



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Nanokarbon ile Desteklenmiş Piren Sübstitüye İletken Polimerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Tuğba SOĞANCI^{a,*}

^a *Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, TÜRKİYE*

** Sorumlu yazarın e-posta adresi: tsoganci@pau.edu.tr*

ÖZET

Gelişen teknolojiyle birlikte polimerik kompozit malzemeler üstün elektriksel özellikleri sebebiyle dikkat çekmektedir. Günümüzde yüksek yük yoğunluğuna, türevlendirilebilir fonksiyonel gruplara sahip ve elektron transferine olanak sağlayan, düşük maliyetli karbon nanomateryallerin polimerik malzemeler ile birleştirilerek, yeni kompozit malzemelerin üretimi, bu malzemelerin üstün elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Bu sebeple, bu çalışmada, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile modifiye edilmiş indiyum kalay oksit (ITO) kaplı çalışma elektrodu üzerine (E)-4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-N-(piren-1-ylmetilen) anilinin (PMA) elektrokimyasal yöntemle kaplanmasıyla elde edilen kompozit malzemenin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. PMA, piren-4-karbaldehit ve 4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)anilinin, kondenzasyon reaksiyonu sonucu başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve karakterizasyonu ¹H-NMR ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen rGO/pPMA kompozitinin, elektrokimyasal teknikler kullanılarak stabilitesi, yük yoğunluğu, spektroelektrokimyasal teknikler kullanılarak ise optik özellikleri analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, üretilen nanokarbon (NCM) ile desteklenmiş kompozit malzemenin %99'luk mükemmel bir elektrokimyasal kararlılığa ve % 42 gibi akıllı malzemelerde kullanılacak yüksek bir optik geçirgenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Gözlenen mükemmel stabilite ve yüksek optik geçirgenlik, üretilen kompozit malzemenin teknolojik uygulamalarda kullanımı için ümit vaat etmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Nanomateryaller, İletken polimerler, Nanokompozitler, Elektrokimyasal özellikler*

Electrochemical Characterization of Pyrene Substituted Conducting Polymer via Nanostructured Carbon Material

ABSTRACT

Polymeric composite materials have gained importance for their superior electrical properties together with the developing technology. Nowadays, the production of novel composites are preferred for their superior electrical and mechanical properties since they enable the electron transfer which has great charge density, derivable functional groups and low cost carbon nano materials are combined with polymeric materials. Thus, in this work, the electrochemical properties of the composite material obtained by (E) -4- (2,5-di (thiophen-2-yl) -1H-pyrrole-

1 -yl) -N- (pyran-1-ylmethylene) aniline (PMA) coating on the indium tin oxide (ITO) coated electrode modified with reduced graphene oxide (rGO) have been studied. The monomer PMA has been successfully synthesized via condensation reaction of pyrene-4-carbaldehyde and 4- (2,5-di (thiophen-2-yl) -1H-pyrrol-1-yl) aniline and characterization of PMA has been achieved by ¹H-NMR. By using electrochemical techniques, the stability, and charge density of the obtained rGO / pPMA composite material and by using spectroelectrochemical techniques, the optical properties of it have been analyzed. As the obtained results have been evaluated, it is observed that the composite material supported by the produced nanocarbon material (NCM) has %99 a complete electrochemical determination and has on average %42, a high optical permittivity to be used in smart materials. The observed complete stability and high optical permittivity are promising for the use of the produced composite material in technological practices.

Keywords: Nanomaterials, Conducting polymers, Nanocomposites, Electrochemical properties

I. GİRİŞ

Geçtiğimiz son on yılda, iletken polimerler, elektronik ve elektrokromik malzeme dünyasında gittikçe büyüyen bir yer tutmaktadır. İletken polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, iletken polimerlere, elektrokromik cihazlar [1,2], piller, sensörler [3,4] gibi teknolojik uygulamalarda kullanım olanağı sağlamaktadır[5,6]. Konjuge polimerlerde, elektronların güçlü delokalizasyonu, hızlı ve yüksek optik yanıtlara sebep olduğundan dolayı, elektrokromik malzemelerin araştırıldığı alanda, bu tip polimerlerin kullanım alanı gün geçtikçe artmaktadır. Poliaromatikler grubunda yer alan polianilin, polipirol, politiyofen, poli (p-fenilen) gibi polimerik malzemeler elektriksel iletkenlikleri, kararlılıkları ve başlangıç monomerlerinin kolayca üretilebilmesi sebebiyle, araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılmaktadırlar [6–8].

Bunun yanında, grafen, mükemmel elektriksel ve termal iletkenliğe, termal kararlılığa, hızlı elektron transferine, geniş yüzey alanına, biyoyumluluğa sahip olmasından dolayı ve üretiminin ucuzluğu, fonksiyonlandırılabilme gibi eşsiz özellikleri keşfedildiğinden beri, sensörler, elektronik ve optoelektronik cihazlar, süperkapasitörler ve ilaç salınımı gibi çeşitli uygulama alanlarında fazlaca dikkat çekmektedir [9–11]. Grafenin kullanılabilirliğini arttırmak amacıyla, yapılan yüzey modifikasyonu sonrası, daha hızlı elektron transferi sağlayan, daha kolay disperse olan, biyoyumluluğu ve seçiciliği yüksek olan, fonksiyonlandırılmış oksijen içeren yan gruplara sahip, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve grafen oksit (GO) sentezlenmiş ve bu nanokarbon materyaller literatüre etkili bir giriş yapmıştır [12–14].

Karbon nanomateriyaller ile oluşturulan kompozitlerin geniş bir yüzey alanına sahip olduğu bilinmektedir. Bileşenler arasındaki geniş yüzey alanı, kompozit yapısı boyunca yükün taşınmasında artışa sebep olurken, daha fazla yük tutma yeteneği sağlamaktadır [15,16]. Literatürde varolan çalışmalar incelendiğinde Nanokarbon materyal/polimer kompozitlerinin termal, mekanik, elektriksel ve optik özelliklerinde kayda değer şekilde iyileşme görüldüğü gözlenmiştir [5,17].

