

Amid Sübstitüye Tiyenil Piro/Carbon Nanomateryal Kompozit Yapısının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

Hakan Can SÖYLEYİCİ^{1*}

ÖZET: Son yıllarda, iletken polimerler, esnek yapılı, oda sıcaklığında işlenebilir ve elektrokromik özellikleri sebebiyle iletken organik malzemeler olarak dikkat çekmektedir. Fakat, yüksek kontrastlı elektrokromik iletken polimerler literatürde sınırlıdır. Amid sübstitüye ditiyenil pirol (SNS) türevleri mevcut literatürdeki iletken polimerlere göre bu bakımdan oldukça avantajlıdır. Bu yapılar içerisinde sentezlemiş olduğumuz N-(2,5-di(tiyofen-2-yil)-1H-pirol-1-yil)benzamid (PBA) molekülü yüksek kontrast ve dayanıklılığı ile dikkat çekmektedir. Yapılan bu çalışmada, çalışma elektrotu olarak kullanılan İndiyum-Kalay Oksit kaplı cam elektrot (ITO) yüzeyi indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile modifiye edilerek kullanılmıştır. Yapılan modifikasyon ile rGO kaplanarak iletkenliği artırılan elektrot yüzeyinde oluşturulan pPBA filmine ait spektroeletrokimyasal özellikler incelenmiştir. Elde edilen bulgular, rGO kaplı yüzeyde oluşturulan iletken polimer filmine ait kararlılığın, optik kontrastın ve yük yoğunluğunun istenildiği gibi önemli oranda artırıldığını göstermektedir.

Anahtar kelimeler: İletken polimerler, nanokarbon materyal, kompozitler

Investigation of Electrochemical Behavior of Amide Substituted Thienyl Pyrrole Carbon Nanomaterial Composite Structure

ABSTRACT: In recent years, conductive polymers have attracted attention as conductive organic materials due to their flexible structure, processability at room temperature and electrochromic properties. However, the high-contrast electrochromic conductive polymers are limited in the literature. Amide substituted dithienylpyrrole (SNS) derivatives has advantage compared to conductive polymers in the literature. In these materials, the N- (2,5-di (thiophen-2-yl) -1H-pyrrol-1-yl) benzamide (PBA) molecule has remarkable for its high contrast and stability. In this study, the working electrode surface which is indium-tin oxide coated glass electrode (ITO) was modified with reduced graphene oxide (rGO). After the modification, the spectroelectrochemical properties of the formed pPBA film on the surface of the working electrode which increases the conductivity by rGO coating were investigated. The obtained results show that the stability, optical contrast and charge density of the formed conductive polymer film on the rGO-coated surface, are significantly increased as desired.

Keywords: Conducting polymers, nanocarbon materials, composites

¹ Hakan Can SÖYLEYİCİ (Orcid ID: 0000-0001-6258-2577), Adnan Menderes University Buharkent Vocational School, Department of Electricity and Energy, Buharkent, Aydın, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hakan Can SÖYLEYİCİ, e-mail: hcsoyleyici@adu.edu.tr

GİRİŞ

Politiyofen (PTh) ve polipirol (PPy) polimerleri son zamanlarda iletkenlik özelliklerinden dolayı üzerinde çok sayıda çalışma yapılan monomerlerdir. Ancak iletkenlik özellikleri çok iyi olmasına rağmen, pirol polimerleri doplanmış halde oksitlenme eğilimi fazla olduğundan kararlılığını koruyamayan yapılardır. Öte yandan, politiyofen, oksitlenmeye karşı kararlı olmasına rağmen, doplanmış ve doplanmamış haller arasında geçiş için yüksek potansiyel farkları uygulanması gerektiğinden dolayı dezavantajlı durumdadır (Ruiz ve ark., 1992), (Atılğan ve ark., 2010), (Soganci ve ark., 2015).

Bu sebeple, elektroaktif özelliklerin iyileştirilmesi, pirol ve tiyofen birimlerini bir arada bulunduran monomerlerin sentezlenmesi ile sağlanabilir. Bu amaçla sentezlenen monomerler, yani 2,5-di (2-tiyenil) pirol (SNS) monomerleri, üstün optik ve elektronik özellikler sergilemektedir. Bununla birlikte, PTh ve PPy'nin oksidasyon potansiyelleri 1,5 V ve 0,9 V iken (vs. Ag / AgCl), iki tiyofen birimi arasında bir pirol halkasının dahil edilmesi ile oluşturulan Poli (2,5-ditiyenilpirol) (SNS) türevlerinin monomerlerinden oluşan polimer filmlerin oksidasyon potansiyelleri yaklaşık 0,7 V' a kadar düşmektedir (Kesavan ve ark., 2014), (Pandule ve ark., 2014), (Wu ve Li, 2016). Düşük oksidasyon potansiyeli, kolay ve sorunsuz elektrokimyasal polimerizasyonlarından dolayı, PSNS türevleri uygulamalarda en umut vadeden iletken polimerlerden biridir.

