

## Grafen Temelli İletken Polimer-Nanokompozit Elektrodunun Sentezi, Elektrokimyasal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Rukiye AYRANCI

Pamukkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Denizli, Türkiye

Geliş / Received: 02/05/2018, Kabul / Accepted: 03/09/2018

### Öz

Üstün fizikokimyasal özelliklere sahip grafen türevi nanomateriyaller son yıllarda farklı araştırma alanlarında kullanılmaktadır. Bu çalışmada grafen temelli nanomateriyal olan indirgenmiş grafen oksit (rGO) şeffaf iletken cam yüzeyine modifiye edilmiştir. Bu kaliteli, modifiye elektrot üzerinde sentezi başarıyla tamamlanmış ve karakterize edilmiş olan tiyenil pirol türevi elektroaktif monomer dönüşümlü voltametri yardımıyla polimerleştirilerek PSN/rGO-ITO adı verilen nanokompozit elektrot sentezlenmiştir. Burada rGO, PSN polimer yapısıyla mükemmel etkileşim gösterip, elektron transferini kolaylaştırarak kompozit filmin elektrokimyasal ve optik özelliklerini geliştirmiştir. Örneğin, PSN/rGO-ITO kompoziti yalnızca PSN polimerinin kullanıldığı yüzeye göre elektrokimyasal kararlılığı döngü sayısı bakımından 5 kat artırmıştır. Yine band boşluğu enerjisi ( $E_g$ ) değerini 2.01 eV'dan 1.91 eV'a düşürerek iletkenliği artırmıştır. Bu kompozit film, iletken polimerlerin kullanılabilmesi için tüm alanlarda özellik geliştiren materyal olarak kullanılacak alternatif bir ürünü oluşturmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrokimya, İletken Polimer, Nanokompozit, Spektroelektrokimya

## Synthesis of Graphene Based Conducting-Polymer Nanocomposite Electrode and Investigation of Electrochemical and Optical Properties

### Abstract

Graphene derivative nanomaterials with superior physicochemical properties have been used in different research areas in recent years. In this work, graphene-based reduced graphene oxide (rGO) is modified to the transparent conductive glass surface. On this quality modified electrode, the nanocomposite electrode is synthesized by polymerizing (using cycling voltammetry) the thienyl pyrrole derivative electroactive monomer which has been successfully synthesized and characterized (called by PSN/rGO-ITO). Here, the graphene based nanomaterial has excellent interaction with the polymer structure and has improved electrochemical and optical properties of composite film by facilitating electron transfer. For example, the PSN/rGO-ITO composite film has increased the electrochemical stability by 5 times in terms of the number of cycles when compared to bare PSN surface. Besides, reducing the band gap energy ( $E_g$ ) value from 2.01 eV to 1.91 eV increased the conductivity. This composite film forms an alternative product that can be used as a material for improving properties in all areas where conductive polymers can be used.

**Keywords:** Electrochemistry, Conducting Polymer, Nanocomposite, Spectroelectrochemistry

## 1. Giriş

Nanomateriyaller üstün optik, elektriksel ve manyetik özellikleri nedeniyle, bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında kullanılmaya başlanmıştır. Bu tür malzemeler yüksek alana ve elektronik karakteristiklere sahip olduğu için elektroaktif moleküllerin elektron transfer reaksiyonlarını hızlandırır. Ayrıca boyutları oldukça küçük ve yüzey alanı/hacim oranları oldukça yüksektir (Abid

vd., 2013). Son yıllarda, metal/ metal oksit nanopartikülleri, karbon bazlı nanomalzemeler, nano kompozitler yapıları yeni elektrot malzemelerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Elde edilen üstün özellikli nanokompozit malzemeler elektronik, kataliz, bilgi depolama, kimyasal algılama ve görüntüleme, çevresel iyileştirme, ilaç teslimi ve biyolojik etiketleme alanında potansiyel

uygulamalara sahiptir (Guo ve Li, 2005). Kompozit malzeme, tek başına kullanılan özel formlarından daha iyi özelliklere sahip olan iki veya daha fazla malzemenin bir birleşimi olarak tanımlanabilir. Kompozit malzemeyi oluşturan her bir malzeme kendi fiziksel, kimyasal mekanik özelliğini korurken, oluşan kompozit malzeme yapıya katılan grupların toplam özelliklerini taşıyan daha iyi özelliklere sahip malzemedir (Campbell, 2010). Son yıllarda kompozit materyallerin kullanımında karbon temelli malzemeler tercih edilmektedir. Bu karbon temelli malzemelerin başında tek bir atomik grafit tabakası olan grafen gelmektedir. Grafen altıgen kafes haline getirilerek sıkı bir şekilde bağlanmış karbon atomlarından oluşur. Karbon atomlarının iki boyutlu altıgen bir yapıda dizilmiş bu formu, doğada iki boyutlu tek malzeme örneğini oluşturmasının yanı sıra, grafene kolay esneyebilme, birçok malzemenin yüzeyine kolay kaplanabilme gibi birçok üstün özellikler katmaktadır (Geim ve Novoselov, 2007; Han vd., 2011; Kim vd., 2011; Wang, 2011). Grafen'e oksijen atomları eklenerek elde edilen grafen oksit ise daha güçlü ve esnektir. Hidrofilik ve pH duyarlı olan grafen oksit düşük konsantrasyonlarda bile kompozit oluşturduğu maddenin özelliklerini artırabilmektedir. Grafene oksijen atomları eklenerek elde edilen grafen oksitin indirgeyiciler ile reaksiyonu sonucunda hidrofobik özellikli indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilmektedir (Park ve Ruoff, 2009). rGO atomik olarak daha ince olduğu için görünür spektrumda oldukça şeffaf görünümlüdür. Elektronik olarak rGO, düzensiz tek ve çok katmanlı grafenlere benzer şekilde düşük band boşluğu enerjisine sahip yarı metal gibi davranır. İndiyum kalay oksit kaplı iletken cama etkin bir alternatif platformu oluşturabilme gibi avantajlı bir özelliğe sahip olan rGO özellikle organik güneş hücreleri (Eda vd., 2008; Wu vd., 2008), organik ışık yayan diyotlar ve ekranlar gibi cihazlarda (Dong vd., 2014; Geffroy vd., 2006; Shin vd., 2009) kullanım alanı