Kompozit malzemeler, organik iletken polimerler ile çok farklı özelliklere sahip maddelerin kombinasyonu ile yeni araştırma alanlarında, performans ve kaliteyi arttırmak için tasarlanmıştır [18–21]. Bu nedenle, çeşitli bilim dallarından araştırmacılar, birbirinden tamamen farklı yapıya sahip hibrit organik-inorganik polimerik materyallerle ilgilenmektedir. Organik polimerik yapının, inorganik veya

organik bileşenlerle entegrasyonu sayesinde, biyosensörler, akıllı cihazlar ve biyoteknolojik ürünler gibi materyal biliminde çeşitli uygulamalarda kullanılan umut verici özelliklere sahip yeni kompozit malzemeler elde edilmiştir [22–28]. Bu kompozit malzemelerin üretimi için, dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri olarak bilinen elektrokimyasal yöntemler, elde edilen polimerik malzemenin, ticari uygulamalarda kullanılabilirliğini belirlemek için sıklıkla kullanılmaktadır.

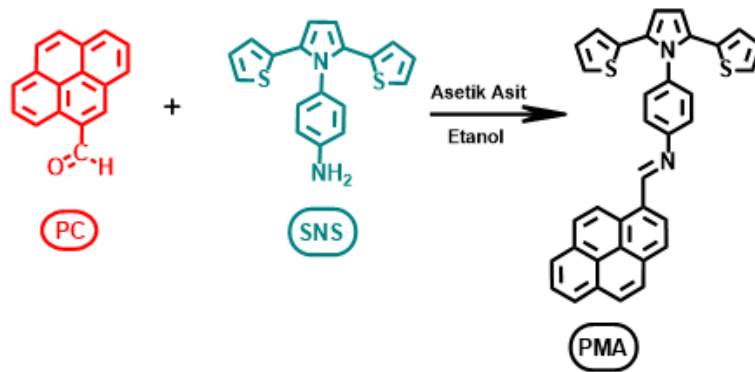
Tüm bu bilgiler ışığında değerlendirecek olursak, bu çalışmanın amacı, nanokarbon materyal ile desteklenmiş kompozit film hazırlamak ve bu filmin elektrokromik özelliklerini karşılaştırmalı olarak incelemektir. Literatürde, anilin, pirol veya EDOT gibi iletken polimerler ile nanokarbon materyaller kullanılarak filmler oluşturulmuştur, ancak bu polimerler, nanokarbon malzeme ile karıştırılmıştır [13,14]. Ancak, bu çalışmada literatürde var olan diğer yöntemlere göre daha basit, daha hızlı, daha ucuz ve daha kolay olan damlatma yöntemiyle NCM/ITO çalışma elektrodu hazırlanmıştır. Elde edilen rGO/pPMA kompozit filminin elektrokimyasal ve optoelektrokimyasal özellikleri incelenmiş, yüzey karakterizasyonu yapılmış ve sonuçlar detaylı olarak incelenmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. MONOMER SENTEZİ

İlk olarak, ditiyeni pirol türevi (SNS) literatürdeki yöntem kullanılarak sentezlenmiştir [29]. Daha sonra PMA sentezi, 4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)anilin (SNS) ve 1-pirenkarboksialdehit (PC)'in kondenzasyon reaksiyonuyla elde edilmiştir. Bu amaçla, 0.05 g ($1.52 \cdot 10^{-4}$ mol) SNS, 15 mL susuz etanol içerisinde çözülmüştür. Diğer bir tarafta, 0.03 g ($1.52 \cdot 10^{-4}$ mol) PC, 10 mL susuz etanol içerisinde çözülerek, damla damla SNS çözeltisine eklenmiş ve bu çözelti karışımı 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırmanın sonunda 2 damla buzlu asetik asit çözeltisi ortamına eklenmiş ve geri soğutuculu düzenek altında 2 saat boyunca reflaks edilmiştir. Bu süre sonunda, sarı katının (PMA) çıktığı gözlenmiştir. Son olarak çözücüsü uzaklaştırılan katı, iki kez soğuk etanolle yıkanmış ve %68 verimle PMA elde edilmiştir. Elde edilen monomerin erime noktası $230.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. PMA'nın sentezine ait şematik gösterim

Şekil 1'de verilmiştir.



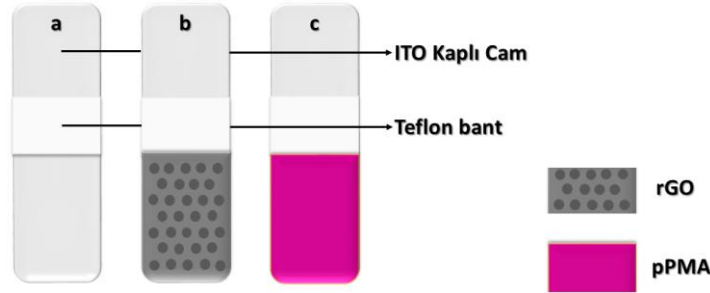
Şekil 1. (E)-4-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)-N-(piren-1-ylmetilen) anilinin (PMA) sentez şeması

B. rGO DİSPERSİYONUNUN HAZIRLANMASI

Deneyisel çalışmalarda kullanılan rGO ticari olarak (Aldrich) satın alınmış ve dispersiyonu için literatürdeki yöntem kullanılmıştır [30]. Bunun için ITO yüzeyi, damlatma yöntemi kullanılarak, rGO ile kaplanmıştır. Bu çalışma için dikkat edilmesi gereken en önemli özellik, ITO cam yüzeyinin rGO ile kaplandıktan sonra homojen ve şeffaf olmasıdır. Bu amaçla, ilk olarak 0.5 mg rGO havanda iyice ezilerek, 3 µL DMF içerisine eklenmiş ve iyice karıştırılmıştır. Toplam çözelti 25 mL olacak şekilde DMF ile tamamlanmış ve 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmıştır.