Son yıllarda, PSNS 'in pirol birimleri üzerinden bağlanan sübstituent etkisini araştırmak için SNS türevleri, fenil türevleri (Lengkeek ve ark., 2010), (Ak ve ark., 2008), aril türevleri (Koyuncu ve ark., 2009), ferrosen (Ayranci ve ark., 2016), azid (Camurlu ve Karagoren, 2013), antrakınon (Yavuz ve ark., 2009), karbazol grupları (Guzel ve ark., 2015), (Sefer ve ark., 2010) içerecek şekilde

sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. Bununla birlikte, bu çalışmada kullanılan amid sübstitüye SNS yapıları ilk kez tarafımızca sentezlenmiş (Soganci ve ark., 2016; Soganci ve ark., 2016b; Soganci ve ark., 2016c), diğer sübstitüentlere kıyasla bu yapıların daha üstün özellikler taşıdığı ortaya konmuştur.

Bunun dışında, iletken polimerlerin fiziksel özelliklerini arttırmak için son zamanlarda en sık karşımıza çıkan yöntem, polimerlerin kendisinden daha iyi mekanik özelliklere sahip başka bir malzeme ile kompozitini oluşturmaktır. Bu nedenle, son 5 yıldır nanomateryaller olarak grafen ve fonksiyonlandırılmış halleri sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Grafen materyallerinin çeşitli yöntemler kullanılarak, farklı özelliklerde elde edilmesi ve özellikle polimerik yapılara eklenmesi ile elde edilen kompozit yapılar farklı uygulama alanlarında oldukça dikkat çekmektedir. Fonksiyonel gruplar ile modifiye edilen grafen yüzeyinde var olan polar gruplar, polimerik yapılar ile uyumluluk açısından oldukça verimlidir ve fonksiyonel gruplar sebebiyle polimer ve grafen arasında bağ oluşması, çeşitli uygulamalarda kullanmak için uygun bir yüzeyin oluşturulmasını sağlar (Botas ve ark., 2013; Wang ve ark., 2013; J. Song ve ark., 2014; N. Song ve ark., 2014; Yuan ve ark., 2014). Yapısında değişen oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen bulunduran (Park ve Ruoff, 2009; Botas ve ark., 2013) grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksitin (rGO) farklı çözücülerde disperse edilebilmesi, yüzey modifikasyonunda şeffaf yüzey elde edilebiliyor olması ve üstün mekanik özellikleri sebebiyle kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Bu sebeple literatürde polietilen (PE) (Huang ve ark., 2010), poliüretan (PU) (N. Song ve ark., 2014), polimetilmetakrilat (PMMA) (Huang ve ark., 2010; N. Song ve ark., 2014), polivinilalkol (PVA) (Huang ve ark., 2010; N. Song ve ark., 2014), polipropilen (PP) (Yuan ve ark., 2014) gibi farklı polimerler kullanılarak

nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin güçlendirilmesiyle ilgili literatürde birçok çalışma yer almaktadır.

Tüm bunlar göz önüne alınarak bu çalışmada, polimer filminin üretileceği çalışma elektrodu olarak kullanılan ITO, kompozitte fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirici rol oynaması nedeniyle nanomateryal rGO ile modifiye edilmiştir. Yapılan modifikasyon sonrası rGO kaplanarak iletkenliği arttırılan elektrot yüzeyinde oluşturulan pPBA filmine ait spektroeletrokimyasal özellikler incelenmiştir. Elde edilen bulgular, rGO kaplı yüzeyde oluşturulan iletken polimer filmine ait kararlılığın, optik kontrastın ve yük yoğunluğunun istenildiği gibi önemli oranda arttırıldığını göstermektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Tüm kimyasallar ve çözücüler yüksek saflıkta ticari olarak temin edilmiştir. İndiyum kalay oksit (ITO) kaplamalı cam, şeffaf çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları, Varian 400 NMR spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Elektrokimyasal polimerizasyon ve karakterizasyon işlemleri Ivium Compactstat elektrokimyasal potansiyostat / galvanostat ile yapılmıştır. Monomerlerin elektropolimerizasyonu için üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Referans elektrot olarak, gümüş tel ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Spektroeletrokimyasal ölçümler, Agilent 8453 UV-görünür spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır ve tüm karakterizasyonlar, monomer içermeyen 0.05 M LiClO₄ /asetonitril (ACN) elektrolit çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir.

Monomer Sentezi

N-(2,5-di (tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il) benzamid (PBA) sentezi literatüre uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Monomer PBA'nın sentez

yöntemi Şema 1 gösterilmiştir. Monomer (PBA), katalitik olarak p-toluensülfonik asit (PTSA) varlığında 1,4-di (2-tiyenil) -1,4-bütandion ve benzohidrazitin reaksiyonuyla sentezlenmiştir (Just ve ark., 2002; Gup ve Giziroglu, 2006), (Soganci ve ark., 2017).

