



Diazonyum Tuzu Kullanılarak Elektrokimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Karbon Kompozit Elektrot

Tuğba Özer^{1*}

^{1*} Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, İstanbul, Türkiye (ORCID: 0000-0002-5928-9940), tozer@yildiz.edu.tr

(İlk Geliş Tarihi 1 Ağustos 2020 ve Kabul Tarihi 14 Ekim 2020)

(DOI: 10.31590/ejosat.776369)

ATIF/REFERENCE: Özer, T. (2020). Diazonyum Tuzu Kullanılarak Elektrokimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Karbon Kompozit Elektrot. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (20), 287-292.

Öz

Karbon kompozit termoplastik elektrotlar (TPE'ler), grafit, termoplastik bağlayıcı ve çözücü kullanılarak üretilmiştir. TPE'ler, yüksek iletkenlik, iyi elektron transfer kinetiği, düşük maliyetli olma, kolay şekil verilebilme ve tekrar kullanılabilirlik gibi üstün özellikleri nedeniyle kullanılmıştır. TPE'ler, ilk kez p-nitroanilin kullanılarak aril diazonyum tuzları ile modifiye edilmiştir. Termoplastik elektrotlar için diazonyum iyon sentezine dayanan bir modifikasyon yöntemi geliştirilmiştir. Sulu fazda bir aril amin, p-toluensülfonik asit ve sodyum nitrit karışımı hazırlanmış ve diazonyum tuzunun sentezlenmesi için birlikte öğütülmüştür. Reaksiyon sonucunda diazonyum iyonu oluşumunun göstergesi olarak pastanın rengi yeşil renkten sarı renge dönüşmüştür. Diazonyum iyonunun sentezlenmesi ve graf edilmesi için 4-nitroanilin kullanılmıştır. Termoplastik elektrot yüzeyinde üretilen nitrofenil monodiazonyum kationları elektrokimyasal olarak aminofenil gruplarına indirgenmiştir. Elektrotun yüzeyindeki aminofenil gruplarının varlığı elektrokimyasal yolla doğrulanmıştır. Sulu asidik ortamdaki elektrokimyasal indirgeme işleminden sonra, 4-aminofenil ile modifiye edilen termoplastik elektrotun elektrokimyasal davranışı ferrisiyanür varlığında araştırılmıştır. Dönüşümlü voltametri ile elektrot yüzeyinde graf edilen grupların oluşması nedeniyle karakteristik pikler elde edilmiştir. Ag/AgCl referans elektrota karşı yaklaşık -0,4 V'de 4-aminofenilin indirgenerek amino grupları oluşmuştur. Modifiye edilen TPE'ler ile tarama hızı testi yapılarak anodik pik akımın 100 mV/s'ye kadar lineer bir davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu da elektroaktif türlerin TPE yüzeyine graf edildiğini göstermiştir. Ayrıca, sentezlenmiş diazonyum tuzunun elektrot yüzeyi üzerindeki inkübasyon süresi optimize edilmiştir ve optimum inkübasyon süresi 5 dakika olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Diazonyum, Katı faz sentezi, Termoplastik elektrot.

Electrochemically Modified Carbon Composite Electrode Using Diazonium Salt

Abstract

Carbon composite thermoplastic electrodes (TPEs) were fabricated using graphite, thermoplastic binder and solvent. TPEs were used due to their outstanding properties such as high conductivity, good electron transfer kinetics, inexpensive, easy patterning and reusability. TPEs were modified with aryl diazonium salts using p-nitroaniline for the first time. An *in-situ* modification method based on diazonium ion synthesis was developed for thermoplastic electrodes. A mixture of aryl amine, p-toluenesulfonic acid, and sodium nitrite in aqueous phase was prepared and grinded together in order to synthesize diazonium salts. A color change (from green to yellow) of the synthesized paste occurred upon reaction, which indicated diazonium ion formation. 4-nitroaniline was used to synthesize and graft diazonium ion. *In-situ* generated nitrophenyl monodiazonium cations were electrochemically reduced to aminophenyl groups on the surface of the thermoplastic electrode. The presence of aminophenyl groups on the surface of the electrode was confirmed via electrochemistry. After electrochemical reduction in aqueous acidic media, the electrochemical behavior of a 4-aminophenyl modified thermoplastic electrode was investigated in the presence of ferricyanide. Characteristic peaks were obtained due to the formation of grafted groups on the electrode surface by cyclic voltammetry. The reduction of the 4-aminophenyl resulted in the product of amino groups at about -0.4 V versus Ag/AgCl reference electrode. A scan rate study was performed by modified TPEs and a linear dependence of the anodic peak current was observed up to 100 mV/s indicating that the electroactive species were grafted at the TPE surface. Furthermore, incubation time of synthesized diazonium salt on the electrode surface was optimized and found as 5 min.