Diğer bir yandan, kullanılacak olan ITO elektrotlar, ultrasonik banyoda deterjan kullanılarak temizlenmiş ve sonrasında sırasıyla, distillenmiş su ve etanol ile temizlenmiştir. Temizleme işlemi tamamlandıktan sonra, çalışma elektrot alanı 1.2 cm² (0.6 cm × 2 cm) olacak şekilde, teflon bant yardımıyla ITO sarılmıştır. ITO yüzeyine, 50 µL disperse edilmiş rGO çözeltisinden, mikropipet yardımıyla damlatılarak ITO yüzeyi kaplanmış ve 80 °C'de kurumaya bırakılmıştır. Modifiye (rGO/ITO) elektrodun şematik gösterimi

Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. a) ITO, b) rGO ile kaplanmış ITO ve c) rGO ile kaplanmış elektrot yüzeyinde pPMA

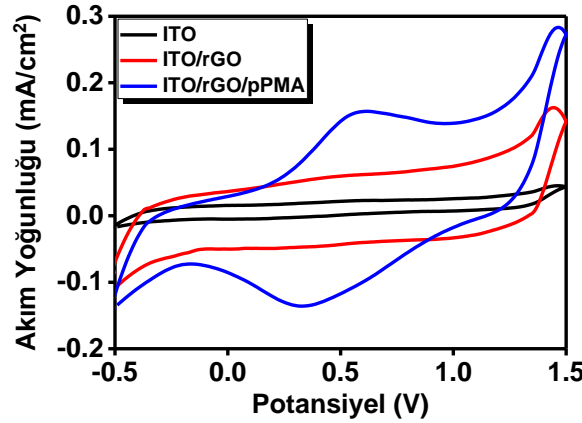
C. rGO/pPMA KOMPOZİT FİLMİNİN HAZIRLANMASI

Çalışma elektrodu (rGO/ITO), yukarıda açıklanan prosedüre göre hazırlanmıştır. Kompozit filmin hazırlanabilmesi için, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. CV tekniği, malzemelerin, yükseltgenme ve indirgenme sürecini anlamak için sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. Özellikle iletken polimerlerin sentezlenebilmesi ve yükseltgenme indirgenme prosesinin incelenmesi için oldukça yararlıdır. Bu yöntemin uygulanması için potansiyostat ve üç elektrotlu sistemden oluşan CV hücresi kullanılmaktadır. CV hücresi, monomer çözeltisi, referans elektrot olarak kullanılan gümüş tel, karşıt elektrot olarak kullanılan platin tel ve polimerin kaplanacağı elektrot olan çalışma elektrodundan (indiyum kalay oksit kaplı cam (ITO)) oluşmaktadır.

Kompozit filminin hazırlanabilmesi için, üç elektrotlu sistemde, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, rGO ile modifiye edilmiş ITO elektrot üzerine pPMA polimer filmi, 0,1 M TBP₆/DCM

destek elektrolit çözücü sisteminde, -0,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında 150 mV/s tarama hızıyla kaplanmış ve rGO/pPMA kompoziti elde edilmiştir. Elde edilen rGO/pPMA kompozitinin başarılı bir şekilde elde edildiği, dönüşümlü voltametri çalışmasıyla doğrulanmıştır. Şekil 3'te, boş ITO, rGO ile kaplanmış ITO ve rGO ile modifiye edilmiş ITO üzerine polimer kaplanmış elektrotların, monomer içermeyen çözelti içinde 150 mV / s'lik bir tarama hızında -0,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında elektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır.

PMA'nın elektropolimerizasyonundan önce, rGO kaplı ITO yüzeyinin akım yoğunluğu kapasitesi ile boş ITO'nun akım yoğunluğu kapasitesi kıyaslandığında, ITO/rGO'nun, daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu gözlenmektedir. Bu durum rGO'nun fizikokimyasal yapısı sebebiyle, elektron yoğunluğunca boş ITO'ya göre daha fazla elektrona sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Son olarak, PMA'nın elektropolimerizasyonu, akım yoğunluğundaki artış hem polimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini, hem de rGO/pPMA kompozitinin oluşturulduğunu göstermektedir. Akım yoğunluğunun artışı, elde edilen kompozitin, elektron yoğunluğu ve transferi açısından teknolojik uygulamalarda kullanılabilir, verimli bir platform olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. a) boş ITO, b) rGO ile kaplanmış ITO (ITO/rGO) ve c) PMA ile kaplanmış elektrodun 0.1 M TBP₆/DCM destek elektrolit çözücü sistemindeki dönüşümlü voltametri grafikleri

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. MONOMER KARAKTERİZASYONU

Elde edilen maddenin yapısı, PMA, ¹H-NMR ve FTIR spektroskopisiyle ispatlanmıştır.

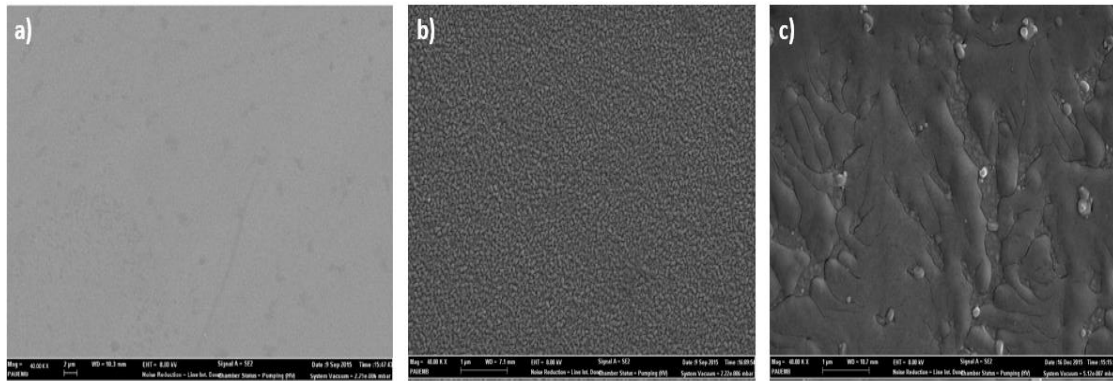
¹H-NMR spektrumunu incelendiğinde, aşağıda belirtilen yerlerde piklerin gözlenmesi, monomerin sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) dH/ppm: 9.81 (s; 1H), 9.41 (d; 1H), 8.91 (d; 1H), 8.50 (dd; 4H), 8.41 (d; 1H), 8.38 (d; 3H), 8.20 (t; 3H), 7.7 (d; 2H), 7.52 (d; 2H), 7.4 (d; 2H), 7.0 (d; 2H), 6.83 (d; 2H), 6.7 (d; 2H).

