

Gelişmiş Optik ve Elektriksel Özellikler İçin Pratik ve Rasyonel Bir Strateji: İndirgenmiş Grafen Oksit/ Polikarbazol Bazlı Hibrit Nanokompozit

Merve GÜZEL^{1*}

¹ Bahçe Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye

*1 merveguzel@pau.edu.tr

(Geliş/Received: 13/05/2024;

Kabul/Accepted: 24/09/2024)

Öz: Bilim ve teknolojiye hızlı ilerlemeler, nanokompozitlere olan ilgiyi her geçen gün arttırmaktadır. Son yıllarda özellikle karbon temelli nano yapılar ile iletken polimerin (CP) kombinasyonu ile oluşturulan nanokompozitler malzemeler oldukça dikkat çekmektedir. Her iki malzemenin avantajlarının tek bir çatı altında toplanması, nanokompozitlere çok yönlü işlevsellik kazandırmaktadır. Mevcut çalışma, CP ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) arasındaki mükemmel birlikteliğe dayalı yeni bir nanokompozit malzemesinin eldesini içermektedir. Bu kapsamda, ilk olarak, rGO ile modifiye edilen indiyum kalay oksit (İTO) elektrodun üzerinde karbazol bazlı monomerin (PFA-Cz kodlu) elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle kaplanmasıyla yeni bir rGO/CP hibrit nanokompozit polimer film elde edilmiştir. Bu nanokompozit filmin optik ve elektriksel özellikleri, homopolimer ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Nanokompozit film, homopolimerin redoks özellikleri ile rGO'nun iyi elektronik iletkenliğinin birleşimine dayanan ilginç sinerjik özellikler sergilemiştir. Bu kombinasyon, gelişmiş elektriksel ve optik özelliklere sahip nanokompozit malzemeler eldesi için pratik ve rasyonel bir strateji olarak değerlendirilebilir.

Anahtar kelimeler: İndirgenmiş grafen oksit, karbazol-bazlı monomer, nanokompozit, optik ve elektriksel özellikler.

A Practical and Rational Strategy for Improved Optical and Electrical Properties: Reduced Graphene Oxide/Polycarbazole Based Hybrid Nanocomposite

Abstract: Rapid advances in science and technology increase the interest in nanocomposites day by day. In recent years, nanocomposite materials formed by the combination of carbon-based nanostructures and conductive polymer (CP) have attracted considerable attention. The combination of the advantages of both materials under one roof provides versatile functionality to nanocomposites. The present study includes the preparation of a new nanocomposite material based on the excellent association between CP and reduced graphene oxide (rGO). In this context, firstly, a new rGO/CP hybrid nanocomposite polymer film was obtained by coating carbazole-based monomer (coded PFA-Cz) on the indium tin oxide (ITO) electrode modified with rGO by electrochemical polymerization method. The optical and electrical properties of this nanocomposite film were investigated comparatively with the homopolymer. The nanocomposite film exhibited interesting synergistic properties based on the combination of the redox properties of the homopolymer with the good electronic conductivity of rGO. This combination can be considered as a practical and rational strategy for obtaining nanocomposite materials with improved electrical and optical properties.

Key words: Reduced graphene oxide, carbazole-based monomer, nanocomposite, optical and electrical properties.