Keywords: Diazonium, Solid-phase synthesis, Thermoplastic electrode

* Sorumlu Yazar: tozer@yildiz.edu.tr

1. Giriş

Karbon elektrotlar elektroaktivite, biyoyoumluluk, kimyasal kararlılık, yüksek iletkenlik, geniş potansiyel aralık ve düşük maliyetli olma özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Rana, Baig, & Saleh, 2019). Karbon elektrotlar arasında camı karbon, serigrafi karbon (SPE), karbon pasta (CPE), bor katkılı elmas (BDD), karbon siyahı, pirolitik grafit, karbon nanotüpler ve grafen bulunmaktadır (McCreery, 2008). Karbon temelli elektrotların uygulama alanları arasında piller, yakıt hücreleri, atık su arıtma, süper kapasitör ve kimyasal sensörler yer almaktadır (Mussa, Othman, & Abdullah, 2015; Randviir, Brownson, Metters, Kadara, & Banks, 2014). Kompozit elektrotlar (CE) karbon ve karbon partiküllerini bir arada tutan iyonik sıvılar, epoksi, poli (metil metakrilat) (PMMA), teflon, polietilen gibi çeşitli bağlayıcılardan yapılmaktadır (Heard & Lennox, 2020; Jasmin et al., 2016). Karbon kompozit elektrotların üretimi kolay olsa da genellikle iletkenlikleri düşüktür ve elektron transfer kinetiği yavaştır. Sonuç olarak, karbon kompozit elektrotların düşük maliyetli olması, kolay üretilebilmesi ve aynı zamanda yüksek iletkenlik ve elektrokimyasal performansa sahip olması beklenmektedir. Son yıllarda, karbon kompozitlerin yeni bir formu olan yüksek iletkenlik, iyi elektron transfer kinetiği, tekrar kullanılabilirlik, düşük maliyet, farklı şekillerde üretilebilme gibi özelliklere sahip olan termoplastik elektrotlar (TPE) ortaya koyulmuştur (Klunder, Nilsson, Sambur, & Henry, 2017). Daha önce yapılan çalışmalarda, TPE performansı karbon türü, plastik türü ve karbon:plastik oranına bağlı olarak değişmektedir. Metakrilat termoplastik karbon kompozit elektrotlar büyük ölçüde karmaşık üretim yöntemlerine sahiptir ve şekil verilebilme özelliği bulunmamaktadır (Kauffmann, Laudet, & Patriarche, 1982). Polimetil metakrilat (PMMA): karbon nanotüp kullanılarak elektrokimyasal cihazlar yapılması için polimerizasyon tekniği geliştirilmiştir (Regel & Lunte, 2013). PMMA ve polikapralakton (PCL) düşük maliyetli olması, hazır bulunabilirliği, çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri ve analitik cihazlarda yaygın olarak kullanılması gibi özelliklerinden dolayı bağlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Basit ve düşük maliyetli bir yöntemle TPE çözücü destekli olarak istenilen şablonlarda üretilebilmektedir. TPE üretiminde kurutma işleminin yanı sıra basınç uygulaması da elektrot malzemesinin eş dağılımı açısından önemlidir. Termoplastik elektrotlar şablon yazdırma, kabartma ve lazerle kesme yoluyla mikrometre boyutlu özelliklere sahip olarak elde edilebilmektedir. Plastik: karbon oranı değiştirilerek geleneksel ekran baskılı karbon elektrotlardan 10 ile 100 kat daha yüksek elektrot iletkenlikleri elde edilebilmektedir. Tayin ölçümlerinde seçicilik ve tayin sınırlarını olumsuz etkileyen atık akım oluştuğundan TPE kapasitansı ölçülmektedir. Elektrotların elektrokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi için dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemiyle redoks probu kullanılarak TPE yüzeyinin elektrokimyasal özellikleri test edilmektedir.