PMA monomerinin alınan FTIR spektrumu incelendiğinde, 1610 cm^{-1} 'de C=N gerilimi, 1600 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} arasında aromatik C=C gerilimi, 1202 cm^{-1} C-N gerilimi, 690 cm^{-1} 'de C-H bandının olduğu gözlenmiştir.

B. rGO/pPMA KOMPOZİT FİLMİNİN YÜZEY KARAKTERİZASYONU

Yapılan modifikasyonlar sonrasında, yüzey morfolojisi araştırması için, ITO, ITO yüzeyine kaplanmış rGO ve pPMA'nın SEM görüntüleri çekilmiştir. Bunun için, pPMA polimer filmi, - 0,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında 150 mV/s tarama hızıyla, 0,1 M TBP₆/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, rGO ile modifiye edilmiş ITO elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri tekniğiyle elde edilmiştir. Şekil 4 a,b,c'de sırasıyla, ITO yüzeyinin, rGO ile modifiye edilmiş ITO yüzeyinin ve rGO ile modifiye edilmiş yüzeyin üzerine polimerin kaplanmasıyla elde edilen yüzeyin (rGO/pPMA) SEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 4 a'da görüldüğü gibi, ITO pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. rGO ile modifiye edilen yüzey incelendiğinde (Şekil 4 b), nanokarbon materyalin yüzeye istiflenmiş kürecikler halinde, homojen bir şekilde kaplandığı belirlenmiştir. rGO-modifiye yüzeye polimerin kaplanmasıyla elde edilen yüzey incelendiğinde (Şekil 4 c), istiflenmiş kürecikler halinde gözlenen yüzey yerini, pürüzsüz homojen bir yüzeye bırakmıştır. Yapılan SEM analiziyle, polimer filmin, rGO ile modifiye edilmiş ITO yüzeyinde düzgün ve homojen bir şekilde polimerleştiği belirlenmiştir. Elde edilen bu pürüzsüz yüzeyin, elektron transferini daha kolay sağlayabileceği, oluşturulan kompozit filmlerin iletkenliğini, elektrokimyasal özelliklerini geliştireceği düşünülmektedir.

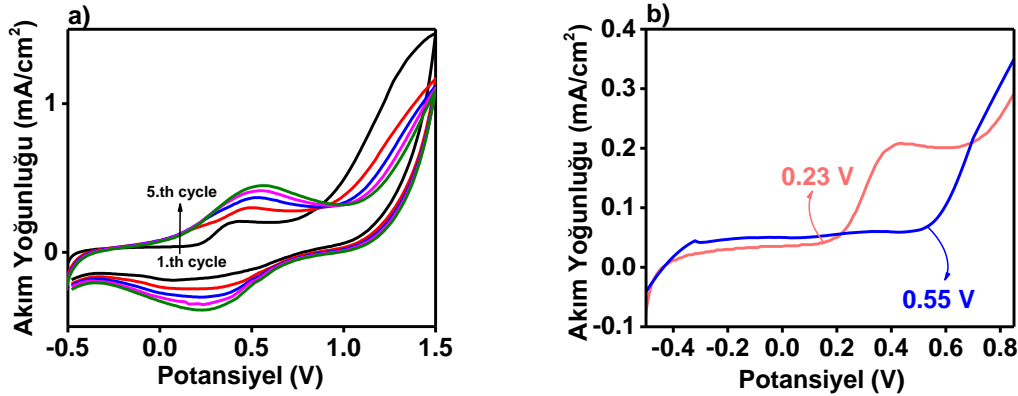


Şekil 4. a) ITO, ITO yüzeyinde damlatma yöntemiyle elde edilen b) rGO ve elektrokimyasal polimerizasyon tekniğiyle rGO ile modifiye edilmiş yüzeye kaplanan c) rGO/pPMA kompozitine ait SEM görüntüleri

C. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON

pPMA sentezi için, CV hücresi, 0,01 M PMA ve 0,1 M TBP₆/DCM destek elektrolit/çözücü, içerecek şekilde hazırlanmış ve -0.5 ile 1.5 V potansiyel aralığında 150 mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltametri alınarak, modifiye edilmiş ITO yüzeyinde pPMA filmi elde edilmiştir. Dönüşümlü voltametri grafiğinden de görüldüğü üzere (Şekil 5 a), her döngüde akım değerlerinin artması elektrot üzerinde polimerik yapının oluşturulduğunu ve bu yapının iletken olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ITO yüzeyinde elde edilen polimer ile ITO/rGO yüzeyinde elde edilen monomerin onset potansiyelleri karşılaştırıldığında (Şekil 5 b), ITO yüzeyinde onset potansiyeli yaklaşık + 0,55 V civarında iken, ITO/rGO yüzeyinde bu değer yaklaşık + 0,23 V'a düşmektedir. Dolayısıyla modifiye edilmiş yüzeyde, monomerin daha düşük potansiyelde polimerleştirilebildiği gösterilmiştir. Bu durum rGO'nun yüzeyde

varolmasıyla, elektron transferinin daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, düşük potansiyelde polimerleşmenin gerçekleştirilebilmesi, özellikle oluşan polimerin yüksek potansiyellere maruz kalıp bozunmasını engellediği içinde önem arz etmektedir.