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, in DMSO-d₆) 9.38δ (s; 1H , -NH-), 8.03δ (d; 2H), 7.90δ (d; 2H), 7.76δ (d; 2H), 7.59δ (t; 2H), 7.25δ (q; 4H), 6.60δ (s; 2H). ¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ 191.46 (s), 161.98 (s), 143.61 (s), 133.66 (d, J = 3.0 Hz), 132.15 (s), 128.81 (s), 128.09 (s), 127.66 (s), 127.22 (d, J = 3.1 Hz), 124.36 (s), 107.95 (s).

rGO'nun Dispersiyonu

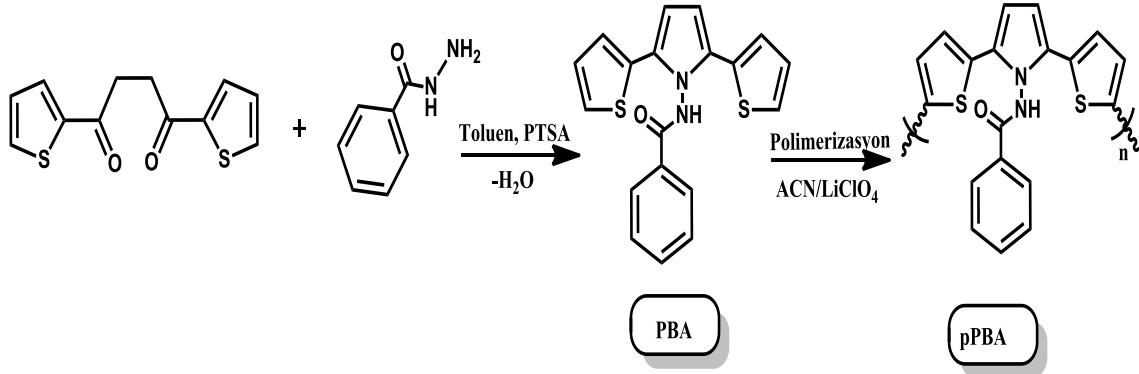
ITO yüzeyi, ilk olarak bir deterjan çözeltisi ile sonrasında destile su ve etanol ile bir ultrasonik karıştırma banyosunda, sırasıyla beş dakika süreyle temizlenmiştir ve hemen etüv içerisinde kurutulmuştur. Temizleme işlemi tamamlandıktan sonra, çalışma elektrot alanı 1.2 cm² (0.6 cm × 2 cm) kalacak şekilde, teflon bant yardımıyla kaplanmıştır. ITO yüzeyinin modifikasyonundan kullanılacak olan rGO ticari olarak (Aldrich) satın alınmış ve dispersiyonu için literatürdeki yöntem kullanılmıştır (Ayranci ve ark., 2017). 0.5 mg rGO, 3 µL DMF içerisine eklenmiş ve iyice karıştırılmıştır. Toplam çözelti 25 mL olacak şekilde DMF ile tamamlanmış ve 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Daha önceden hazır hale getirilen ITO yüzeyine, 50 µL disperse edilmiş rGO çözeltisinden, mikropipet yardımıyla damlatılarak ITO yüzeyi kaplanmış ve 80 °C'de kurumaya bırakılmıştır. Böylelikle elektrokimyasal çalışmalar için çalışma elektrotları modifiye edilmiştir.

PBA'nın Elektropolimerizasyonu ve Redoks Davranışlarının Araştırılması

PBA monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrokimyasal

çalışmalar 1mM PBA ve destek elektrolit olarak 0.05 M lityum perklorat (LiClO_4) varlığında, çözücü olarak asetonitril (ACN) kullanılarak 250 mV s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle gerçekleştirilmiştir. Polimerin

sentezi -0.5 ile +1.5 V' da gerçekleştirilmiştir (Şema 1). Elektrolizden sonra film, reaksiyona girmemiş monomer ve kullanılan destek elektrolitlerin fazlasından kurtulmak için ACN ile yıkanmıştır.



Şema 1. N-(2,5-di (tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il) benzamide (PBA) ve pPBA'ya ait sentez şeması

BULGULAR VE TARTIŞMA

Elektrot Karakterizasyonu

Elektrot karakterizasyonu için, boş ITO'nun, nanomateryal olan rGO ile kaplanmış ITO'nun ve modifiye edilmiş ITO/rGO yüzeyine kaplanmış olan polimerin (pPBA)'nın monomer içermeyen çözelti içinde 250 mV s^{-1} lik bir tarama hızında -0.5 V ile 1.5 V arasında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir. Şekil 1, ITO, ITO/rGO ve ITO/rGO/pPBA'nın karşılaştırmalı CV grafiklerini göstermektedir. PBA'nın elektropolimerizasyonundan önce, rGO kaplı ITO yüzeyinin akım yoğunluğu kapasitesi araştırılmıştır. CV alanından da anlaşılacağı gibi, rGO kaplı ITO yüzeyinde akım artışı gözlemlendi. ITO, ITO/rGO ve ITO/rGO/pPBA'nın akım yoğunlukları değerleri sırasıyla, 0.08, 0.29 ve 2.96 mC cm^{-2} olarak hesaplandı. Bu durum yüzeyin başarılı bir şekilde rGO ile modifiye edildiğini doğrulamaktadır. Ayrıca, literatür kıyaslaması yapıldığında (Soganci ve ark., 2017), rGO ile modifiye edilmemiş yüzeyin 1.09 mC cm^{-2} akım yoğunluğuna sahip olduğu, rGO varlığında akım yoğunluğunun yaklaşık 2 kat