Elektrotlarda genellikle istenilen seçiciliği ve hassaslığı elde edebilmek için ve pek çok uygulama alanı bulunduğundan elektrot modifikasyonu yapılması gerekmektedir. Grafitli karbon malzemeler tayinden moleküler elektroniğe, endüstriyel ve tıbbi alanlarda kaplamalara kadar pek çok uygulama alanında kullanılması amacıyla diazonyum tuzları ile modifiye edilmektedir. Camı karbonun aril diazonyum tuzu ile modifikasyonu ilk olarak 1992 yılında ortaya koyulmuştur ve

modifikasyon yöntemi diğer maddelere de uygulanarak genişletilmiştir (Delamar, Hitmi, Pinson, & Saveant, 1992). Elektrograf yönteminde bir elektron indirgenmesi aril radikallerinin üretimine sebep olarak yüzeyde kovalent bağların oluşmasını sağlamaktadır. Diğer dediazonasyon yöntemleri ise kimyasal indirgeme, ısıtma, UV ışığı ve ultrasonik dalgaya maruz kalma, mekanik çizilme ve bilyalı frezelemedir (Pandurangappa, Ramakrishna, & Compton, 2009; Zhao et al., 2009). Buna ek olarak, çözünmüş diazonyum tuzlarının çeşitli karbon malzemeler dahil olmak üzere kendiliğinden indirgenmeye yol açtığı bilinmektedir (Barrière & Downard, 2008). Graf sonucunda elde edilen film tek tabakalı ve çok tabakalı olabilmektedir. İnce katmanlar elde etmek için uygulanan stratejiler arasında diazonyum iyon çözeltisine radikal temizleyicilerin eklenmesi ve elektrograf işleminin iyonik sıvı ortamda yapılması yer almaktadır. Aril yerine kullanılacak ikame maddelerin var olması ve oluşan kovalent bağın kararlılığı sebebiyle diazonyum graf yönteminin farklı uygulama alanları bulunmaktadır. Elektrot malzemelerinin birden fazla diazonyum iyonu türünün graf edilmesi sonucunda organik tabakalar oluşmaktadır. Sentez, izolasyon ve bazı diazonyum tuzlarının kararsız olması karşılaşılan sorunlar arasındadır. Bu sorunların bertarafı için diazonyum tuzları yerinde sentezlenerek elektrokimyasal olarak üretilen nitritle diazotizasyon sağlanmaktadır (Agullo, Canesi, Schaper, Morin, & Bélanger, 2012; Shul, Parent, Mosqueda, & Bélanger, 2013). Bu metot alkil, nitro, siyanür, karboksil, ester, alkol, tiol ve halojenli gruplar gibi terminal özelliği olan aril gruplarının çeşitli yüzeylere (karbon, altın, yarı iletkenler ve silikon) aril radikalinin üretilmesi ile elektrot yüzeyine kovalent olarak bağlanmasına olanak tanımaktadır.

Elektrot yüzeyindeki amin gruplar uygun ortamda elektrokimyasal yolla nitro gruplara dönüştürülebilmektedir. Bu çalışmada, elektrotların iletkenlik ölçümlerinin ardından dönüşümlü voltametri ile redoks probu olarak ferrisiyanür kullanılarak elektrokimyasal karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, çözücü içermeyen bir yaklaşımla diazonyum iyonu sentezlenmiş ve TPE yüzeyine graf edilmiştir. Aril amin olarak p-nitroanilin kullanılarak elektrotlara asidik ortamda dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanmıştır. Böylece fonksiyonel gruplar elektrot yüzeyine bağlanmıştır. TPE yüzeyine immobilize edilen 4-nitrofenil grupların elektrokimyasal davranışı asidik çözeltide incelenmiştir. Ayrıca sentezlenen diazonyum tuzunun elektrot yüzeyindeki inkübasyon süresi optimize edilerek EIS ve CV yöntemleri ile test edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Kimyasallar analitik kalitede Sigma-Aldrich (MO, ABD) satın alınmıştır ve tüm çözeltiler 18,2 MΩ·cm ultra saf su (Milli-Q sistem, ABD) kullanılarak hazırlanmıştır. Termoplastik elektrot üretiminde karbon kaynağı olarak 3569 grafit ve MG-1599 grafit, bağlayıcı madde olarak polimetilmetakrilat (PMMA) ve polikapralakton (PCL), çözücü olarak metilen klorit kullanılmıştır. 4-nitroanilin, p-tolüensülfonik asit monohidrat, sodyum nitrit, sülfürik asit, potasyum hidroksit, 2-propanol (Fisher) satın alındığı şekliyle kullanılmıştır. Tampon çözelti potasyum hidrojen fosfat (Fisher), potasyum dihidrojen fosfat ve potasyum klorit (Fisher) kullanılarak hazırlanmış ve çözeltinin pH'ı 0,1 M sodyum hidroksit veya 0,1 M hidroklorik asit

kullanılarak ayarlanmıştır. Branson model 1510 ultrasonik banyo temizleme işlemleri için kullanılmıştır.