1. Giriş

İletken polimerler (CP'ler), ayarlanabilir elektronik ve optik özellikleri, mekanik esneklikleri, çözünebilirlikleri, kolay sentezleri ve düşük maliyetleri gibi benzersiz özellikleri nedeniyle enerji, kataliz, sensör ve diğer pek çok alanda geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir [1-3]. En çok çalışılan organik iletken malzemelerin başında polikarbazol gelmektedir [4-5]. Diğer konjuge polimerler ile karşılaştırıldığında, karbazol bazlı polimerler (PCz) yüksek elektron hareketlilikleri, uzun vadeli redoks kararlılıkları ve UV spektral bölgede güçlü absorpsiyonlarıyla gelişmiş elektro ve foto-aktif özellikler göstermektedirler [6-8]. Polikarbazol ve türevlerinin bu eşsiz karakteristikleri, onları güneş pilleri [9], sensörler [10], süper kapasitörler [11], elektrokromik cihazlar [12], ve organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) [13] gibi alanlarda kullanım potansiyeli sağlamaktadır. Bununla birlikte, PCz'nin zayıf elektriksel iletkenlik, düşük optik kontrast ve zayıf çözünürlük gibi bazı dezavantajlarını da bulunmaktadır ve bu da gelecekteki uygulamalarını oldukça kısıtlamaktadır [5]. PCz'nin bu sınırlamalarının üstesinden gelmek ve kullanım potansiyelini geliştirmek için yoğun çalışmalar yürütülmektedir.

* Sorumlu yazar: merveguzel@pau.edu.tr. Yazarın ORCID Numarası: ¹ 0000-0002-0603-3933

Bilimdeki önemli ilerlemelere rağmen, araştırmacılar hala organik iletken malzemelerin kapsamını geliştirmeye ve genişletmeye çalışmaktadırlar. Bu kapsamda polimer omurgasının elektronik yapısını değiştirmek için farklı stratejiler geliştirilmiştir. Kullanılan çeşitli stratejiler arasında en etkili olanı ise, iletken polimerler ile karbon bazlı nanomalzemelerin bir araya getirilmesiyle elde edilen nanokompozitlerdir [14-16]. Bu tür hibrit malzemelerin temelini, kombinasyon ve sinerji olarak tanımlanan iki ana kavram oluşturmaktadır. Aynı zamanda her iki malzemenin avantajlarını birleştiren bu yaklaşım, nanokompozitlere çok yönlü işlevsellik kazandırmaktadır [17-19]. Karbon temelli nanomalzemelerin en umut verici malzemeleri arasında “İndirgenmiş Grafen oksit (rGO)” yer almaktadır. rGO’lar sahip oldukları benzersiz optik, mekanik ve elektriksel özellikler nedeniyle malzeme biliminin en popülerleri arasında yer almaktadır [20-22]. Literatürde rGO ile iletken polimer arasındaki sinerjik etkinin, kompozit malzemelere benzersiz özellikler kazandırdıkları rapor edilmiştir [23-26]. Bu türden bir etki, polimer zincirlerinin konjuge yapısı ile rGO nano tabakaları arasında $\pi-\pi^*$ istiflemesine ve güçlü arayüzey etkileşimlerine yol açmaktadır. Ancak kontrol edilebilir ve istenilen özelliklere sahip nanokompozitlerine olan ilgi hala devam etmektedir. Bu açıdan bakıldığında, yüksek performanslı rGO/CP hibrit nanokompozit filmler üretmek için pratik, kolay ve akılcı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Literatürde rGO/polikarbazol ve diğer katkı maddelerinin bir araya getirilmesiyle hazırlanan hibrit malzemelere ait çalışmalar mevcuttur [27-29]. Ancak, sadece rGO/polikarbazol hibrit nanokompozit içeren çalışma yok denecek kadar azdır. Bu sebeple, mevcut çalışma gelişmiş optik ve elektriksel nanokompozit malzemeler elde etmek için pratik ve rasyonel bir strateji olarak değerlendirilmektedir.

Bu çalışmada gelişmiş optik ve elektriksel özelliklere sahip yeni bir rGO/CP nanokompozit elde edilmiştir. Bu kapsamda, ilk olarak, azometin bağı ile işlevselleştirilmiş N-ikame edilmiş karbazol bazlı monomer sentezlenmiştir ve başarılı bir şekilde karakterize edilmiştir. İTO cam üzerinde belirlenen optimum miktarda indirgenmiş grafen oksit immobilize edilmiştir. PFA-Cz monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu rGO ile modifiye edilen İTO elektrot üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen rGO/pPFA-Cz nanokompozit ile homopolimerim optik ve elektrokimyasal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Homopolimer ve nanokompozit filmlerin yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak aydınlatılmıştır. rGO ve iletken polimer arasındaki sinerjistik etkileşimler, homopolimere kıyasla nanokompozit filmin daha yüksek optik kontrast, daha hızlı tepki süresi, daha geniş yük kapasitesi ve daha uzun vadeli kararlılık gibi üstün performanslar sergilemesine yol açmıştır. Elde edilen bu nanokompozit film, akıllı camlar gibi ileri teknoloji uygulamaları için uygun bir aday olabilir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

