 7).



Şekil 7. Farklı tarama hızlarında P (ECz-BEDOT-ECz)'in 0.1M LiClO₄ / PC elektrolitinde KFME üzerindeki Döngülü voltamogramı

PEBEE pik potansiyeli PECz'den 0.4 V daha düşüktür. Önceki çalışmamızda elde edilen EDOT-ECz-EDOT (EEE) komonomerinin $E_{1/2}$, E_{onset} değerlerinin ECz (Sezer vd., 2003) ve EEE'den daha düşük olduğu, dolayısıyla PEEE'nin konjugasyon uzunluğu PECz ve PEBEE'den daha büyük olduğu görülmektedir (Tablo 2).

Tablo 2. Monomer ve Polimerlerin redoks parametreleri

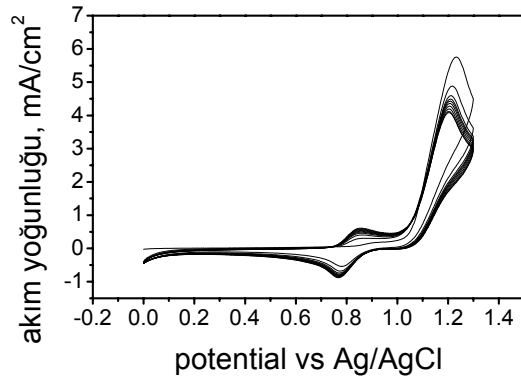
Monomer	$E_{onset,m}$	$E_{1/2,p}$
Ecz	0.64	1.22
EBEE	0.70	0.82
EEE ¹⁰	0.13	0.48
BEDOT	-0.30	0.15

Anodik yükseltgenme ile düzgün bir film elde edebilmek uygun bir elektrot ve ortam seçimine bağlıdır. Mesela ECz, asetonitril ortamında Pt elektrot üzerinde sadece çözünür oligomer oluşurken, altın ya da camsi karbon elektrot kullanıldığında çözünmeyen bir polimer oluşumu literatürde bilinmektedir. Bizim çalışmamızda, kullanılan komonomer EBEE ECz uç grubu içerdiğinden, elektrokimyasal polimerizasyonu da buna benzer özellik taşımaktadır. Polimerizasyon süresince in-situ spektrokimyasal analizler Pt elektrot üzerinde oligomer oluşumunu ispatlamaktadır. Çünkü polimerizasyon süresi arttıkça, 760 ve 820 nm deki absorbans değerlerinin arttığı görülmektedir (Şekil 6). Fakat bunun-

la birlikte EEE komonomerini elektrokimyasal polimerleşmesi incelendiğinde bu monomerin benzer koşullarda hem Pt hem de KFME üzerinde polimerleştiği görülmüştür (Sezer vd., 2003).

EBEE'nin elektrokimyasını anlamak amacıyla ECz homopolimerizasyonu da karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. ECz, Pt üzerinde polimerleşmemekte yalnız çözünen yeşil oligomer oluşumu literatürde savlandığı gibi gözlenmiştir (Desbene-Monvernay vd., 1981).

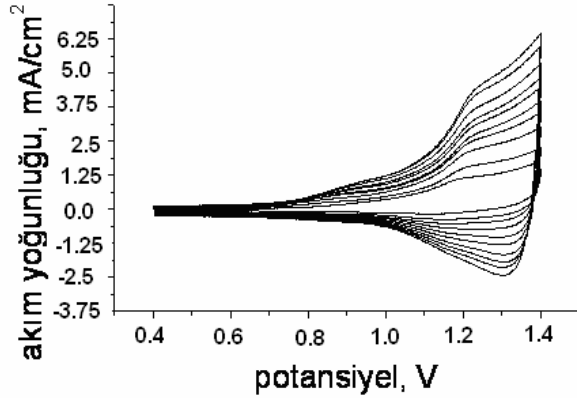
Bunun yanısıra ECz'ün ilk defa aynı koşullarda yani susuz ortamda KFME üzerinde başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Polimerizasyon esnasındaki DV'ı incelendiğinde, akım yoğunluğunun tarama sayısı ile arttığı görülmektedir (Şekil 8). PECz'ün DV'ı elde edilen polimerin iki basamaklı redoks prosesi olduğunu göstermektedir. Bu iki redoks prosesinin biri karbazolün kation radikali diğeri ise dikasyon radikal oluşumuna işaret eder (Zotti vd., 1999). PECz'ün DV'ı 0.93 ve 1.23 V olmak üzere iki basamaklı yükseltgenmektedir (Şekil9).