2.2. Metot

2.2.1. TPE hazırlanması

TPE literatürde belirtilen şekilde hazırlanmıştır (Berg, Leroux, Hapiot, & Henry, 2019; Klunder et al., 2017). Buna göre, grafit kütlece 1:3 oranında plastik (PCL/PMMA): karbon (kütlece %75 karbon) eklenerek 15 mL metilen klorit içerisinde çözümüştür. Kuruyan elektrot malzemesine şekil verilebilmekte veya toz, pellet, blok halinde saklanabilmektedir. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan karbon kompozit malzemesi 3 mm çapında geometriye sahip olan şablona ısı uygulanarak preslenmiştir. Kuruyan malzeme PMMA'in erime noktası olan 160°C'de yumuşatılarak istenilen şekil verilmiştir. Bu çalışmada, ısı işlem uygulanması sırasında geleneksel hidrolik ısı presi ile yüksek sıcaklıktaki levhalar kullanılmıştır. Elektrot yüzeyindeki karbon malzemesi soğuduktan sonra şablon yüzeyindeki karbon malzemenin fazlası zımparalanmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon testleri CHI-Instruments potansiyometre kullanılarak Ag/AgCl (3 M KCl ile doyurulmuş) referans elektrot, karbon karşı elektrot ve TPE çalışma elektrotundan oluşan 3'lü elektrot sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.2. Diazonyum tuzu sentezi ve elektrot yüzeyine immobilize edilmesi

0,2 mmol 4-nitroanilin ve 0,6 mmol p-tolüensülfonik asit 75 µL saf suda çözülerek cam bir şişede karıştırılmıştır. Daha sonra 0,5 mmol NaNO₂ eklenerek 5 dk boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen sarı renkli pasta elektrot yüzeyine spatula yardımıyla uygulanarak 5 dk bekletilmiştir. Elektrotlar saf su ve 0,1 M H₂SO₄ ile yıkandıktan sonra 2-propanol içerisinde 10 dk sonike edilmiştir.

2.2.3. Elektrokimyasal karakterizasyon

bekletilmiştir. Elektrotlar saf su ve 0,1 M H₂SO₄ ile yıkandıktan sonra 2-propanol içerisinde 10 dk sonike edilmiştir.

2.2.3. Elektrokimyasal karakterizasyon

Fluke 187 multimetrenin iki probu (0,01 Ω doğrulukta) kullanılarak elektrotların dirençleri ölçülmüştür. Karşı elektrot 1:3 PMMA: karbon TPE'den yapılmıştır. Karşı elektrotun yüzey alanı, çalışma elektrotun alanının 10 katına eşittir. Redoks probu olarak kullanılan 10 mM potasyum ferrisiyanür çözeltisi 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde hazırlanmıştır ve pH'ı 7,4'e ayarlanmıştır.

Tüm voltametrik ölçümler 0,1 V s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal çözeltilerden voltametrik ölçümler öncesinde 5 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir (Demir et al.). Elektrot yüzeylerinin kaplanma değerleri voltametrik pik alanları kullanılarak literatürde belirtilen eşitliğe göre hesaplanmıştır (Cline et al., 2009). P-nitrofenil gruplarıyla modifiye edilen elektrot yüzeyleri 0,1 M H₂SO₄ içerisinde voltametrik tarama ile test edilmiştir. Tarama hızı testi için 5 mV/s ile 100 mV/s aralığında 0,1 M fosfat tamponunda

Üretilen TPE'lerin kapasitans değeri verilen eşitliğe göre hesaplanarak 35 µF cm⁻² olarak bulunmuştur ve ticari şablon baskılı elektrotların kapasitansı ile benzerlik göstermiştir (McCreery, 2008). TPE yüzeyindeki reaksiyon sonunda elde edilen pasta saf su ve 0,1 M H₂SO₄ ile yıkandıktan sonra 2-propanol içerisinde sonike edilmiştir. Daha sonra, dönüşümlü

Fluke 187 multimetrenin iki probu (0,01 Ω doğrulukta) kullanılarak elektrotların dirençleri ölçülmüştür. Karşı elektrot 1:3 PMMA: karbon TPE'den yapılmıştır. Karşı elektrotun yüzey alanı, çalışma elektrotun alanının 10 katına eşittir. Redoks probu olarak kullanılan 10 mM potasyum ferrisiyanür çözeltisi 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde hazırlanmıştır ve pH'ı 7,4'e ayarlanmıştır.