N-(4-Formil fenil) karbazol, anilin, asetonitril (ACN), diklorometan (DCM), dimetil formamid (DMF), dötero dimetil sülfoksit (DMSO- d_6), lityum perklorat (LiClO_4), 2,3,4,5,6-pentafluoroanilin, moleküler sieve, glasiyel asetik asit ve metanol Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir ve kimyasallar herhangi bir işleme tabi tutulmadan temin edildiği gibi kullanılmıştır. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) Nanografi Nano Teknoloji firmasından (Ankara, Türkiye) temin edilmiştir.

PFA-Cz monomerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu çözücü olarak DMSO- d_6 kullanılarak JEOL ECZ500R marka NMR cihazında kaydedilmiştir. Kimyasal kaymalar dahili standart olarak tetrametilsilana (TMS) göre ppm cinsinden rapor edilmiştir. Monomerin erime noktası Stuart SMP10 model erime noktası cihazı ile belirlenmiştir. İTO elektrotlar üzerinde sentezlenen polimerlerin yüzey morfolojilerini incelemek için Zeiss Supra 40VP alan emisyon taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Polimer filmlerin optik özellikleri Agilent 8453 model UV-Vis spektrofotometre ile İviumstat Potansiyostat-Galvanostat cihazı eş zamanlı olarak kullanılarak analiz edilmiştir.

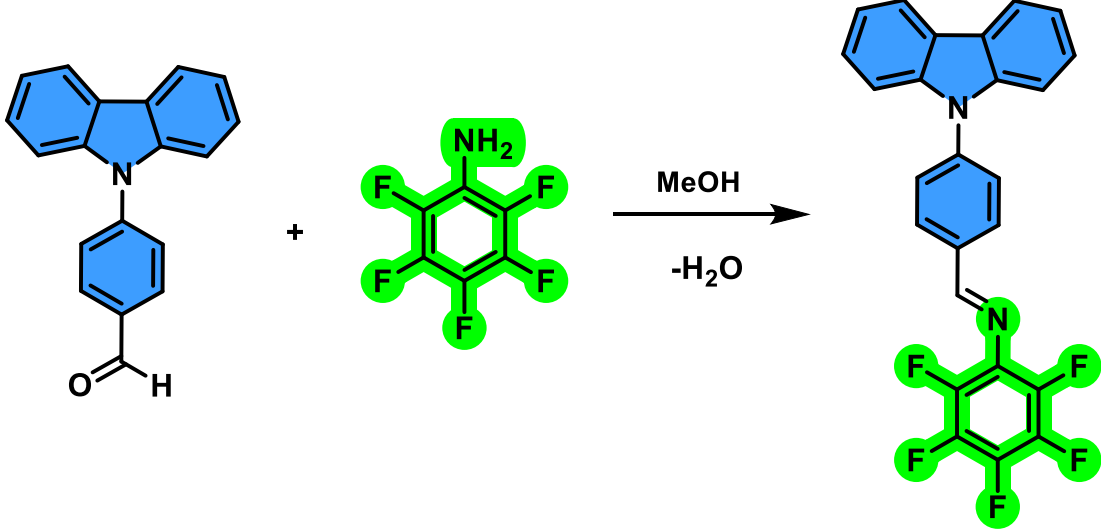
2.2. Monomer sentezi

(E)-1-(4-(9H-karbazol-9-il)fenil)-N-(perflorofenil)metanimin (kısaca PFA-Cz) monomeri literatüre göre sentezlenmiştir [30].