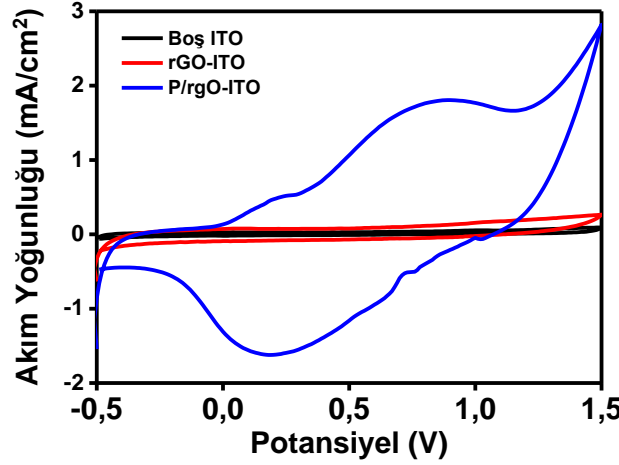
artışı, elde edilen modifiye yüzeyin iletkenlik açısından daha iyi olduğunu göstermektedir.

Elektrokimya

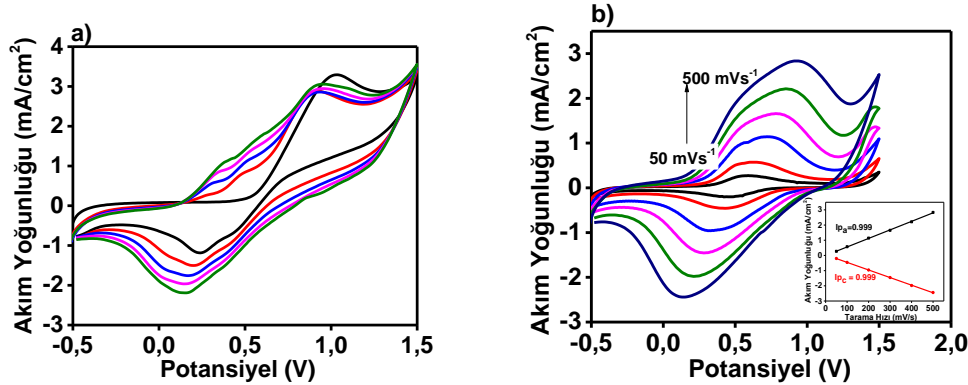
ITO/rGO/pPBA'nın elektrokimyasal davranışı CV ile incelenmiştir. Ölçümler, oda sıcaklığında -0.5 ve 1.5 V arasında ve ITO kaplı cam lamda 250 mV s^{-1} tarama hızında, ACN çözeltisi içinde 0.05 M LiClO_4 ve 1 mM PBA'dan oluşan bir CV hücresi içinde gerçekleştirilmiştir. Her bir döngüde, akım yoğunluğunun artışı, polimerin çalışma elektrotu yüzeyinde başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir. ITO/rGO/pPBA'nın CV'si incelendiğinde, 0.53 V'ta monomerin oksidasyonun gerçekleştiği, sırasıyla 0.50 ve 0.23 V'ta polimerin oksidasyon ve redüksiyon piklerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Literatür ile kıyaslama yapıldığında, PBA'nın onset potansiyelinde düşüş (Soganci ve ark., 2017) olduğu gözlemlenmiş ki bu durum rGO'nun yüzeyi daha iletken hale getirerek monomerin daha kolay polimerleşebilir hale geldiğini göstermektedir. Ayrıca, ITO/rGO/pPBA 'nın maksimum akım yoğunluğu (1.75 mA cm^{-2}),

pPBA'nın maksimum akım yoğunluğundan (Soganci ve ark., 2017) (1.01 mA cm^{-2}) daha yüksektir. Bu sonuçlara göre, rGO elektronların ve karşıt iyonların difüzyonunu geliştirmiş ve

böylece polimerleşmenin daha etkin ve kolay bir şekilde gerçekleşmesine yardımcı olmuştur.



Şekil 1. a) Boş ITO, b) rGO ile kaplanmış ITO (ITO/rGO) ve c) PBA ile kaplanmış elektrodun 0.05 M LiClO₄/ACN destek elektrolit çözümü sistemindeki dönüşümlü voltametri grafikleri



Şekil 2. a) ITO/rGO/pPBA'ya ait 0.05 M LiClO₄/ACN destek elektrolit çözümü sistemindeki 250 mV s⁻¹ tarama hızındaki dönüşümlü voltametri grafiği, b) Değişen tarama hızlarında 0.05 M LiClO₄/ACN içerisinde ITO/rGO/pPBA'nın dönüşümlü voltamogramı, iç grafik: ITO/rGO/pPBA'ya ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı tarama hızı grafiği

Bunun dışında, Randles-Sevcik Denklemi (Eşitlik 1) (Ngamchuea ve ark., 2014), redoks işleminin, döngüsel voltametride difüzyona olan bağımlılığını belirlemek için kullanılmaktadır. Elektrokimyasal deneylerde, i_p difüzyonla sınırlı bir işlem ise $v^{1/2}$ ile orantılıdır, fakat iletken polimerler gibi difüzyondan bağımsız davranış gösteren materyaller için, i_p , v ile doğru orantılıdır.