Tüm voltametrik ölçümler 0,1 V s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal çözeltilerden voltametrik ölçümler öncesinde 5 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir (Demir, Küçükolbaşı, & Sayın). Elektrot yüzeylerinin kaplanma değerleri voltametrik pik alanları kullanılarak literatürde belirtilen eşitliğe göre hesaplanmıştır (Cline, Baxter, Lockwood, Saylor, & Stalzer, 2009). P-nitrofenil gruplarıyla modifiye edilen elektrot yüzeyleri 0,1 M H₂SO₄ içerisinde voltametrik tarama ile test edilmiştir. Tarama hızı testi için 5 mV/s ile 100 mV/s aralığında 0,1 M fosfat tamponunda hazırlanmış olan 5 mM FeCN₆^{-3/4} çözeltisinde dönüşümlü voltametri metodu kullanılmıştır. Elektrokimyasal empedans ölçümleri ferrisiyanür redoks çiftinde 10 mV genliğinde ve 100.000 ile 0,1 Hz frekans aralığında yapılmıştır.

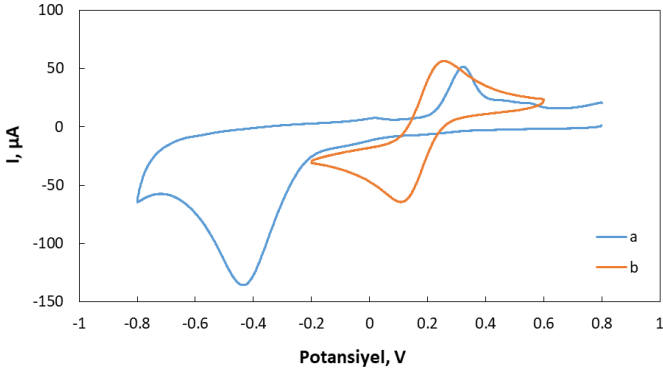
0,2 V'ta Ag/AgCl referans elektrota karşı dönüşümlü voltametri ile 100 mV/s tarama hızında akım cevabı -0,2 V ile 0,8 V arasında kaydedilmiştir. Ortalama kapasitans, dönüşümlü voltametri ile elde edilen akım değerleri kullanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır (Yang, Yiacoymi, & Tsouris, 2003):

$$C_{alan} = \frac{|I_{anodik}| + |I_{katodik}|}{(2V) \times A} \quad (1)$$

C_{alan}, geometrik alan-standart kapasitans; V, tarama hızı (Vs⁻¹); I_{anodik}+I_{katodik}, 0,2 V'ta Ag/AgCl referans elektrota karşı dönüşümlü voltamogramın genişliği ve A, elektrot alanıdır.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

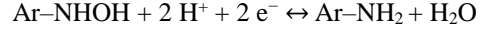
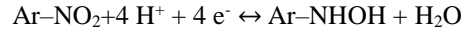
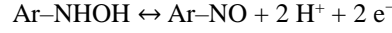
voltametri yöntemi ile elektrotların yüzeyine graf edilen grupların indirgenme ve yükseltgenme pikleri 0,1 M H₂SO₄ içerisinde test edilerek gözlemlenmiştir. Şekil 1'de Ag/AgCl referans elektrota karşı nitrofenil grupların 0,4 V'da indirgenme piki ve -0,4 V'da hidroksiaminofenil grupların oksidasyon piki elde edilmiştir (Cline et al., 2009; Ortiz, Saby, Champagne, & Bélanger, 1998). Her bir elektrot için farklı reaksiyon pastası kullanılmasına rağmen reaksiyon sonucunda sentezlenen aynı pasta ikinci bir elektrot yüzeyinin modifikasyonunda da kullanılabilir. Buna ek olarak, pastanın elektrot yüzeyinde 5 dakika bekletilmesi ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmektedir (Via, Shugart, Melnyk, Hupman, & Cline, 2018).



Şekil 1. A. 4-nitrofenil, p-toluensülfonik asit, NaNO₂ ve ultra saf su karışımından elde edilen reaksiyon pastasının elektrot yüzeyinde 5 dakika inkübe edilmesinden sonra 0,1 M H₂SO₄'te Ag/AgCl referans elektrota karşı 100 mV/s tarama hızı ile voltametrik olarak taranması. **B.** Modifiye edilmiş termoplastik elektrotun dönüşümlü voltmetri ile 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4} çözeltisinde test edilmesiyle elde edilen voltamogram.