0,271 g (1 mmol) N-(4-formilfenil) karbazol 20 mL metanol içerisinde ve reaksiyon sıcaklığı $65\text{ }^\circ\text{C}$ olarak şekilde karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra karışıma 3 damla glasiyel asetik asit eklenmiştir. 1 mmol (0,183 g) 2,3,4,5,6-pentafluoroanilin 5 mL metanol çözülerek reaksiyon karışımına damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon sırasında açığa çıkan suyu tutmak için karışıma 0,1 g moleküler elek eklenmiştir. Reaksiyon karışımı 48 saat geri soğutucu altında reflaks edilmiştir. Bu sürenin sonunda çözelti süzümüştür. Elde edilen katı ürün metil alkol içerisinde kristallendirilmiştir. Sarı renkteki ürünün verimi %72 ve erime noktası ise $172-175\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, DMSO-*d*₆) δ: 10,14 (s; H^a, -CH), 8,27 (d; 2H^c), 8,20 (d; 2H^b), 7,93 (d; H^e), 7,52 (d; H^c), 7,47 (t; 3H^f), 7,35 (t; 3H^d).

PFA-Cz monomerinin sentez yolu Şema 1’de verilmiştir.



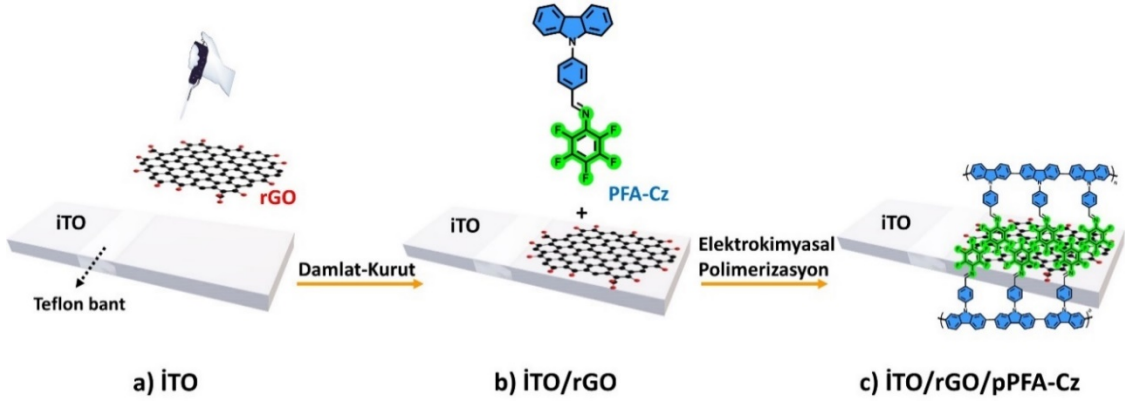
Şema 1. (E)-1-(4-(9H-karbazol-9-il) fenil)-N-(perflorofenil)metanimin (PFA-Cz)’nin sentez şeması.

2.3. İTO elektrotun RGO ile modifikasyonu

RGO’nun İTO yüzeyine modifikasyonu için damlat-kurut (drop-dry deposition,DDD) yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla ilk olarak rGO dispersiyonu literatürde belirtilen prosedüre göre hazırlanmıştır [31]. Homojen bir indirgenmiş grafen oksit süspansiyonu oluşturmak için, 0,2 mg rGO 10 ml DMF çözücüsü içinde 1 saat boyunca ultrasonik banyoda sonikasyona tabi tutulmuştur. Modifikasyon işleminden önce İTO çalışma elektrotları literatürde verilen yöntemle göre temizlenmiştir [32]. İTO elektrotların yüzeyi 1,2 cm² (0,6 cm × 2 cm) alan olacak şekilde teflon izole bant ile sarılarak hazırlanmıştır. Disperse edilmiş rGO çözeltisi farklı miktarlarda (5 µl, 10 µl, 25 µl, 50 µl ve 100 µl) İTO çalışma elektrotlarına ayrı ayrı damlatılmış ve karanlıkta oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra modifiye elektrotlar etüvde 80 °C’de 3 saat boyunca kurutulmuştur. İTO modifiye elektrodun en homojen ve şeffaf olduğu optimum rGO miktarı 25 µl olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu rGO miktarı literatürdeki çalışmalarla da uyumluluk göstermiştir. Elde edilen sonuçlara dayanarak 25 µl rGO miktarında hazırlanan modifiye elektrot için aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