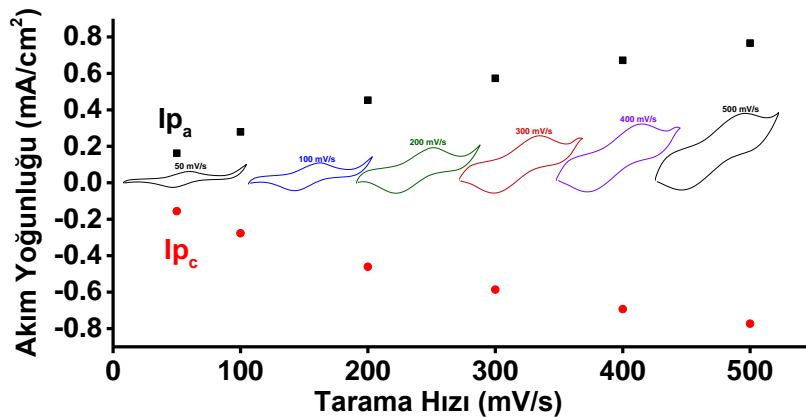


Şekil 5. a) Modifiye edilmiş ITO yüzeyinde PMA'nın 0.1 M TBP_o/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde 150 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri grafiği, **b)** ITO yüzeyi ve ITO/rGO yüzeyinde PMA monomerinin onset potansiyelinin karşılaştırılması

D. TARAMA HIZINA BAĞLI PİK AKIM DEĞERLERİNİN DEĞİŞİMİ

Dönüşümlü voltametri tekniğiyle pPMA filmi, 0,1 M TBP_o/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde, -0,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında 150 mV/s tarama hızıyla modifiye edilmiş ITO/rGO elektrot üzerinde biriktirilmiş daha sonra, DCM içerisine daldırılarak reaksiyona girmemiş monomer ve diğer safsızlıklardan arındırmak amacıyla yıkanmıştır.

Oluşturulan kompozit filminin, farklı tarama hızlarındaki akım yoğunluğu değişimini incelemek amacıyla, destek elektrolit çözücü sisteminde, polimere 50 mV/s'den 500 mV/s'ye kadar farklı tarama hızları uygulanmıştır. Bu çalışmadaki amaç, tarama hızı değiştirilerek, akım yoğunluğu değişimini incelemektir. Şekil 6' da rGO/pPMA filminin tarama hızına karşı, pik akım değerleri ve değişen tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri grafiklerindeki değişimi gösterilmiştir. rGO/pPMA filmin anodik ve katodik pik akım değerleri, tarama hızının bir fonksiyonu olarak doğrusal artış göstermiştir. Bu sonuç, elde edilen iletken filmlerin elektrot üzerine iyi bir şekilde tutunduğunu ve filmlerin yükseltgenme ve indirgenme prosesinin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir.

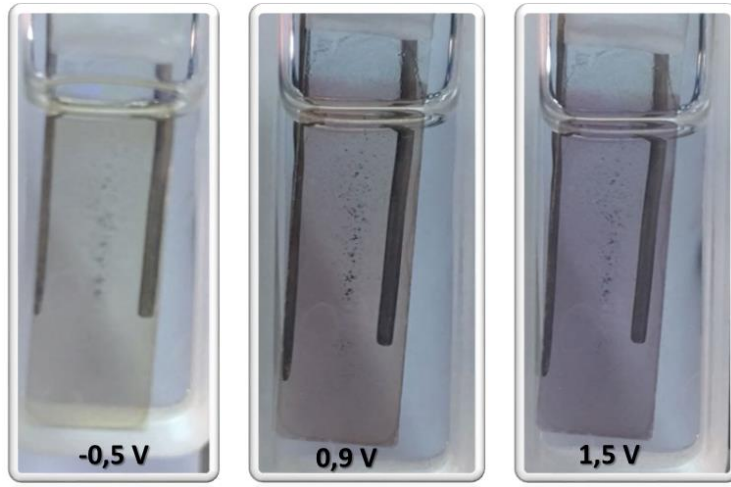


Şekil 6. 0,1 M TBP₆/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde farklı tarama hızlarında rGO/pPMA'ya ait tarama hızına bağlı pik akım değerleri değişimi grafiği

E. rGO/pPMA KOMPOZİTİNİN REDOKS RENKLERİ

Destek elektrolit çözücü sisteminde, rGO ile modifiye edilmiş elektrot üzerine kaplanan kompozitin, monomer içermeyen ortamda farklı potansiyeller uygulandığında farklı renkler aldığı tespit edilmiştir. Elde edilen rGO/pPMA kompozitinin, -0,5 V uygulandığında şeffafa yakın açık sarı renkli, +1,5 V uygulandığında ise morumsu renkli olduğu gözlenmiştir (

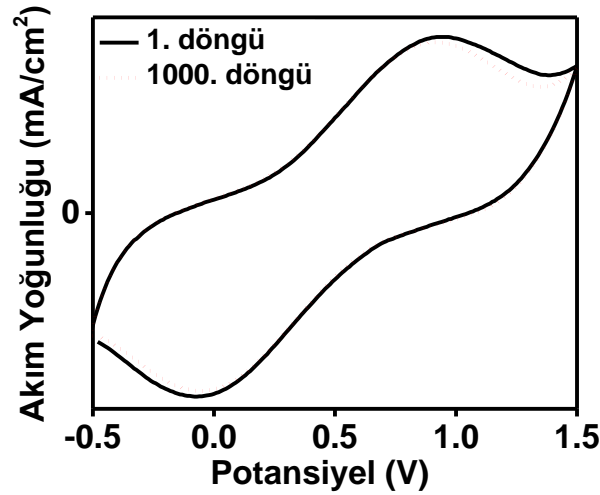
Şekil 7). Bu sonuç rGO/pPMA'nın akıllı camlarda etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 7. Farklı potansiyeller altında rGO/pPMA'ya ait redoks renkleri