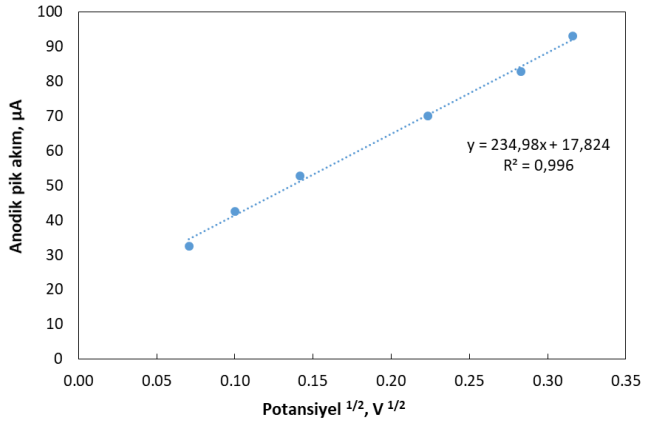
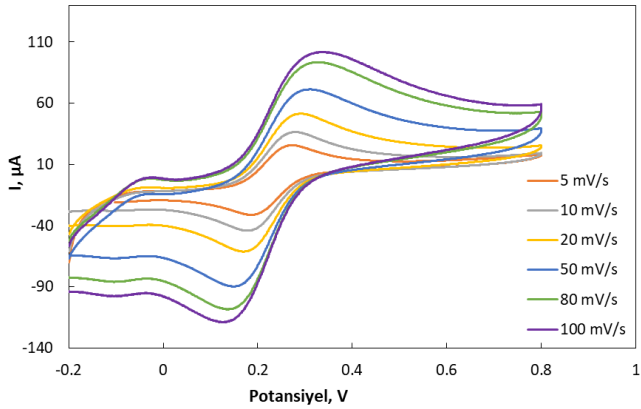
Bu voltamogram, literatürde belirtilen 4-nitrotiyofenol ile modifiye edilmiş elektrotun asidik çözeltideki davranışına benzemektedir (Tsutsumi, Furumoto, Morita, & Matsuda, 1995).

Nitro grupların (Ar-NO₂) asidik çözeltideki indirgenme/yükseltgenme reaksiyonları aşağıdaki mekanizmaya göre ilerlediği gösterilmiştir (Baizer & Lund, 1983; Rubinstein, 1985):

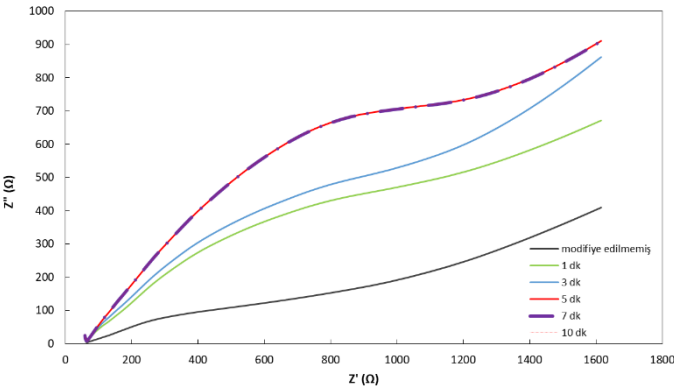


-0,4 V'da elde edilen katodik pik, 4-nitrosofenil (Ar-NO) ve 4-hidroksiaminofenil (Ar-NHOH) aracılığıyla 4-nitrofenil grubun 4-aminofenil (Ar-NH₂)'e indirgenildiğini göstermektedir.

Şekil 2.A'da 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4} çözeltisinde 5 mV/s ile 100 mV/s tarama hızı aralığında voltamogramlar elde edilerek Şekil 2.B'de pik akım değerlerine karşı V^{1/2} değerleri grafiği çizilmiştir. 100 mV/s tarama hızına kadar pik akım değerleri ve tarama hızı arasında lineer bir davranış gözlemlenmiştir. Bu da elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü reaksiyonla graf edildiğini göstermiştir (Gomez & Kaifer, 1992).



Şekil 2. A. Modifiye edilen elektrotun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltmetri ile elde edilen voltamogramları. **B.** A'daki elektrotun anodik pik akımının tarama hızına bağlı değişimi.



Şekil 3. Modifiye edilmemiş ve p-nitroanilin ile modifiye edilmiş elektrotun 5mM Fe(CN)₆^{3-/4} içerisinde EIS yöntemiyle elde edilen Nyquist eğrileri. (Uygulanan potansiyel= 0,2 V, genlik=10 mV, frekans aralığı 100.000 ile 0,1 Hz).