2.4. İTO/rGO/pPFA-Cz elektrodun hazırlanması

Elektrokimyasal çalışmalar, sırasıyla referans elektrot (Ag tel), karşı elektrot (Pt tel) ve çalışma elektrottan (İTO, 8–12 Ω/sq, 7 × 50 × 0,7 mm) oluşan üç elektrotlu konfigürasyona sahip bir kuvars küvet içinde gerçekleştirilmiştir. PFA-Cz monomerinin elektropolimerizasyonu, 0,001 M monomer ve 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak rGO ile modifiye edilen İTO elektrot üzerinde gerçekleştirilmiştir. CV ölçümü için optimum şartların 0,3-1,5 V potansiyel pencere, 6 döngü ve 100 mV s⁻¹ tarama hızı olduğu belirlenmiştir. rGO/pPFA-Cz’nin İTO elektrot üzerindeki hazırlanışının şematik olarak gösterimi Şekil 1’de sunulmuştur. Elde edilen rGO/pPFA-Cz elektrodunun optoelektronik davranışları 0,1 M LiClO₄/ACN çözelti ortamında homopolimer ile karşılaştırarak incelenmiştir.



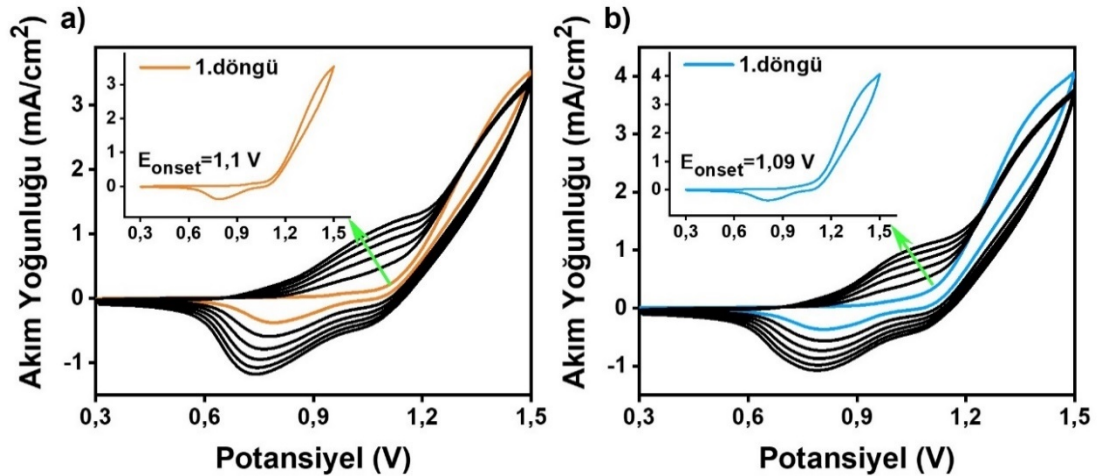
Şekil 1. a) İTO, b) İTO/rGO ve c) İTO/rGO/pPFA-Cz elektrotlarının hazırlanışı

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Elektrokimyasal sentez

Dönüşümlü voltametri (CV), monomerlerin ve onlardan elde edilen polimerlerin redoks davranışlarını incelemek için kullanılan en önemli tekniklerin başında gelmektedir [33].