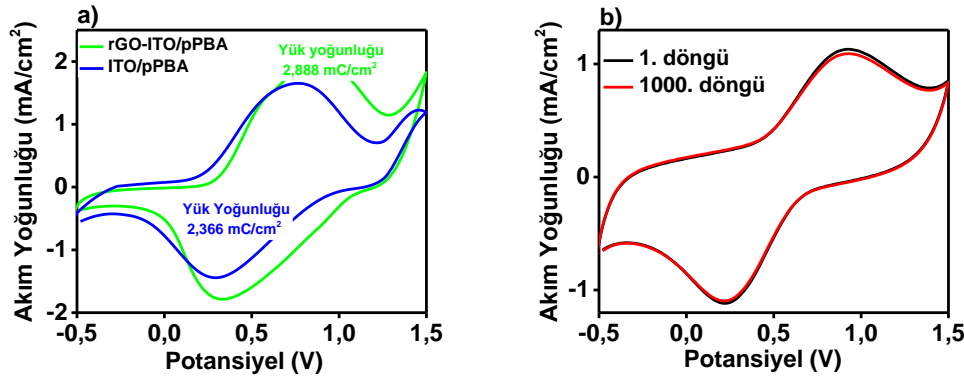
$$i_p = 268.6 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \text{ (at } 25^\circ\text{C)} \quad (1)$$

ITO/rGO/pPBA kompoziti için, akım yoğunluğu ve tarama hızı arasındaki doğrusal bir ilişki, Şekil 2 b'de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Modifiye elektrot, döngüsel voltametri (0.5 ila 1.5 V) kullanılarak pPBA ile kaplanmış ve daha sonra PBA kalıntısı ACN ile iyice temizlenmiştir. Son olarak ITO/rGO/pPBA çeşitli tarama hızında, monomer içermeyen 0.05 M LiClO₄/ACN destek elektrolit çözümü sisteminde CV ile (Şekil 2b) karakterize edilmiştir. Şekil 2.b iç grafiğinde, tarama hızına

bağlı olarak pik akım değerlerinin artması, polimerleşmenin difüzyon kontrollü olmadığını ve ark., 2015) ve elektrot yüzeyinde kararlı bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.

Ek olarak, sentezlenen rGO/pPBA kompozitinin, yük yoğunluğunu araştırmak için, pPBA filmi boş ITO ve rGO ile modifiye edilmiş çalışma elektrodu yüzeyine kaplanmış ve sonrasında monomer içermeyen 0,05 M LiClO₄/ACN destek elektrolit-çözücü ortamında, dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir (Şekil 3 a). ITO/pPBA ve ITO/rGO/pPBA filmleri için, yük yoğunluğu değerleri (Q_d), dönüşümlü voltamogramların

integrali alınarak hesaplanmıştır. Q_d literatürde, polimer filminin yükseltgenip indirgenmesi sırasında sahip olduğu toplam yük miktarı olarak tanımlanmıştır. ITO/pPBA ve ITO/rGO/pPBA filmleri için, yük yoğunluğu değerleri sırasıyla 2.366 ve 2.888 mC cm⁻² olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, rGO varlığında, yük yoğunluğu değerinin artmış olduğu belirlenmiştir. rGO varlığında, polimerik yapıya aktarılan elektron miktarındaki artış, kompozit filmin sahip olduğu redoks aktif bölgelerin artmasına ve dolayısıyla yük yoğunluğu değerlerinin de artışına neden olmuştur.



Şekil 3. a) ITO/pPBA ve ITO/rGO/pPBA'ya ait 250 mV/s tarama hızıyla alınmış 0.05 M LiClO₄/ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki dönüşümlü voltamogramlar, b) ITO/rGO/pPBA'nın 500 mV s⁻¹ tarama hızıyla alınmış 0.05 M LiClO₄/ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki kararlılık grafiği

Redoks kararlılığı, genellikle iletken polimerlerin kullanılabilirliğini açıklamak için önemli bir nokta olan elektrokimyasal kararlılık ile ilişkilidir. Polimerik yapıların bozunmasının ana sebebi, aktif redoks bölgelerinde meydana gelen bozunmalardır ki bu yük yoğunluğu kaybı olarak karşımıza çıkar. Dönüşümlü voltametri, iletken polimerlerin uzun vadeli kararlılığını belirlemek ve yorumlamak için kullanılan en uygun ve önemli tekniklerden biridir.