bulmaktadır. Konjuge çift bağ içeren iletken polimerler üstün elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı endüstride potansiyel uygulama alanına sahip fonksiyonel materyallerdir. Araştırmacıların oldukça ilgisini çeken bu malzemeler akıllı pencerelerde (Irvin ve Reynolds, 1998; Jagur-Grodzinski, 2002), organik ışık yayan diyotlarda (OLED'ler) (Geffroy vd., 2006) ve sensörler (Ayranci vd., 2015; Bobacka ve Ivaska, 2003; Chen vd., 1999) gibi teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca teknolojideki son gelişmelere bağlı olarak yeni çok fonksiyonlu iletken polimerlerin sentezi ya da iletken polimerin modifiye edilerek özelliklerinin geliştirilmesi yönünde yapılan çalışmalar literatüre olumlu katkılar sağlamaktadır. Bu çalışmada öncelikle 3,4,5 tris(dodesiloksi)benzohidrazit kullanılarak Paal-Knorr yöntemi ile tiyenil pirol türevi elektroaktif monomer (SN) sentezlenmiş, <sup>1</sup>H-NMR ile karakterize edilmiştir. İkinci aşamada ise şeffaf, iletken, indiyum kalay oksit kaplı cam (ITO cam) üzerine ticari olarak satın alınan indirgenmiş grafen oksit (rGO) basit ve hızlı olan damlat-kurut yöntemiyle immobilize edilmiş ve modifiye ITO elektrotlar hazırlanmıştır. SN monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonunda bu modifiye elektrotlar (rGO-ITO) kullanılarak elde edilen PSN/rGO-ITO nanokompozit materyalinin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal stabilite, artan tarama hızına karşın akım yoğunluğu artışı gibi deneylerle karakterize edilmiştir. Ayrıca spektroeletrokimyasal çalışmayla da PSN/rGO-ITO nanokompozit materyalinin optik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen nanokompozitin yüzey karakterizasyonu FESEM cihazı ile analiz edilmiştir. Bu çalışmada ITO yüzeyine kaplanan rGO'nun iletken polimerin elektron transfer reaksiyonunu hızlandırıp, iletken polimer ile muhteşem etkileşim göstermesi ve bu etkileşimden de PSN/rGO-ITO nanokompozit malzemenin elektrokimyasal

ve optik özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Metil 3,4,5 tris(dodesiloksi) benzoat, lityum perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ), asetonitril Merck firmasından, tiyofen, suksinil klorür, alüminyum klorür, toluen, hidroklorik asit (HCl), dimetilformamid (DMF), sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), magnezyum sülfat ( $\text{MgSO}_4$ ), p-toluen sülfonik asit (PTSA) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. SD monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Varian VNMRJ 400 model NMR spektrometresiyle alınmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyon Iviumstat Potansiyostat-Galvanostat cihazı ile spektroeletrokimya deneyi ise Agilent 8453 model UV-vis spektrofotometre Iviumstat Potansiyostat-Galvanostat cihazının eş zamanlı kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. rGO immobilizasyonu ve elektrokimyasal polimerizasyonun ardından elde edilen modifiye elektrotların yüzey karakterizasyonları, Pamukkale Üniversitesi Elektron Mikroskobu Birimindeki Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobunda (FESEM-Carl Zeiss, Supra 40 VP) incelenmiştir.

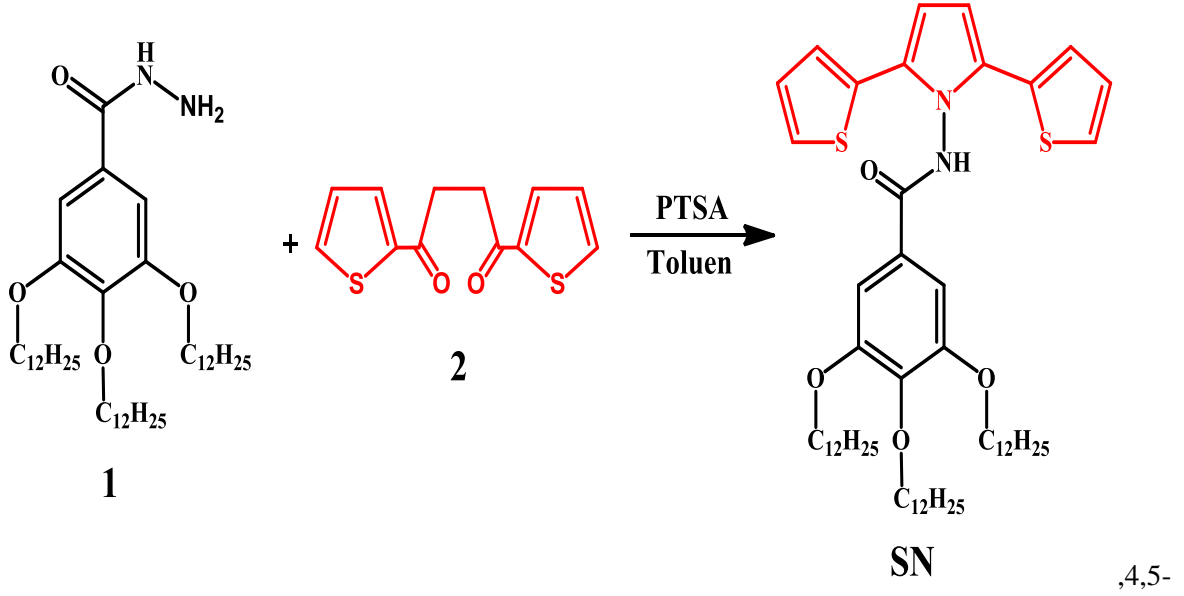
### 2.2. Modifiye Elektrotların Hazırlanması (rGO-ITO)

Öncelikle modifiye edilecek ITO elektrotlar sırasıyla deterjanlı su, su ve etil alkol ile ultrasonik banyoda 10 dakika bekletilmiştir.