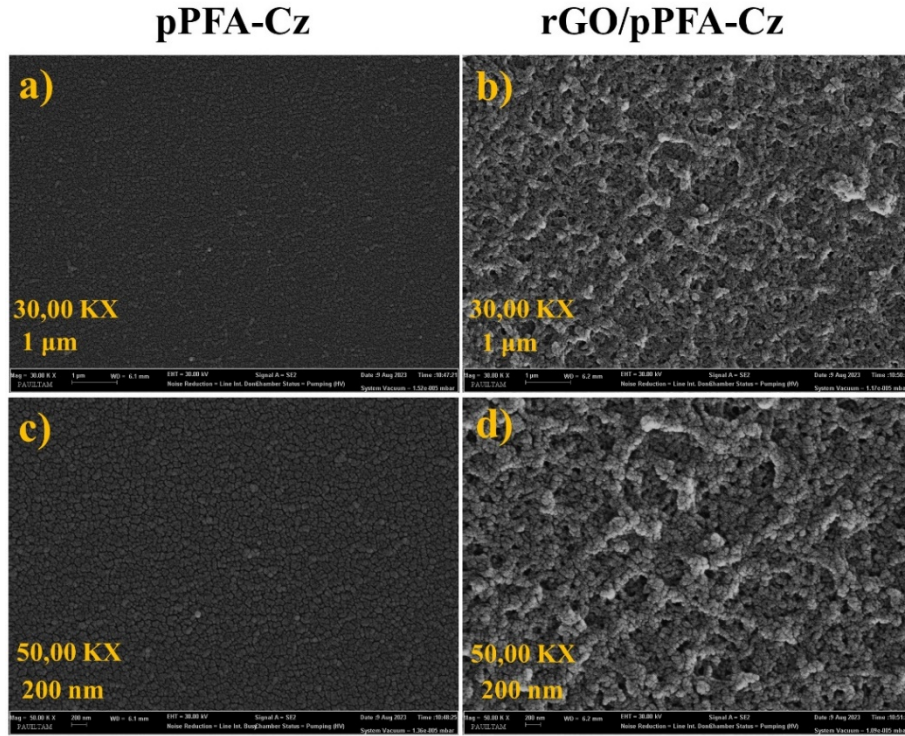
PFA-Cz kodlu monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu, 0,1 M LiClO₄/ACN sistemi içinde ve CV tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 0,3 V ile 1,5 V potansiyel pencerede, 100 mV/s tarama hızıyla 6 döngü alınarak hem İTO hem de rGO ile modifiye edilen İTO elektrot üzerinde oluşturulan polimerlerin CV grafikleri Şekil 2’de gösterilmiştir. İlk anodik döngüden, monomerin başlangıç oksidasyon potansiyeli (E_{onset}) sırasıyla 1,1 V ve 1,09 V olarak ölçülmüştür. Değerlerden de anlaşıldığı üzere, rGO ile modifiye edilen elektrodun başlangıç oksidasyon potansiyel değerinin, modifiyesiz olana göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. rGO ve PFA-Cz arasındaki güçlü sinerjik etki, π - π^* etkileşimini artırarak elektron transferinin kolaylaşmasına neden olmuştur [34]. Bu durum elektropolimerizasyonun daha etkili hale gelmesine sağlamıştır. Her iki CV diyagramında, döngü sayısının artmasıyla birlikte akım yoğunluklarında bir artış meydana gelmiştir. Maksimum anodik akım yoğunluğu sırasıyla polimer film için 3,33 mA cm⁻² ve nanokompozit için 4,04 mA cm⁻²’dir. Polimer filme kıyasla, nanokompozit filmde akım yoğunluğunda gözlenen artışın daha fazla olması (%21,32), İTO elektrot yüzeyinde daha fazla polimer biriktiğini göstermektedir.