Termoplastik elektrotun Nyquist eğrileri ferri/ferrosiyanyür redoks çifti varlığında modifiye edilmemiş elektrot ile karşılaştırıldığında farklılık göstermiştir (Şekil 3). Bu da elektrot yüzeyinin modifiye edildiğinin göstergesidir (Bagheryan, Raof, Golabi, Turner, & Beni, 2016; Hetemi, Noël, & Pinson, 2020). Sentezlenen diazonyum tuzu elektrot yüzeyinde 1dk, 3 dk, 5 dk, 7dk ve 10 dk süreyle inkübe edilmiş, 0,1 M H₂SO₄ ve saf su ile yıkama işlemi sonunda 5mM Fe(CN)₆^{3-/4} çözeltisinde EIS yöntemiyle Nyquist eğrileri elde edilmiştir. CHI 660b model potansiyostatın yazılımı ile elde edilen Nyquist eğrilerinin çaplarından yük transfer direnci hesaplanarak sırasıyla 1915 Ω (1 dk inkübasyon), 1012 Ω (3 dk inkübasyon), 2360 Ω (5,7 ve 10 dk inkübasyon) olarak bulunmuştur. Elde edilen Nyquist eğrilerine göre elektrot yüzeyinde 5-10 dk inkübe edilen diazonyum tuzunun elektrot yüzeyine amin fonksiyonel gruplarının daha fazla graf edildiğini ortaya koymaktadır. Bu sebeple, elektrot yüzeyine uygulanan reaksiyon pastasının 5 dk boyunca inkübe edilmesi elektrot modifikasyonu için gereken optimum süre olarak kaydedilmiştir.

Böylece, yeni bir karbon kompozit elektrot olan TPE yüzeyine bu alternatif yöntemle fonksiyonel grupların graf edilebileceği gösterilmiştir. Bu türde bir amin kullanılarak TPE yüzeyi ilk kez modifiye edilmiştir. 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında yapılan dönüşümlü voltametri testi ile karakteristik nitrofenil pikleri ve ortalama 1,76 nmol/cm²'lik yüzey modifikasyonu gözlemlenmiştir.

4. Sonuç

Bu çalışmada, termoplastik karbon elektrotların optimum koşullar altında 4-nitroanilin, sodyum nitrit ve p-tolüensülfonik asitten sentezlenen diazonyum iyonları ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Elektrot yüzeyine bağlanan fonksiyonel gruplar 2-propanolde ultrasonik muamele sonrasında zarar görmemektedir. Bu çalışmada, çözücü kullanılmadan TPE modifikasyonu için uygun bir graf yöntemi ortaya koyulmuştur. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda 4-nitrofenil ile modifiye edilen TPE'nin asidik çözelti içerisindeki redoks cevabı nitro grupların amin fonksiyonel gruplarına dönüştüğünü göstermektedir. Modifiye edilen elektrot indirgenildiğinde elektrot yüzeyinde amin, hidroksilamin ve nitroso gruplar üretilmektedir. Sentezlenen diazonyum tuzunun elektrot yüzeyindeki optimum inkübasyon süresi 5 dk olarak bulunmuştur. Gerçekleştirilen modifikasyon ile reaktif fonksiyonel grup elde edilmiş ve daha ileriki graf modifikasyonları için uygun bulunmuştur.

5. Teşekkür

Bu çalışmaya yaptığı katkılardan dolayı Prof. Dr. Charles S. Henry'ye teşekkür ederim.