Ticari olarak satın alınan rGO'nun 0.2 miligramı 1  $\mu\text{l}$  DMF içinde iyice disperse edildikten sonra karışımın toplam hacmi DMF ile 10 ml'ye tamamlanmıştır (Ayrancı vd., 2017). rGO karışımı 40 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek disperse edilmiştir. Temizlenen ITO elektrotların belirli bölgeleri yalıtkan bantla kaplanarak aktif çalışma alanları 0.5  $\text{cm}^2$  cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu yüzeylere immobilize edilecek rGO miktarı, ITO yüzeyinde şeffaf, homojen ve çalışma yüzeyinin tamamını kaplamak koşuluyla optimize edilmiştir. Bunun için disperse edilen rGO miktarı ITO yüzeyine sırasıyla 10  $\mu\text{l}$ , 25  $\mu\text{l}$ , 50  $\mu\text{l}$  ve 100  $\mu\text{l}$  olarak mikropipet yardımıyla damlatılmıştır. En şeffaf ve tüm alanı kaplayan rGO miktarı 50  $\mu\text{l}$  olarak belirlenmiştir. Önemli olan rGO'nun kalınlığından ziyade ITO yüzeyini en uygun şartlara getiren hacim miktarıdır. Belirlenen rGO miktarı ITO yüzeye damlatıldıktan sonra, modifiye elektrot 80°C de kurutulmuştur.

### 2.3. SN Monomerinin Sentezi

Öncelikle SN monomerinin, 1 (Mondal vd., 2015) ve 2 (Ayrancı ve Ak, 2016) kodlu giriş maddeleri literatürde gösterildiği gibi sentezlenmiştir. 1 ( 2mmol, 1.38 g), 2 (2 mmol, 0.5 g) PTSA (0.1 mmol, 17 mg) varlığında 0.1 mL DMSO/25 mL toluen içinde reaksiyona sokulmuştur. 24 saat sonunda çözücüsü uzaklaştırılan karışımdan % 62 verimle yeşil renkli ürün elde edilmiştir (Sogancı vd., 2016) (Şema 1).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$  8.65 (s; 1H, -NH-), 7.08 (m; 8H), 6.48 (s; 2H), 3.97(m; 6H), 1.26 (m; 60H), 0.89 (s; 9H).

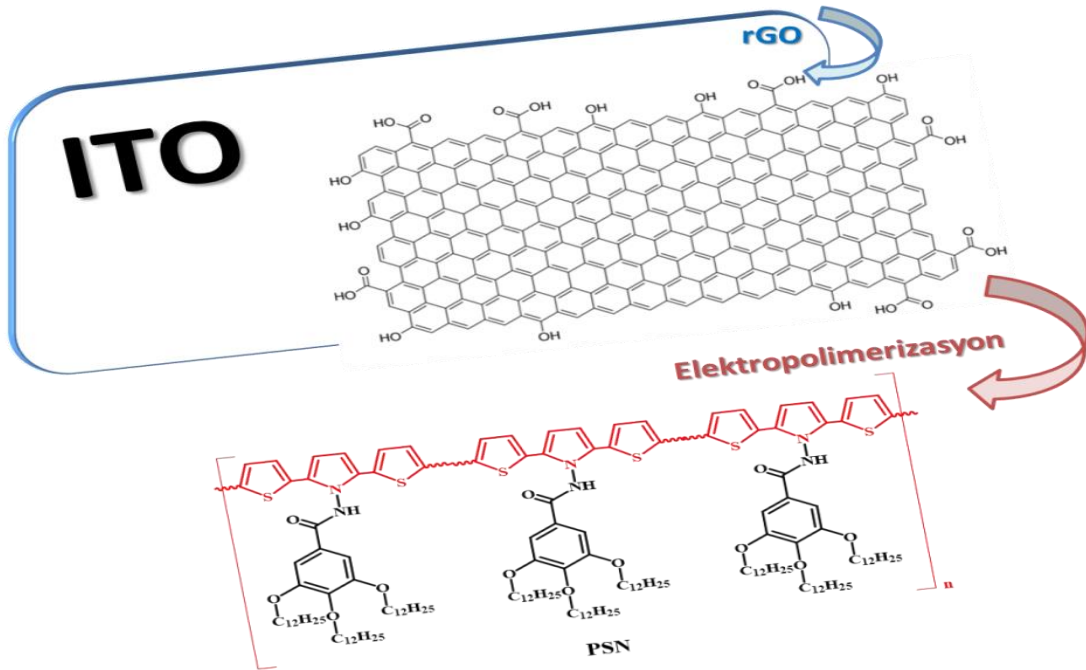


Şema 1. N-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1 tris (dodeksiloksi) benzamit (SN) sentezinin reaksiyon şeması.