Bu sebeple, CV çalışması, 1000 döngü boyunca, 500 mV'luk bir tarama hızı ile 0.5 V ve 1.5 V arasında uygulanan potansiyellerde gerçekleştirilmiştir. **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**3 b'de gösterildiği gibi, elektrokromik kompozit malzeme ITO/rGO/pPBA için yaklaşık %1'lik bir azalma

ile mükemmel bir kararlılığa sahiptir. ITO/rGO/pPBA'nın kararlılığı, ITO/pPBA'dan(Soganci ve ark., 2017) daha yüksek olduğu, iletken polimer kompozitinin elektrokimyasal kararlılığının rGO varlığında artmış olduğu belirlenmiştir. rGO'nun, oksidasyon-redüksiyon işlemi sırasında modifiye edilmiş iletken polimer kompozitindeki hacim değişimini azalttığı, bu nedenle kompozit filmde elektron delokalizasyon derecesini arttığı düşünülmektedir. Bu nedenle, ITO/rGO/pPBA elektrokimyasal cihaz olarak kullanımda umut verici bir kompozit malzeme olabilir.

Spektroelektrokimya

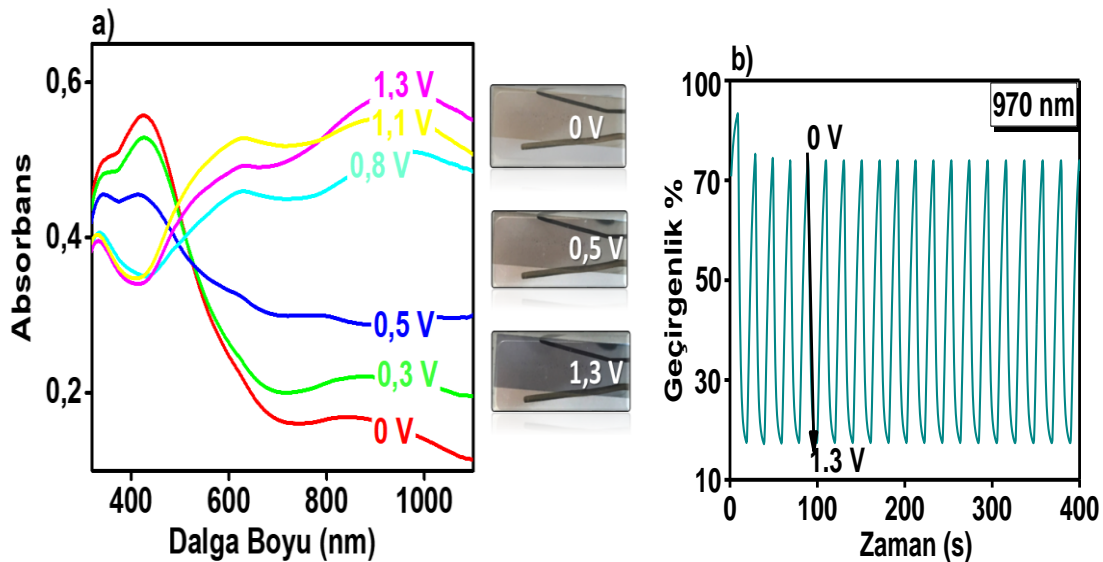
Spektroelektrokimyasal çalışmalar, rGO ile modifiye edilmiş ITO cam üzerinde, -0.5 ve +

1.5 V arasında potansiyel uygulanarak polimer filmin sentezlendikten sonra, bu kompozit malzemenin nötr ve oksitlenmiş hali arasındaki absorbans değişikliklerini incelemek için UV-vis spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UV spektrumları, monomer içermeyen 0.05 M LiClO₄/ACN çözeltisi içinde ITO/rGO/pPBA için 0 ile 1.3 V arasındaki potansiyel aralıkta incelenmiştir. Ayrıca, optik bant boşluğu değeri, $\pi-\pi^*$ geçişlerinin gözlemlendiği λ_{max} 'ın tepe noktasından x eksenine düz bir çizgi çizilerek spektroelettrokimyasal verilerden belirlenmiştir. Bu noktadaki dalgaboyu değeri kullanılarak optik bant boşluğu enerjisi;

$$E = hc/\lambda \quad (2)$$

Eşitlik 2'den hesaplanabilmektedir (Olivier ve ark., 2014; Göker ve ark., 2015; Uduma ve ark., 2015). Şekil 44'de görüldüğü üzere, nötr halde ITO/rGO/pPBA'ya ait $\pi-\pi^*$ geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu 437 nm olarak belirlenmiştir. Optik bant boşluk enerjisi yani HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki enerji, $\pi - \pi^*$ geçişi için 1,91 eV olarak hesaplanmıştır. Literatürle kıyaslandığında