Kaynakça

- Agullo, J., Canesi, S., Schaper, F., Morin, M., & Bélanger, D. (2012). Formation and reactivity of 3-diazopyridinium cations and influence on their reductive electrografting on glassy carbon. *Langmuir*, 28(10), 4889-4895.
- Bagheryan, Z., Raoof, J.-B., Golabi, M., Turner, A. P., & Beni, V. (2016). Diazonium-based impedimetric aptasensor for the rapid label-free detection of Salmonella typhimurium in food sample. *Biosensors and Bioelectronics*, 80, 566-573.
- Baizer, M., & Lund, H. (1983). Organic Electrochemistry'Marcel Dekker. New York.
- Barrière, F., & Downard, A. J. (2008). Covalent modification of graphitic carbon substrates by non-electrochemical methods. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12(10), 1231-1244.
- Berg, K. E., Leroux, Y. R., Hapiot, P., & Henry, C. S. (2019). Increasing Applications of Graphite Thermoplastic Electrodes with Aryl Diazonium Grafting. *ChemElectroChem*, 6(18), 4811-4816.
- Cline, K. K., Baxter, L., Lockwood, D., Saylor, R., & Stalzer, A. (2009). Nonaqueous synthesis and reduction of diazonium ions (without isolation) to modify glassy carbon electrodes using mild electrografting conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 633(2), 283-290.
- Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J., & Saveant, J. M. (1992). Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of the American Chemical Society*, 114(14), 5883-5884.
- Demir, A., Küçükolbaşı, S., & Sayın, S. Kaliks [4] aren Nanopartikül Bazlı Modifiye Katı Elektrot Yüzeyleri Kullanılarak Cd (II) nin Voltametrik Tayini. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 43(1), 15-25.
- Gomez, M. E., & Kaifer, A. E. (1992). Voltammetric behavior of a ferrocene derivative: A comparison using surface-confined and diffusion-controlled species. *Journal of Chemical Education*, 69(6), 502.
- Heard, D., & Lennox, A. (2020). Electrode Materials in Modern Organic Electrochemistry. *Angewandte Chemie International Edition*.
- Hetemi, D., Noël, V., & Pinson, J. (2020). Grafting of diazonium salts on surfaces: application to biosensors. *Biosensors*, 10(1), 4.
- Jasmin, J.-P., Ouhenia-Ouadahi, K., Miserque, F., Dumas, E., Cannizzo, C., & Chaussé, A. (2016). Straightforward grafting approach for cyclam-functionalized screen-printed electrodes for selective Cu (II) determination. *Electrochimica Acta*, 200, 115-122.
- Kauffmann, J., Laudet, A., & Patriarche, G. (1982). THE MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE-ITS USE IN DIFFERENTIAL PULSE ANODIC-STRIPPING VOLTAMMETRY IN THE PRESENCE OF A MERCURY FILM. *ANALYTICAL LETTERS PART A-CHEMICAL ANALYSIS*, 15(9), 763-774.
- Klunder, K. J., Nilsson, Z., Sambur, J. B., & Henry, C. S. (2017). Patternable solvent-processed thermoplastic graphite electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 139(36), 12623-12631.
- McCreery, R. L. (2008). Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chemical reviews*, 108(7), 2646-2687.
- Mussa, Z. H., Othman, M. R., & Abdullah, M. P. (2015). Electrochemical oxidation of landfill leachate: investigation of operational parameters and kinetics using graphite-PVC composite electrode as anode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(5), 939-948.
- Ortiz, B., Saby, C., Champagne, G., & Bélanger, D. (1998). Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 455(1-2), 75-81.
- Pandurangappa, M., Ramakrishna, T., & Compton, R. G. (2009). Functionalization of glassy carbon spheres by ball milling of aryl diazonium salts. *Carbon*, 47(9), 2186-2193.
- Rana, A., Baig, N., & Saleh, T. A. (2019). Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications—a review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 833, 313-332.
- Randviir, E. P., Brownson, D. A., Metters, J. P., Kadara, R. O., & Banks, C. E. (2014). The fabrication, characterisation and electrochemical investigation of screen-printed graphene electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(10), 4598-4611.
- Regel, A., & Lunte, S. (2013). Integration of a graphite/poly (methyl-methacrylate) composite electrode into a poly (methylmethacrylate) substrate for electrochemical

- detection in microchips. *Electrophoresis*, 34(14), 2101-2106.
- Rubinstein, I. (1985). Voltammetric study of nitrobenzene and related compounds on solid electrodes in aqueous solution. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 183(1-2), 379-386.
- Shul, G., Parent, R., Mosqueda, H. A., & Bélanger, D. (2013). Localized in situ generation of diazonium cations by electrocatalytic formation of a diazotization reagent. *ACS applied materials & interfaces*, 5(4), 1468-1473.
- Tsutsumi, H., Furumoto, S., Morita, M., & Matsuda, Y. (1995). Electrochemical behavior of a 4-nitrothiophenol modified electrode prepared by the self-assembly method. *Journal of colloid and interface science*, 171(2), 505-511.
- Via, G. G., Shugart, C. L., Melnyk, S. L., Hupman, S. R., & Cline, K. K. (2018). One-step Solvent-free Synthesis and Grafting of Diazonium Ions at Glassy Carbon Electrodes. *Electroanalysis*, 30(10), 2421-2426.
- Yang, K.-L., Yiacoumi, S., & Tsouris, C. (2003). Electrosorption capacitance of nanostructured carbon aerogel obtained by cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540, 159-167.
- Zhao, W., Tong, B., Pan, Y., Shen, J., Zhi, J., Shi, J., & Dong, Y. (2009). Fabrication, electrochemical, and optoelectronic properties of layer-by-layer films based on (phthalocyaninato) ruthenium (II) and triruthenium dodecacarbonyl bridged by 4, 4'-bipyridine as ligand. *Langmuir*, 25(19), 11796-11801.