#### 2.4. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Çalışma elektrodu olarak hazırlanan modifiye elektrotlar referans elektrot olarak Ag telin, karşıt elektrot olarak Pt telin kullanıldığı 3 elektrotlu elektrokimya hücresine koyulmuştur. Referans elektrot olarak kullanılan gümüş tel ferrosen Fc/Fc<sup>+</sup> redoks

çiftinin  $E_{1/2} = +0.35 \text{ V}$ ' da ki potansiyeline karşılık kalibre edilmiştir. İvium-stat potansiyostat galvanostat cihazı yardımıyla  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  SN monomeri rGO kaplı modifiye elektrot üzerinde  $-0.5 \text{ V}$   $1.2 \text{ V}$  arasında  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  ortamında Şekil 1' de gösterildiği gibi polimerleştirilmiştir.

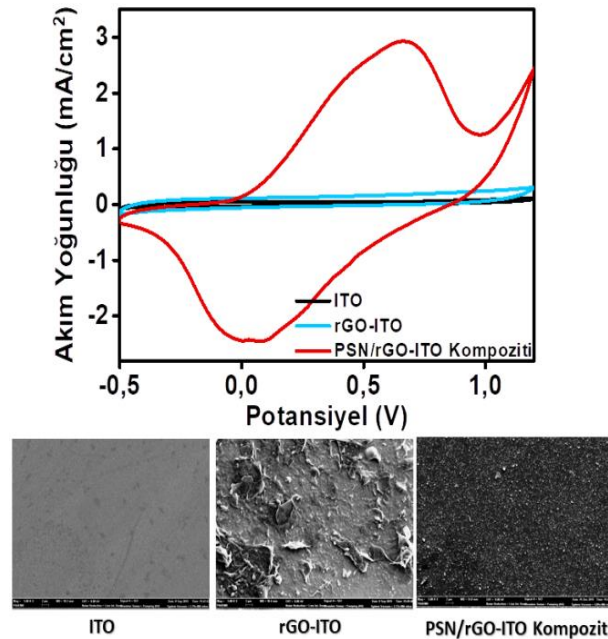


Şekil 1. PSN/rGO-ITO nanokompozit materyalinin  $-0.5 \text{ V}$   $1.2 \text{ V}$  arasında  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  ortamında elektrokimyasal polimerizasyonla hazırlanması.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Modifiye Elektrodun Karakterizasyonu

Modifiye elektrotların karakterizasyonu için ITO, rGO-ITO ve PSN/rGO-ITO elektrotları -0.5 V 1.2 V arasında 150 mV/s tarama hızıyla LiClO<sub>4</sub>/ACN çözelti ortamında dönüşümlü voltametriye (CV) tabi tutulmuştur. Şekil 2’de ki CV grafiğinden anlaşılacağı gibi rGO ITO’ya kaplandığında yük yoğunluğu artmakta, bu da PSN/rGO-ITO kompozitinin daha yüksek yük ve akım yoğunluğuna sahip olmasına sebep olmaktadır. Bu karakterizasyon FESEM ile de incelendiğinde görülmektedir ki, pürüzsüz görünen ITO yüzeyine rGO kaplandığında literatür ile de uyumlu olarak, yüzeyde tabaka katlanmasına sebep olan indirgenmiş grafen oksitin karakteristik yüzey görüntüsü var olmaktadır (Choi vd., 2016; Zhang ve Feng, 2010). PSN/rGO-ITO kompozitinin rGO-ITO görüntüsünden farklı olan, küresel küçük tanecikler içeren görüntüsü de kompozit oluşumunun bir kanıtıdır. rGO kendi özelliği sayesinde ITO’ya kolayca kaplanabilmiş ve PSN polimerine elektron transferini hızlandırıp kompozitin yoğun yük yoğunluğuna sebep olmasını sağlamıştır.



Şekil 2. ITO, rGO-ITO ve PSN/rGO-ITO elektrotlarının -0.5 V 1.2 V arasında 150 mV/s.

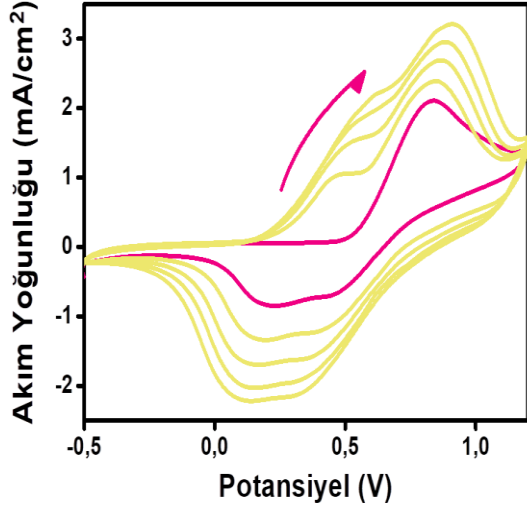
tarama hızıyla LiClO<sub>4</sub>/ACN çözelti ortamındaki CV grafikleri ve bu şartlarda hazırlanan elektrotların FESEM mikrogaf görüntüleri

#### 3.2. PSN/rGO-ITO Kompozitinin Oluşturulması

SN monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu LiClO<sub>4</sub>/ACN destek elektrolit çözücü sistemi içinde -0.5 V ile 1.2 V arasında 150 mV/s tarama hızıyla rGO-ITO çalışma elektrodu üzerinde dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3’ de gösterilen CV grafiği incelendiğinde, ilk döngüde SN’nin onset potansiyeli 0.47 V olmak üzere polimerleşme pik potansiyelleri 0.55 V ve 0.90 V olarak saptanmıştır. Bu çalışmada kompozitteki rGO, modifiye edilmemiş elektrot üzerindeki PSN polimerinin onset potansiyelini 0.57 V’dan 0.47 V’a düşürerek polimerizasyonu hızlandırmış, kompozitin elektrokimyasal özelliğini artırmıştır. Modifiye elektroda kaplanan PSN polimerinin kalınlığı elektrokimyasal yolla aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır (Dejeu vd., 2010).