F. rGO/pPMA KOMPOZİTİNİN KARARLILIĞI

Redoks kararlılık, iletken polimerlerin kullanım alanı için önemli parametrelerden biridir. Bu sebeple polimerin redoks stabilitesini ölçmek amacıyla, pPMA filmi elektrokimyasal karakterizasyon alt başlığında anlatıldığı gibi elde edilmiş ve sonrasında 0,1 M TBP₆/DCM destek elektrolit çözücü sisteminde 500 mV/s tarama hızıyla, 1000 döngü olacak şekilde uzun süreli dönüşümlü voltametri çalışmasına tabi tutulmuştur. Sonuçlar göstermektedir ki, 1000 döngü sonunda rGO/pPMA kompoziti, %1 gibi oldukça küçük bir aktivite kaybı yaşanmıştır (Şekil 8). Literatür ile karşılaştırma yapıldığında, ITO yüzeyine kaplanan pPMA'nın 200 döngü sonunda %9'luk aktivite kaybı gösteriyor olması [31], rGO ile modifiye edilen yüzeyin daha kararlı olduğunu göstermektedir. Bu sonuca göre, elde edilen rGO/pPMA kompozitinin uzun süreli çalışmalarda aktivite kaybı yaşamaması, elektrokromik cihazlarda kullanım açısından uygun bir materyal olduğunu göstermektedir.



Şekil 8. rGO/pPMA'nın 0,1 M TBP₆/DCM destek elektrolit çözümü sisteminde 500 mV/s tarama hızıyla 1000 döngü boyunca alınmış dönüşümlü voltametri grafiği

G. rGO/pPMA KOMPOZİTİNİN SPEKTROELEKTROKİMYASAL ÇALIŞMALARI VE ELEKTROKROMİK KİNİTİĞİ ÇALIŞMALARI

Spektroelektrokimya, iletken polimerlerin elektronik ve optik değişimlerini inceleyen bir tekniktir. Katkılama işlemi ile oluşturulan elektronik bant aralığı (E_g) ve bant içi durumları hakkında bilgi sağlamaktadır. Nötr halde, iletken polimerler, değerlik bandı (HOMO) ile iletkenlik bandı (LUMO) arasındaki bant boşluğundan dolayı yalıtkan haldedirler. Oksidasyon veya katkılama sonrasında, polimerin bant yapısı modifiye edilir, polaronlar ve bipolaronlar oluştuğu için daha düşük enerjili bant içi geçişler oluşur ve sonuç olarak bant boşluğu azalır ve iletkenlik artar. Spektroelektrokimya, π - π^* , polaronik, bipolaronik geçişlerin belirlenmesinde ve bant aralığı enerjisinin hesaplanmasında önemli bir yere sahiptir.

π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği λ_{max} kullanılarak, E_g hesaplanabilmektedir. Bu değer, değerlik bandının en üst noktası ile iletkenlik bandının tabanı arasındaki enerji farkı olarak tanımlanmaktadır. Optik bant boşluğu değeri, π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği λ_{max} 'ın tepe noktasından, x eksenine düz bir çizgi çizilerek belirlenmiştir. Bu noktadaki dalga boyunun değeri Eşitlik 1'deki formülden hesaplanabilmektedir [32–34].

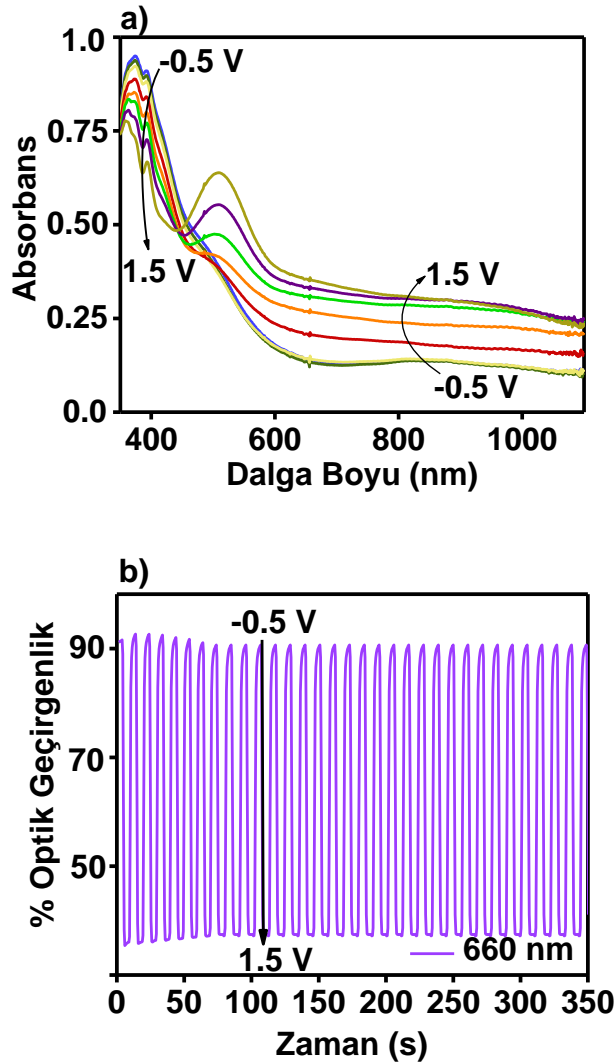
$$E = hc/\lambda \quad (1)$$

Çalışma kapsamında, spektroelektrokimyasal çalışmalarda, üçlü elektrot sistemi kullanılmış çalışma elektrodu olarak modifiye edilmiş ITO elektrot kullanılmıştır. Potansiyostat cihazı yardımıyla farklı potansiyeller uygulanarak rGO/pPMA kompozitinin UV spektrumu alınmış ve spektroelektrokimyasal deneyler gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma için, öncelikle rGO ile modifiye edilen elektrodun spektroelektrokimya cihazında (Agilent 8453 UV-vis spektrofotometresi) körlemesi yapılmış ve daha sonra elektrokimyasal metotla ITO/rGO

elektrodu, PMA ile kaplanarak, monomer içermeyen ortamda, -0,5 V ile 1,5 V arasında potansiyeller uygulanarak, spektrumlar alınmıştır (Şekil 9 a). Yapılan çalışma sonucunda, nötral halde rGO/pPMA'ye ait π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu, 386 nm olarak belirlenmiştir. Bu dalga boyuna ait optik bant boşluğu 1.98 eV olarak hesaplanmıştır.