Şekil 8. Ecz'ün ($2.10^{-3}M$) KFME üzerinde polimer oluşumu esnasındaki 0.1 M LiClO₄/PC'de, 100mV/s tarama hızındaki döngülü voltamogramı

Anodik ve katodik piklerin arasındaki fark polimer filminin redoks prosesi sırasındaki iyon taşınım direnci hakkında bilgi verir (Nalwa vd., 1997). EBEE ve ECz'ün anodik ve katodik piklerin arasındaki fark (ΔE) karşılaştırıldığında iyon taşınım direncinin EBEE'de ECz'den daha büyük olduğunu ve bunun yanında EBEE'nin

kaplanma hızının ECz'den daha büyük olduğunu DV'larının akım karşılaştırmalarından görmekteyiz (Şekil 5, Şekil 8).



Şekil 9. Farklı tarama hızlarında PECz'ün 0.1M LiClO₄/PC elektrolitinde KFME üzerindeki döngülü voltamogramı

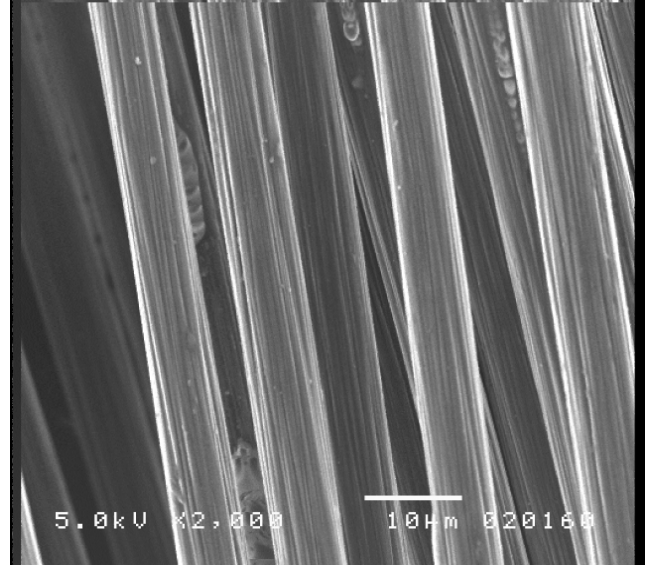
Yapı analizi

Farklı tarama hızlarında KFME üzerinde elde edilen PEBEE filmlerinin yapıları tarama elektron mikroskobu ile incelenmiştir (Şekil 10-11). PEBEE'nin 100mV/s'de ve farklı tarama sayılarında elde edilen filmlerin homojen kaplanmadıkları görülmektedir. Bununla birlikte, yavaş bir hızda (20mV/s) 50 tarama sayısında elde edilen PEBEE filminin gayet homojen bir yapıda olduğu gözlenmektedir. (Şekil 12) Filmin oluşumunu üç boyutlu büyüme mekanizma olduğu gözlenmiştir. SEM resimlerinde küçük globül kümeleri gözlenmiştir (Şekil 12).