$$x: qM/\rho AzF$$

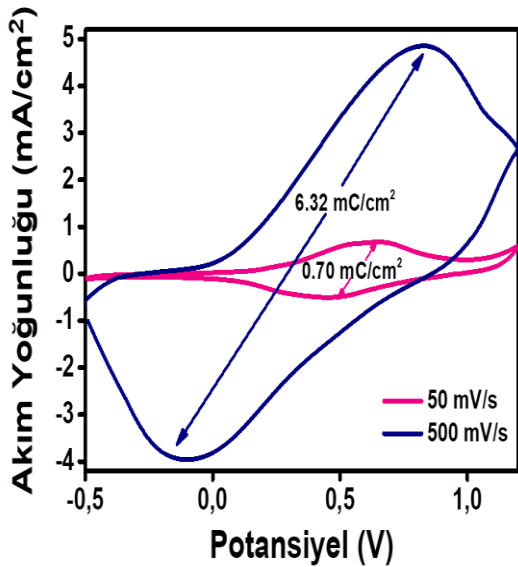
Burada x yüzeye kaplanan polimer film kalınlığını, q polimer filmin yük yoğunluğunu, M monomerin mol kütleliğini, ρ polimerin kabul edilen yoğunluğunu, A çalışma alanını, z elektron sayısını F de Faraday sabitini temsil eder. q, PSN/rGO-ITO elektrodunun -0.5 V 1.2 V arasında LiClO<sub>4</sub>/ACN ortamında alınan CV grafiğinin alanından hesaplanan yük yoğunluğu miktarı 3.48 mCcm<sup>-2</sup> olarak hesaplanmıştır. Çalışma alanı 1 cm<sup>2</sup>’dir. Diğer sabitler yerine koyularak modifiye elektrotta kaplanan PSN polimerinin kalınlığı 0.09 µm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. PSN/rGO-ITO kompozitinin LiClO<sub>4</sub>/ACN destek elektrolit çözümü sisteminde -0.5 V ile 1.2 V arasında 150 mV/s tarama hızıyla alınan dönüşümlü voltametri grafiği.

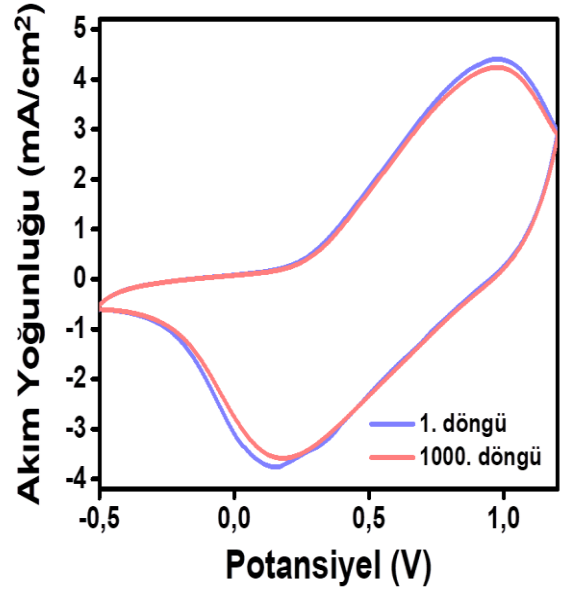
### 3.3. PSN/rGO-ITO Kompozitinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Hazırlanan PSN/rGO-ITO kompozitinin monomersiz LiClO<sub>4</sub>/ACN çözümü sistemine alınmıştır. Bu sistemde PSN/rGO-ITO kompozitinin farklı tarama hızlarındaki akım yoğunluğu değişimini incelemek amacıyla, 50 mV/s'den 500 mV/s'ye kadar farklı tarama hızları uygulaması yapılmıştır. Tarama hızı arttıkça akım yoğunluğu ve yük yoğunluğu artmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. PSN/rGO-ITO kompozitinin farklı tarama hızlarında monomersiz LiClO<sub>4</sub>/ACN ortamında dönüşümlü voltametri grafiklerinin karşılaştırılması.

Dönüşümlü voltametri iletken polimerlerin uzun vadeli elektrokimyasal kararlılığının ölçümünde kullanılabilir. PSN/rGO-ITO kompozitinin kararlılığını test etmek için, elektrokimyasal polimerizasyonla hazırlanan kompozit film, monomersiz çözümü sisteminde -0.5 V 1.2 V arasında 500 mV / sn 'lik bir tarama hızı ile 1000 döngü dönüşümlü voltametriye maruz bırakılmıştır. Şekil 5' de gözlendiği gibi 1000. döngü sonrası PSN/rGO-ITO kompozit filmde yüklenen yük miktarı ilk döngüye göre % 98'ini koruyabilmiştir. Modifiye edilmemiş elektrot üzerindeki PSN polimer filmi elektrokimyasal stabilitesini 200 döngü boyunca koruyabiliyorken, PSN/rGO-ITO kompoziti 1000 döngü boyunca kararlılık göstermiştir. Bu da rGO'nun polimer yüzeyiyle harika bir etkileşim gösterdiğini polimerin yüzey alanı aktifliğini 5 kat fazla koruduğunu kanıtlamaktadır.