ITO/pPBA'nın optik bant boşluk enerjisi (Soganci ve ark., 2017) 'nin daha yüksek olduğu yani ITO/rGO/pPBA kompozitine kıyasla daha yalıtkan olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak rGO, rGO ile pPBA arasındaki iyi bir elektron aktarıcı olduğu için, E_g 'in değerini azaltmıştır. Bunun yanında, elektrokromik malzemelerin en önemli parametrelerinden olan optik kontrast değeri ($\Delta T\%$) ve tepki süresi, spektroelettrokimya çalışmalarından elde edilen ve maksimum geçirgenliğin gözlemlendiği dalga boyunda, ITO/rGO/pPBA kompozit filmine, 5'er sn. 0 ile 1.3 V uygulanarak hesaplanmıştır. ITO/rGO/pPBA kompozit filmi için maksimum optik geçirgenlik ve tepki süresi sırasıyla (Şekil 4) 970 nm'de %49 ve 2.5 s olarak hesaplanmıştır. ITO/pPBA (Soganci ve ark., 2017) ve ITO/rGO/pPBA bipolaron bantların gözlemlendiği maksimum absorbans farklılığının gözlemlendiği bölgede sırasıyla, % 32 ve %49 optik kontrasta sahiptirler. Sonuç olarak, rGO varlığı aktif bölgeleri ve kompozit materyalin yükünü arttıracığından dolayı, bu durumun redoks reaksiyon kinetiğinin gelişmesine yol açtığı düşünülmektedir.



Şekil 4. 0.05 M LiClO₄/ACN çözücü destek elektrolit içeren sistemdeki a) ITO/rGO/pPBA kompozitinin farklı potansiyeller uygulanarak elde edilen UV grafiği, b) ITO/rGO/pPBA kompozitinin Zaman- Optik kontrast grafiği

SONUÇ

ITO/rGO/pPBA iletken polimer kompozit filmi, akıllı elektrotlar olarak basit bir strateji ile yüksek performanslı biyosensör immobilizasyon platformları, elektrokromik cihazlar gibi ek uygulamalar için hazırlanmıştır. ITO/rGO/pPBA iletken nanokompozit filmi, ITO/pPBA filmine kıyasla daha yüksek yük yoğunluğu, daha kararlı yapısı ve hızlı elektron transfer yeteneği ile daha iyi elektrokimyasal özellikler sergilemiştir. Ayrıca, ITO/rGO/pPBA filmi, ITO/pPBA kompozit film ile karşılaştırıldığında daha iyi optik kontrasta sahiptir. Sonuç olarak, akıllı malzemeler dünyasında kullanılmak üzere yüksek kararlılık ve iletkenlik gibi umut verici malzeme özellikleri ile ITO elektrot yüzeyinde kompozit filminin üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TUBITAK 115Z665 nolu proje tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Ak M, Tanyeli C, Akhmedov IM and Toppare L, 2008. Optoelectrochemical properties of the copolymer of 2,5-di(4-methylthiophen-2-yl)-1-(4-nitrophenyl)-1H-pyrrole monomer with 3,4-ethylenedioxythiophene. *Thin Solid Films*, 516(12): 4334–41.

Atılğan N, Cihaner A, Önal AM, 2010. Electrochromic performance and ion sensitivity of a terthienyl based fluorescent polymer. *Reactive and Functional Polymers*, 70(4): 244–50.

Ayrancı R, Ak M, Karakus M, Cetisli H, 2016. The effect of the monomer feed ratio and applied potential on copolymerization: investigation of the copolymer formation of ferrocene-functionalized metallopolymer and EDOT. *Designed Monomers and Polymers*, 19(6): 545–52.

Ayrancı R, Baskaya G, Guzel M, Bozkurt S, Ak M, Savk A, Sen F, 2017. Enhanced optical and electrical properties of PEDOT via nanostructured carbon materials: A comparative investigation. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 11: 13–9.

Ayrancı R, Sogancı T, Guzel M, Demirkol D, Ak M, Timur S, 2015. Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives. *Royal Society of Chemistry*. 5(65): 52543–9.

Belen'kii LI, Gromova GP, Smirnov VI, 2008. Reactions of 2,5-di(2-thienyl)pyrroles. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 44(9): 1092–100.

Botas C, Álvarez P, Blanco P, Granda M, Blanco C, Santamaría R, Romasanta LJ, Verdejo R, López-Manchado MA, Menéndez R, 2013. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon* 65: 156–64.

Camurlu P, Karagoren N, 2013. Clickable, versatile poly(2,5-dithienylpyrrole) derivatives. *Reactive and Functional Polymers*. 73(6): 847–53.

Göker S, Hizalan G, İleri M, Hacıoğlu SO, Toppare L, 2015. The effect of the different donor units on fluorescent conjugated polymers containing 2,1,3-benzooxadiazole as the acceptor unit. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 751: 80–9.

Gup R, Giziroğlu E, 2006. Metal complexes and solvent extraction properties of isonitrosoacetophenone 2-aminobenzoylhydrazone. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 65(3-4): 719–26.

Guzel M, Sogancı T, Akgün M, Ak M, 2015. Carbazole Functionalized Star Shaped Triazine Monomer and Its Electrochromic Applications and Its Electrochromic Applications. *Journal of Electrochemical Society*. 162(8): 527–34.