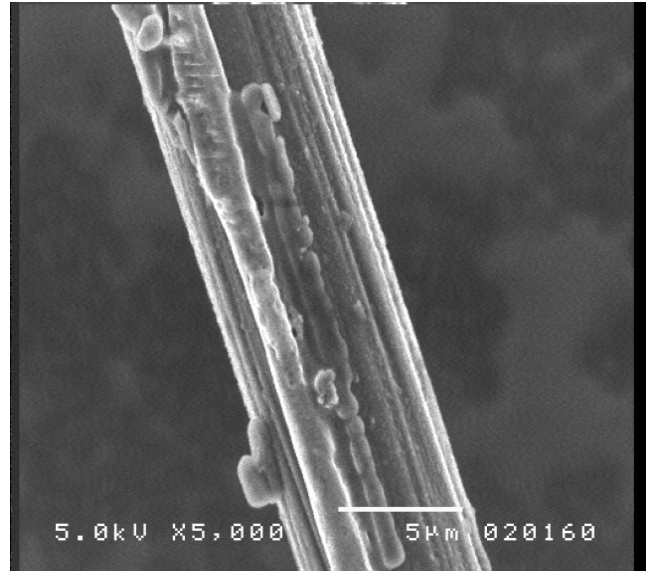
Sonuçlar

ECz-BEDOT-ECz (EBEE) komonomer ilk defa sentezlenmiş, aynı zamanda ilk defa Pt ve KFME üzerinde elektrokimyasal polimerleşmesi çalışılmıştır. Poli(EBEE) filmi KFME üzerinde kaplanmış ve 0.88 V and 1.22 V olmak üzere iki redoks prosesi içerdiği görülmüştür. Bununla birlikte, PEBEE filmi Pt üzerinde aynı koşullarda polimerleşmemektedir. Bu da kullanılan elektrodun polimerleşmeyi ne kadar etkilediğini göstermektedir. KFME'ün yapısından (adsorb edebilme özelliği) dolayı film oluşumunu kolaylaştırmaktadır. PEBEE filminin homojenliği ve kalınlığı tarama hızına bağlıdır. Bunun yanında

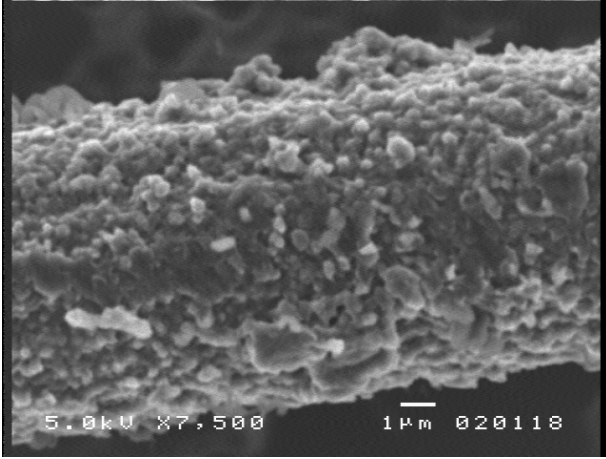
ECz'de aynı koşullarda ilk defa polimerleştirilmiştir. PECz'ün 0.93V ve 1.23 V'de iki redoks prosesi vardır. Önceki çalışmalarımızla da birlikte monomer kompozisyonunun oluşan filmin özelliklerini oldukça etkilediği görülmektedir. Bu çalışma KFME'un mikron büyüklüğünün iyi bir kaplama elde edebilmekte önemli bir üstünlüğü olduğunu ispatlamaktadır.



Şekil 10. 3 tarama sayısı ve 100mV/s tarama hızında elde edilen PEBEE'nin taramalı elektron mikroskop resmi



Şekil 11. 40 tarama sayısı ve 100mV/s tarama hızında elde edilen PEBEE'nin taramalı elektron mikroskop resmi



Şekil 12. 50 tarama sayısı ve 20mV/s tarama hızında elde edilen PEBEE'nin taramalı elekt-ron mikroskop resmi

Kaynaklar

- Reddinger JL, Sotzing GA, Reynolds JR., (1996) Multicoloured electrochromic polymers derived from easily oxidized bis[2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl]carbazoles, *Chemistry Communication*, **15**, 1778-1779.
- Sezer E., Van Hooren M., Sarac A.S., Hallensleben, M.L., (1999). Synthesis and electrochemical polymerization of ter-arenes based on N-ethyl carbazole and thiophene. *Journal of Polymer Science, A. Polymer Chemistry*, **37**, 379.
- Desbene-Monvernay AN., Lacaze PL. ve Dubois JE., (1981). Polarographic (PMT) and IR, ESCA, EPR spectroscopic study of colored radical films formed by the electrochemical oxidation of carbazoles: Part I. Carbazole and N-ethyl, N-phenyl and N-carbazyl derivatives *Journal of Electroanalytical Chemistry* **129**, 229-241.
- 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.
- 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.
- Sezer E., Sarac AS., Parlak Alturk E., (2003). Electrochemical synthesis of EDOT-ECZ-EDOT copolymer on carbon fiber micro-electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33**, 1233 - 1237.
- Barsch U., Beck F., (1996). Acetonitrile electrolytes, *Electrochimica Acta*, **41**, 1761-1771.
- Zotti G., Schiavon G., Zecchin s., Groenendaal L., (1999). Conductive and magnetic properties of poly(3,6-bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl)-N-dodecylcarbazole). A polyconjugated polymer with a high spin density polaron state *Chemistry Materials*, **11**, 3624-3628.
- Nalwa, H.S(Ed), (1997). *Handbook of Conductive Molecules and Polymes*, **3**, 205.