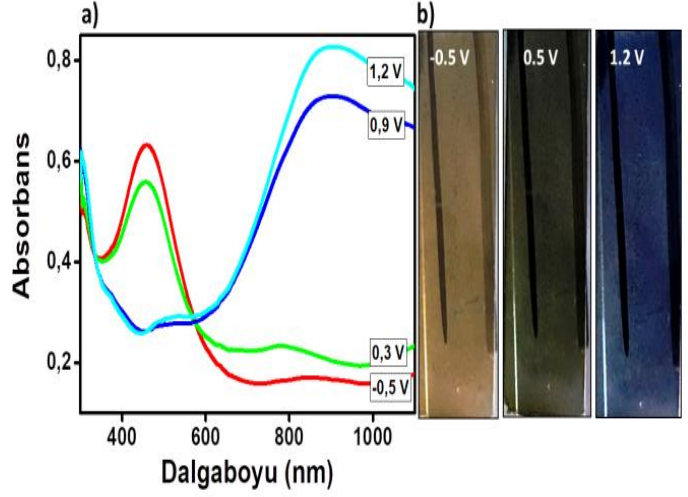
Şekil 5. PSN/rGO-ITO kompozitinin 500 mV / s tarama hızında monomersiz LiClO<sub>4</sub>/ACN ortamında 1000 döngü boyunca gösterdiği elektrokimyasal kararlılık.

### 3.4. PSN/rGO-ITO Kompozitinin Spektroelektrokimyasal Özellikleri

Elektrokimyasal polimerizasyonu -0.5 V ile 1.2 V arasında 10 döngü dönüşümlü voltametri ile LiClO<sub>4</sub>/ACN çözümü sisteminde 150 mV/s tarama hızıyla rGO-

ITO elektrodu üzerinde gerçekleştirilen PSN/rGO-ITO kompoziti monomersiz çözücü sistemine alınmıştır. Kompozitin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri arasında UV-spektrumları alınmış,  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) 458 nm olarak ölçülmüştür.  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait bant boşluğu enerjisi ( $E_g$  değeri) 1.91 eV olarak ölçülmüştür. -0.5 V'dan 1.2 V'a kadar uygulanan potansiyeller arttıkça, 455 nm'de ki  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait absorpsiyon piki azalmış 909 nm'de polaron bandları gözlenmiştir (Şekil 6a). Polimer filmi nötral halden yükseltgenmiş hale geçerken açık sarı, yeşil ve koyu mavi renklerini göstermiştir (Şekil 6b). PSN/rGO-ITO kompozit filminin 458 nm ve 909 nm'de gösterdiği geçirgenlik oranı sırasıyla %33 ve %54 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç rGO'nun hızlı elektron transferi sağlayıp (Saxena vd., 2011) (Tang Longhua, vd., 2009) PSN polimeriyle çok iyi etkileşim gösterdiğini ve bu etkileşimin polimerin indirgenmiş ve yükseltgenmiş halleri arasındaki optiksel zıtlığını artırdığını kanıtlamaktadır. Literatüre bakıldığında karbon temelli nanomalzemeler içinde özellikle şeffaf elektronik materyallerde rGO'nun görünür spektrumda daha şeffaf özellik göstermesi sebebiyle tercih sebebi olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışmada tercih edilen malzemenin spektrolektrokromik özellikleri önemli ölçüde geliştirmesinin literatür ile uyumlu olduğu kanıtlanmaktadır (Eda vd., 2008).



Şekil 6. a) PSN/rGO-ITO kompozitinin monomersiz LiClO<sub>4</sub>/ACN ortamında farklı dalgalarda a) absorpsiyon değeri b) redoks renkleri.

PSN/rGO-ITO kompozitinin elektrokimyasal özellikleri modifiye edilmemiş elektrot üzerindeki PSN polimer filmi ile karşılaştırılıp sonuçlar Tablo 1'de özetlenmiştir. Buradan rGO'nun polimer yapısına geçen elektron transfer reaksiyonunu hızlandırdığı ve polimer ile kuvvetli bir şekilde etkileştiği gözlenmektedir.

Tablo 1. PSN/rGO-ITO kompozitinin modifiye edilmemiş elektrot üzerindeki PSN polimer filmi ile karşılaştırılması.

Malzeme	Elektrokimyasal Kararlılık	$\lambda_{max}$ (nm)	% $\Delta T$	$E_g$ (eV)	Referans
PSN/rGO-ITO	%99/1000 döngü	458 909	33 (458 nm için) 54 (909 nm için)	1,91	Bu çalışma
P(TPDOB)	%99 /200 döngü	455 835	22 (455 nm için) 47 (835 nm için)	2,01	(Soganci et al., 2016)

#### 4. Sonuç ve Tartışma

rGO ile modifiye edilmiş ITO yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyonla hazırlanan PSN/rGO-ITO kompozit filminin elektrokimyasal ve spektrolektrokimyasal özellikleri başarıyla incelenmiştir. PSN/rGO-ITO kompozit filminin modifiye edilmemiş elektrot üzerindeki PSN polimer filminin

elektrokimyasal kararlılığından dönüşümlü voltametri döngü sayısı bakımından 5 kat daha fazla olduğu kanıtlanmıştır. Yine rGO polimer yüzeyiyle mükemmel etkileşerek polimerin indirgenme yükseltgenme piklerini değiştirmiş ve PSN/rGO-ITO kompozit filminin optiksel zıtlığını düşük dalgalarda %22'den %33'e yüksek

dalgaboyunda %47'den %54'e artırmıştır. Özetle PSN/rGO-ITO kompozit filmi elektrokromik ve elektronik cihaz tasarımları için sinerjik etki ile özellik geliştirebilecek alternatif bir platform oluşturmuştur.