Spektroelektrokimya çalışmalarından elde edilen maksimum absorbans farklılığının gözlemlendiği dalga boyunda, uygulanan iki potansiyel arasında polimerin renk değiştirme süresi, tepki süresi olarak bilinmektedir. rGO/pPMA kompoziti için spektroelektrokimya çalışmasından belirlenmiş olan 660 nm'de, -0,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında polimerin tepki süresi ve optik kontrastı hesaplanmıştır. Bunun için, -0,5 ile 1,5 V, 5'er saniye uygulanarak kinetik çalışma yapılmıştır (Şekil 9 b). Yapılan çalışmanın sonucuna göre, rGO/pPMA kompozitinin sırasıyla optik kontrast ve tepki süresi 660 nm'de, %42 ve 1.5 s olarak hesaplanmıştır. Literatürle kıyaslama yapıldığında [31], optik kontrastın %10'luk bir artış göstermesi, polimer filmi ile rGO modifiye elektrot arasında kolay elektron geçişi olduğunu ve non-modifiye yüzeye kıyasla çok daha iletken bir yüzey oluşturulduğunu göstermektedir.



Şekil 9. 0,1 M TBP/DCM destek elektrolit çözümü sisteminde a) ITO/rGO/pPMA kompozitinin farklı potansiyeller uygulanarak elde edilen UV grafiği, b) ITO/rGO/pPMA kompozitinin Zaman-Optik geçirgenlik grafiği

IV. SONUÇ

PMA'nın rGO ile modifiye edilmiş ITO elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve rGO/pPMA kompozit filmi elde edilmiştir. Elde edilen kompozit malzemenin, elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal performans çalışmaları gerçekleştirilmiş, nanokarbon materyal ile desteklenen polimerik filmin elektrokimyasal özelliklerinde iyileşme olduğu gözlenmiştir. Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri kıyaslandığında, rGO/pPMA kompozit filmi, pPMA filminden %10 daha yüksek optik geçirgenlik sergilemiştir. Bunun yanında, rGO/pPMA kompozit filmi rGO'nun sıkı istiflenmiş kürecikli yapısına bağlı olarak pPMA'ya kıyasla [31] mükemmel stabilite göstermiştir. Ayrıca ITO/rGO/pPMA kompozit filminin bant boşluğu değerinin, ITO/pPMA [31] kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiş ve böylelikle rGO varlığında, iletkenliğinde arttığı doğrulanmıştır. Sonuç olarak, rGO/pPMA kompozit filminin, mükemmel stabilite (%99) ve yüksek optik geçirgenlik (%42) gibi özellikleri nedeniyle, yakın gelecekte elektrokromik cihazlar, solar hücreler ve enerji depolama cihazları uygulamaları için oldukça umut verici olduğu öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi DOSAP Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir.

V. KAYNAKLAR

- [1] T. Soganci, S. Soyleyici, H. C. Soyleyici, and M. Ak, "High Contrast Electrochromic Polymer and Copolymer Materials Based on Amide-Substituted Poly(Dithienyl Pyrrole)," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 164, no. 2, pp. H11–H20, 2017.
- [2] T. Soganci, O. Gumusay, H.C. Soyleyici, and M. Ak, "Synthesis of highly branched conducting polymer architecture for electrochromic applications," *Polymer*, vol. 134, pp. 187-195, 2018.
- [3] R. Olgac, T. Soganci, Y. Baygu, Y. Gök, and M. Ak, "Zinc(II) phthalocyanine fused in peripheral positions octa-substituted with alkyl linked carbazole: Synthesis, electropolymerization and its electro-optic and biosensor applications," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 98, pp. 202–209, 2017.
- [4] T. Soganci, H.C. Soyleyici, D.O. Demirkol, M. Ak, and S. Timur, "Use of Super-Structural Conducting Polymer as Functional Immobilization Matrix in Biosensor Design," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, pp. B22–B26, 2018.
- [5] R. Ayranci, G. Başkaya, M. Güzel, S. Bozkurt, F. Şen, and M. Ak, "Carbon Based Nanomaterials for High Performance Optoelectrochemical Systems," *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 4, pp. 1548–1555, 2017.
- [6] T. Soganci, S. Soyleyici, H.C. Soyleyici, and M. Ak, "Optoelectrochromic characterization and smart windows application of bi-functional amid substituted thienyl pyrrole derivative," *Polymer*, vol. 118, pp. 40–48, 2017.
- [7] T. Soganci, H. C. Soyleyici, and M. Ak, "A soluble and fluorescent new type thienylpyrrole based conjugated polymer: Optical, electrical and electrochemical properties," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, pp. 14401-14407, 2016.