- Huang Y, Qin Y, Zhou Y, Niu H, Yu Z, Dong JY, 2010. Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler–Natta Polymerization. *Chemistry of Materials*. American Chemical Society 22(13): 4096–102.
- Just PE, Chane-ching KI, Lacaze PC, 2002. Synthesis of 2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole N-linked with conjugated bridges. 58: 3467–72.
- Kesavan S, Revin SB, John SA, 2014. Potentiodynamic formation of gold nanoparticles film on glassy carbon electrode using aminophenyl diazonium cations grafted gold nanoparticles: Determination of histamine {H₂} receptor antagonist. *Electrochimica Acta*. 119: 214–24.
- Koyuncu S, Zafer C, Sefer E, Koyuncu FB, Demic S, Kaya I, Ozdemir E, Icli S, 2009. A new conducting polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) containing carbazole subunit: Electrochemical, optical and electrochromic properties. *Synthetic Metals* 159: 2013–21.
- Lengkeek NA, Harrowfield JM, Koutsantonis GA, 2010. Synthesis and electropolymerization of N-(4'-carboxyphenyl)-2,5-di(2'-thienyl)pyrrole. *Synthetic Metals*. 160(1–2): 72–5.
- Ngamchuea K, Eloul S, Tschulik K, Compton RG, 2014. Planar diffusion to macro disc electrodes—what electrode size is required for the Cottrell and Randles-Sevcik equations to apply quantitatively?. *Journal of Solid State Electrochemistry*. Springer Berlin Heidelberg 18(12): 3251–7.
- Olivier Y, Niedzialek D, Lemaur V, Pisula W, Müllen K, Koldemir U, Reynolds JR, Lazzaroni R, Cornil J, Beljonne D, 2014. 25th anniversary article: High-mobility hole and electron transport conjugated polymers: How structure defines function. *Advanced Materials* 26(14): 2119–36.
- Pandule S, Oprea A, Barsan N, Weimar U, Persaud K, 2014. Synthesis of poly-[2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole] derivatives and the effects of the substituents on their properties. *Synthetic Metals*. Elsevier B.V. 196: 158–65.
- Park S, Ruoff RS, 2009. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology* 4(4): 217–24.
- Ruiz JP, Dharia JR, Reynolds JR, Buckley LJ, 1992. Repeat unit symmetry effects on the physical and electronic properties of processable, electrically conducting, substituted poly[1,4-bis(2-thienyl)phenylenes]. *Macromolecules*, 25(2): 849–60.
- Sefer E, Koyuncu FB, Oguzhan E, Koyuncu S, 2010. A new near-infrared switchable electrochromic polymer and its device application. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(20): 4419–27.
- Soganci T, Ak M, Giziroglu E, Söyleyici HC, 2016. Smart window application of a new hydrazide type SNS derivative. *RSC Advance*, 6(3): 1744–9.
- ^bSoganci T, Ak M, Ocal S, Karakus M, 2015. Ferrocenyldithiophosphonate Containing Conducting Polymers and Theirs Electrochromic Application. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 25 (5): 1011–1018
- ^cSoganci T, Soyleyici HC, Ak M, 2016. A soluble and fluorescent new type thienylpyrrole based conjugated polymer: Optical, electrical and electrochemical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 14401-14407
- Soganci T, Soyleyici HC, Ak M, Cetisli H, 2016. An Amide Substituted Dithienylpyrrole Based Copolymer: Its Electrochromic Properties. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(2): H59–66.
- Soganci T, Soyleyici S, Soyleyici HC, Ak M, 2017. High Contrast Electrochromic Polymer and Copolymer Materials Based on Amide-Substituted Poly(Dithienyl Pyrrole). *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2): H11–20.

- Song J, Wang X, Chang CT, Song J, Wang X, Chang CT, 2014. Preparation and Characterization of Graphene Oxide. *Journal of Nanomaterials*, 2014: 1–6.
- Song N, Yang J, Ding P, Tang S, Liu Y, Shi L, 2014. Effect of Covalent-Functionalized Graphene Oxide with Polymer and Reactive Compatibilization on Thermal Properties of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(51): 19951–60.
- Uduma YA, Hizliates CG, Ergün Y, Toppare L, 2015. Electrosynthesis and characterization of an electrochromic material containing biscarbazole-oxadiazole units and its application in an electrochromic device. *Thin Solid Films*, 595: 61–7.
- Wang Q, Du Y, Feng Q, Huang F, Lu K, Liu J, Wei Q, 2013. Nanostructures and surface nanomechanical properties of polyacrylonitrile/graphene oxide composite nanofibers by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2): 1152–7.
- Wu TY, Li JL, 2016. Electrochemical synthesis, optical, electrochemical and electrochromic characterizations of indene and 1,2,5-thiadiazole-based poly(2,5-dithienylpyrrole) derivatives. *RSC Advance*, 6(19): 15988–98.
- Yavuz A, Bezgin B, Önal AM, 2009. Synthesis and characterization of a new conducting polymer based on 4-(2,5-di-2-thiophen-2-yl-pyrrol-1-yl)-phthalonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 114(5): 2685–90.
- Yuan B, Bao C, Song L, Hong N, Liew KM, Hu Y, 2014. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties. *Chemical Engineering Journal*, 237: 411–20.