## 5. Kaynaklar

- Abid, A.D., Anderson, D.S., Das, G.K., Van Winkle, L.S., Kennedy, I.M. 2013. Novel lanthanide-labeled metal oxide nanoparticles improve the measurement of in vivo clearance and translocation. *Particle and Fibre Toxicology*, 10, 1. doi:10.1186/1743-8977-10-1.
- Ayranci, R., Ak, M. 2016. Synthesis of a novel, fluorescent, electroactive and metal ion sensitive thienylpyrrole derivate. *New Journal Chemistry*, 40, 8053–8059. doi:10.1039/c6nj02006b.
- Ayranci, 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, 13–19. doi:10.1016/j.nanoso.2017.05.008.
- Ayranci, R., Soganci, T., Guzel, M., Demirkol, D.O., Ak, M., Timur, S. 2015. Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives. *RSC Advances*, 5, 52543–52549. doi:10.1039/C5RA07247F.
- Bobacka, J., Ivaska, A. 2003. Chemical Sensors Based on Conducting Polymers. *Materials and Applications*, 15, 173-187. doi:10.1002/9783527630592.ch9.
- Campbell, F.C. 2010. Product Performance Evaluation with CAD/CAE. *Structural Analysis*, 43-119. doi:10.1016/B978-0-12-398460-9.00002-0.
- Chen, L., McBranch, D.W., Wang, H.L., Helgeson, R., Wudl, F., Whitten, D.G. 1999. Highly sensitive biological and chemical sensors based on reversible fluorescence quenching in a conjugated polymer. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96, 12287–12292. doi:10.1073/pnas.96.22.12287.
- Choi, Y.J., Kim, E., Han, J.W., Kim, J.H., Gurunathan, S. 2016. A novel biomolecule-mediated reduction of graphene oxide: A multifunctional anti-cancer agent. *Molecules* 21. doi:10.3390/molecules21030375.
- Dejeu, J., Taouil, A.E., Rougeot, P., Lakard, S., Lallemand, F., Lakard, B. 2010. Morphological and adhesive properties of polypyrrole films synthesized by sonoelectrochemical technique. *Synthetic Metals*, 160, 2540–2545. doi:10.1016/j.synthmet.2010.10.002.
- Dong, P., Zhu, Y., Zhang, J., Peng, C., Yan, Z., Li, L., Peng, Z., Ruan, G., Xiao, W., Lin, H., Tour, J.M., Lou, J. 2014. Graphene on Metal Grids as the Transparent Conductive Material for Dye Sensitized Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 25863–25868. doi:10.1021/jp505735j.
- Eda, G., Fanchini, G., Chhowalla, M. 2008. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology* 3, 270–274. doi:10.1038/nnano.2008.83.
- Eda, G., Lin, Y.Y., Miller, S., Chen, C.W., Su, W.F., Chhowalla, M. 2008b. Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide. *Applied Physics Letters*, 92, 233-305. doi:10.1063/1.2937846.
- Geffroy, B., le Roy, P., Prat, C. 2006. Organic light-emitting diode (OLED) technology: Materials, devices and display technologies. *Polymer International* 55, 572-582. doi:10.1002/pi.1974.
- Geim, A.K., Novoselov, K.S. 2007. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6, 183–191. doi:10.1038/nmat1849.
- Guo, D.J., Li, H.L. 2005. Highly dispersed Ag nanoparticles on functional MWNT surfaces for methanol oxidation in alkaline solution. *Carbon*, 43, 1259-1264. doi:10.1016/j.carbon.2004.12.021