- [8] T. Soganci, H. C. Soyleyici, M. Ak, and H. Cetisli, "An Amide Substituted Dithienylpyrrole Based Copolymer: Its Electrochromic Properties," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 2, pp. H59–H66, 2016.
- [9] S. Liu, Q. Wen, L. Tang, and J. Jiang, "Phospholipid-Graphene Nanoassembly as A Novel Fluorescence Biosensor for Sensitive Detection of Phospholipase D Activity," *Analytical Chemistry*, vol. 84, pp. 5944–5950, 2012.
- [10] F. Memioğlu, A. Bayrakçeken, T. Öznülür, and M. Ak, "Synthesis and characterization of polypyrrole/carbon composite as a catalyst support for fuel cell applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 16673–16679, 2012.
- [11] D. Ye, L. Luo, Y. Ding, Q. Chen, and X. Liu, "A novel nitrite sensor based on graphene/polypyrrole/chitosan nanocomposite modified glassy carbon electrode," *Analyst*, vol. 136, no. 21, pp. 4563–4569, 2011.
- [12] M. Deng, X. Yang, M. Silke, W. Qiu, M. Xu, and G. Borghs, "Electrochemical deposition of polypyrrole/graphene oxide composite on microelectrodes towards tuning the electrochemical properties of neural probes," *Sensors Actuators B: Chemical*, vol. 158, no. 1, pp. 176–184, 2011.
- [13] S. Bhandari, M. Deepa, A. K. Srivastava, A. G. Joshi, and R. Kant, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-multiwalled carbon nanotube composite films: Structure-directed amplified electrochromic response and improved redox activity," *The Journal of the Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 28, pp. 9416–9428, 2009.
- [14] A. P. Saxena, M. Deepa, A.G. Joshi, S. Bhandari, and A. K. Srivastava, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-ionic liquid functionalized graphene/reduced graphene oxide nanostructures: Improved conduction and electrochromism," *ACS Applied Material and Interfaces*, vol. 3, no. 4, pp. 1115–1126, 2011.
- [15] K. J. Cash, and H. A. Clark, "Nanosensors and nanomaterials for monitoring glucose in diabetes," *Trends in Molecular Medicine*, vol. 16, no. 12, pp. 584–593, 2010.
- [16] J. Wang, "Nanomaterial-based electrochemical biosensors," *Analyst*, vol. 130, no. 4, pp. 421–426, 2005.
- [17] K. K. Reza, M. A. Ali, S. Srivastava, V. V. Agrawal, and A. M. Biradar, "Tyrosinase conjugated reduced graphene oxide based biointerface for bisphenol A sensor," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 74, pp. 644–651, 2015.
- [18] M. Ak, H.B. Yildiz, and L. Toppare, "Enzyme immobilization in a photosensitive conducting polymer bearing azobenzene in the main chain," *Polymer Bulletin*, vol. 71, no.7, pp. 1827–1841, 2014.
- [19] T. Soganci, D. O. Demirkol, M. Ak, and S. Timur, "A novel organic–inorganic hybrid conducting copolymer for mediated biosensor applications," *RSC Advances*, vol. 4, no. 86, pp. 46357–46362, 2014.
- [20] Rui Xiao, "Controlled electrochemical synthesis of conductive polymer nanostructures and electrochromism property study," PhD. dissertation, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland, College Park, 2007.
- [21] A. Colina, V. Ruiz, and A. Heras, "Spectroelectrochemical study of the electrosynthesis of Pt nanoparticles / poly (3 , 4- (ethylenedioxythiophene) composite," *Electrochimica Acta*, vol. 145, pp. 139–147, 2014.

- [22] F. Kuralay, S. Demirci, M. Kiristi, L. Oksuz, and A.U. Oksuz, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coated chitosan modified disposable electrodes for DNA and DNA–drug interaction sensing," *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 123, pp. 825–830, 2014.
- [23] S. Yalçınkaya, "Electrochemical synthesis of poly(o-anisidine)/chitosan composite on platinum and mild steel electrodes," *Progress in Organic Coatings*, vol. 76, no. 1, pp. 181–187, 2012.
- [24] F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazard, and J. C. Dubois, "Organic conducting polymers derived from substituted thiophenes as electrochromic material," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 148, pp. 299–303, 1983.
- [25] J. D. Newman, A. P. F. Turner, and G. Marrazza, "Ink-jet printing for the fabrication of amperometric glucose biosensors," *Analytica Chimica Acta*, vol. 262, no. 1, pp. 13–17, 1992.
- [26] R. Gangopadhyay, and A. De, "Conducting polymer nanocomposites: A brief overview," *Chemistry of Materials*, vol. 12, no. 3, pp. 608–622, 2000.
- [27] M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Malhotra, "Application of conducting polymers to biosensors," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 17, pp. 345–359, 2002.
- [28] B. Krajewska, "Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review," *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 35, no. 2-3, pp. 126–139, 2003.
- [29] R. Ayranci, T. Soganci, M. Guzel, and O. Demirkol, "Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives," *RSC Advances*, vol. 5, pp. 52543–52549, 2015.
- [30] R. Ayranci, G. Baskaya, M. Guzel, S. Bozkurt, M. Ak, A. Savk, et al., "Enhanced optical and electrical properties of PEDOT via nanostructured carbon materials: A comparative investigation," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 11, pp. 13–19, 2017.
- [31] R. Ayranci, and M. Ak, "Synthesis of a novel, fluorescent, electroactive and metal ion sensitive thienylpyrrole derivate," *New Journal of Chemistry*, vol. 40, no. 9, pp. 8053–8059, 2016.
- [32] S. Göker, G. Hizalan, M. Ileri, S. O. Hacıoglu, and L. Toppare, "The effect of the different donor units on fluorescent conjugated polymers containing 2,1,3-benzoxadiazole as the acceptor unit," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 751, pp. 80–89, 2015.
- [33] Y.A. Udum, C.G. Hizliates, Y. Ergün, and L. Toppare, "Electrosynthesis and characterization of an electrochromic material containing biscarbazole-oxadiazole units and its application in an electrochromic device," *Thin Solid Films*, vol. 595, pp. 61–67, 2015.
- [34] Y. Olivier, D. Niedzialek, V. Lemaire, W. Pisula, K. Müllen, U. Koldemir, et al., "25th anniversary article: High-mobility hole and electron transport conjugated polymers: How structure defines function," *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 2119–2136, 2014.