- Han, P., Yue, Y., Liu, Z., Xu, W., Zhang, L., Xu, H., Dong, S., Cui, G., Sum, E., Rychcik, M., Skyllas-kazacos, M., Sum, E., Skyllas-Kazacos, M., Skyllas-Kazacos, M., Rychcik, M., Robins, R.G., Fane, A.G., Green, M.A., Yue, L., Li, W.S., Sun, F.Q., Zhao, L.Z., Xing, L.D., Chen, D.Y., Wang, S.J., Xiao, M., Meng, Y.Z., Li, X.F., Zhang, H.M., Mai, Z.S., Zhang, H.Z., Vankelecom, I., Zhang, H.Z., Zhang, H.M., Li, X.F., Mai, Z.S., Zhang, J.H., Gattrell, M., Qian, J., Stewart, C., Graham, P., MacDougall, B., Gattrell, M., Park, J., MacDougall, B., Apte, J., McCarthy, S., Wu, C.W., Zhong, S., Padeste, C., Kazacos, M., Skyllas-Kazacos, M., Kaneko, H., Nozaki, K., Wada, Y., Aoki, T., Negishi, A., Kamimoto, M., Sun, B., Skyllas-Kazacos, M., Fabjan, C., Garche, J., Harrer, B., Jörissen, L., Kolbeck, C., Philippi, F., Tomazic, G., Wagner, F., Dikin, D.A., Stankovich, S., Zimney, E.J., Piner, R.D., Dommett, G.H.B., Evmenenko, G., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., Kim, F., Cote, L.J., Huang, J.X., Zhou, X.F., Liu, Z.P., Wassei, J.K., Cha, K.C., Tung, V.C., Yang, Y., Kaner, R.B., Becerril, H.A., Mao, J., Liu, Z.F., Stoltenberg, R.M., Bao, Z.N., Chen, Y.S., Xu, Y.X., Sheng, K.X., Li, C., Shi, G.Q., Dong, X.C., Su, C.Y., Zhang, W.J., Zhao, J.W., Ling, Q.D., Huang, W., Chen, P., Li, L.J., Pumera, M., Sun, Y.Q., Wu, Q., Shi, G.Q., Aboutalebi, S.H., Chidembo, A.T., Salari, M., Konstantinov, K., Wexler, D., Liuac, H.K., Doua, S.X., Han, P.X., Wang, H.B., Liu, Z.H., Chen, X., Ma, W., Yao, J.H., Zhu, Y.W., Cui, G.L., Hummers, W.S., Offeman, R.E., Xu, Y.X., Bai, H., Lu, G.W., Li, C., Shi, G.Q., Chen, H.Y., Wang, N., Di, J.C., Zhao, Y., Song, Y.L., Jiang, L., Geng, Y., Wang, S.J., Kim, J.K., Tang, Y., Gou, J.H., Byon, H.R., Lee, S.W., Chen, S., Hammond, P.T., Shao-Horn, Y., Kim, Y.K., Min, D.H., Cai, D.Y., Song, M., Xu, C.X., Liu, J.C., Bai, H.W., Wang, Y.J., Liu, Z.Y., Zhang, X.W., Sun, D.D., Shinde, D.B., Debgupta, J., Kushwaha, A., Aslam, M., Pillai, V.K., Ovejero, G., Sotelo, J.L., Romero, M.D., Rodríguez, A., Ocaña, M.A., Rodríguez, G., García, J., Shen, J.F., Li, N., Shi, M., Hu, Y.Z., Ye, M.X., Kudin, K.N., Ozbas, B., Schniepp, H.C., Prud'homme, R.K., Aksay, I.A., Car, R., Shen, J.F., Hu, Y.Z., Shi, M., Lu, X., Qin, C., Li, C., Ye, M.X., Sahoo, N.G., Cheng, H.K.F., Li, L., Chan, S.H., Judeh, Z., Zhao, J.H., Rao, C.N.R., Biswas, K., Subrahmanyama, K.S., Govindaraj, A., Seredych, M., Tamashausky, A. V., Bandosz, T.J., Mattevi, C., Eda, G., Agnoli, S., Miller, S., Mkhoyan, K.A., Celik, O., Mastrogiovanni, D., Granozzi, G., Garfunkel, E., Chhowalla, M., Xu, Y.J., Liu, X., Cui, G.L., Zhu, B., Weinberg, G., Schlögl, R., Maier, J., Su, D.S., Huang, H., Liu, X.M., Zhang, X.Y., Liu, W.L., Su, X.G., Zhang, Z.Q., Haddadi-Asl, V., Kazacos, M., Skyllas-Kazacos, M., Xue, F.Q., Wang, Y.L., Wang, W.H., Wang, X.D., Sun, B., Skyllas-Kazacos, M., Sun, B., Skyllas-Kazacos, M., Lv, R.T., Cui, T.X., Jun, M.S., Zhang, Q., Cao, A.Y., Su, D.S., Zhang, Z.J., Yoon, S.H., Miyawaki, J., Mochida, I., Kang, F.Y., Wang, W.H., Wang, X.D., Meyers, J.P., Doyle, M., Darling, R.M., Newman, J., Albery, W.J., Mount, A.R., Xiao, P., Gao, W.Y., Qiu, X.P., Zhu, W.T., Sun, J., Chen, L.Q., Yang, S.B., Feng, X.L., Zhi, L.J., Cao, Q., Maier, J., Müllen, K. 2011. Graphene oxide nanosheets/multi-walled carbon nanotubes hybrid as an excellent electrocatalytic material towards VO<sub>2</sub><sup>+</sup>/VO<sup>2+</sup> redox couples for vanadium redox flow batteries. *Energy & Environmental Science* 4, 4710. doi:10.1039/c1ee01776d.
- Irvin, D.J., Reynolds, J.R. 1998. Tuning the band gap of easily oxidized bis(2-thienyl)- and bis(2-(3,4-ethylenedioxythiophene))-phenylene polymers. *Polymers for Advanced Technologies*. 9, 260–265.
- Jagur-Grodzinski, J. 2002. Electronically conductive polymers. *Polymers for Advanced Technologies* 13, 615–625. doi:10.1002/pat.285.
- Kim, H., Kobayashi, S., AbdurRahim, M.A., Zhang, M.J., Khusainova, A., Hillmyer,

- M.A., Abdala, A.A., Macosko, C.W. 2011. Graphene/polyethylene nanocomposites: effect of polyethylene functionalization and blending methods. *Polymer*, 52, 1837–1846.
- Mondal, S., Chakraborty, P., Bairi, P., Chatterjee, D.P., Nandi, A.K. 2015. Light induced E–Z isomerization in a multi-responsive organogel: elucidation from <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Chemical Communications*. 51, 10680–10683. doi:10.1039/C5CC03609G.
- Park, S., Ruoff, R.S. 2009. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*. 4, 217–224. doi:10.1038/nnano.2009.58.
- Saxena, A.P., Deepa, M., Joshi, A.G., Bhandari, S., Srivastava, A.K. 2011. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) - Ionic Liquid Functionalized Graphene / Reduced Graphene Oxide Nanostructures : Improved Conduction and Electrochromism. *Applied Materials and Interfaces*. 3(4), 1115–1126. doi: 10.1021/am101255a.
- Shin, H.J., Kim, K.K., Benayad, A., Yoon, S.M., Park, H.K., Jung, I.S., Jin, M.H., Jeong, H.K., Kim, J.M., Choi, J.Y., Lee, Y.H. 2009. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials* 19, 1987–1992. doi:10.1002/adfm.200900167.
- Soganci, T., Soyleyici, H.C., 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. doi:10.1039/C6CP02214F.
- Tang, L., Wang, Y., Li, Y., Feng, H., Lu, J., Li, J. 2009. Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. *Advanced Functional Materials*. 19, 2782–2789. doi:10.1002/adfm.200900377.
- Wang, J. 2011. “Graphene in Electroanalysis.” *Electroanalysis* 23, 801. doi:10.1002/elan.201190006.
- Wu, J., Becerril, H.A., Bao, Z., Liu, Z., Chen, Y., Peumans, P. 2008. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. *Applied Physics Letters*. 92. doi:10.1063/1.2924771.
- Zhang, H., Feng, P.X. 2010. Fabrication and characterization of few-layer graphene. *Carbon* 48, 359–364. doi:10.1016/j.carbon.2009.09.037.