Şekil 2. PFA-Cz monomerinin a) İTO ve b) İTO/rGO modifiye elektrotları üzerindeki dönüşümlü voltametri grafikleri. Tarama hızı: 100 mV s⁻¹. (İç grafik: PFA-Cz ve rGO/PFA-Cz için ilk döngü grafikleri)

3.2. Morfolojik karakterizasyon

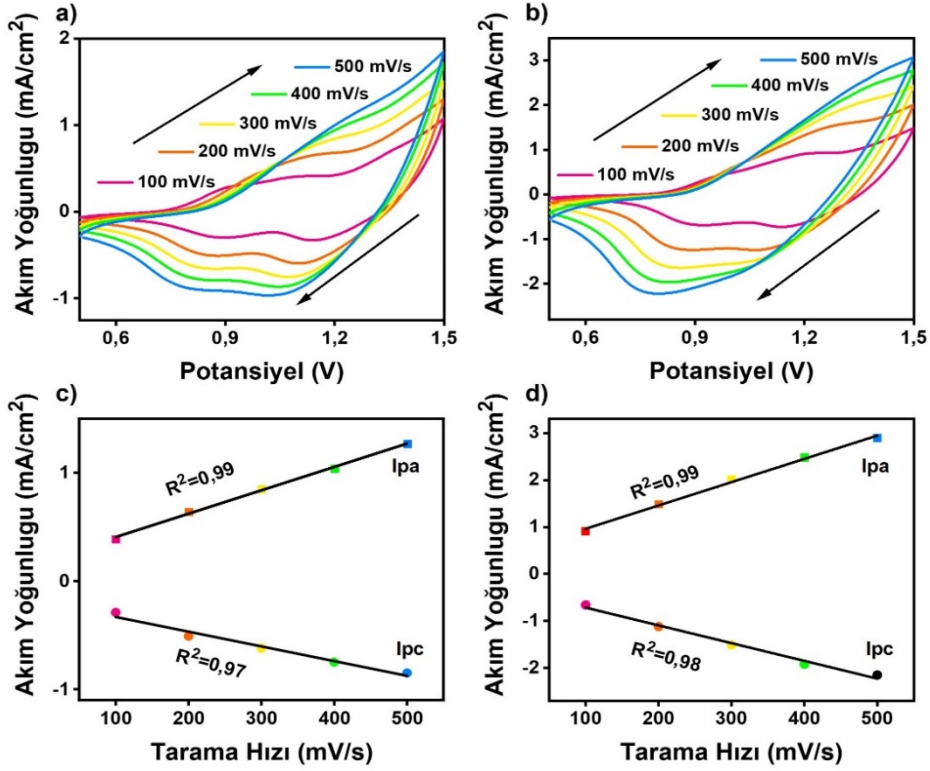
Hazırlanan polimer ve nanokompozit filmlerin yüzey morfolojileri SEM ile karakterize edilmiştir. İTO elektrotlar üzerinde hazırlanan pPFA-Cz ve rGO/pPFA-Cz filmlerinin 30,00 ve 50,00 kat büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 3'te sunulmuştur. Her iki büyütmede de polimer ve kompozit filmlerin birbirinden farklı yüzey morfolojileri sergilediği görülmüştür. pPFA-Cz polimer filmi, granül kümelerin homojen olarak dağıldığı bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 3a-c, sol sütun). Polimere kıyasla, nanokompozit filmin oldukça farklı olan yüzey görüntüsü, polimer içerisinde istiflenmiş rGO'ların varlığına işaret etmektedir rGO ile modifiye edilen kompozit filmin, ağ benzeri topografya ile gözenekli bir morfolojiye sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 3b-d, sağ sütun). Bu morfoloji, doping/dedoping durumlarında iyon giriş/çıkışının daha kolay olmasını sağlamaktadır. Aynı zamanda rGO ve pPFA-Cz arasındaki sinerjistik arayüzey etkileşimler, elektron transferini kolaylaştırarak kompozit filmin daha yüksek yük kapasitesi ve daha hızlı tepki süresine sahip olmasına katkı sağlamıştır. SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere, her iki filmde İTO elektrot üzerinde başarılı bir şekilde elde edilmiştir.



Şekil 3. pPFA-Cz a) 30,00 KX ve c) 50,00 KX ile rGO/pPFA-Cz'nin b) 30,00 KX ve d) 50,00 KX SEM görüntüleri.

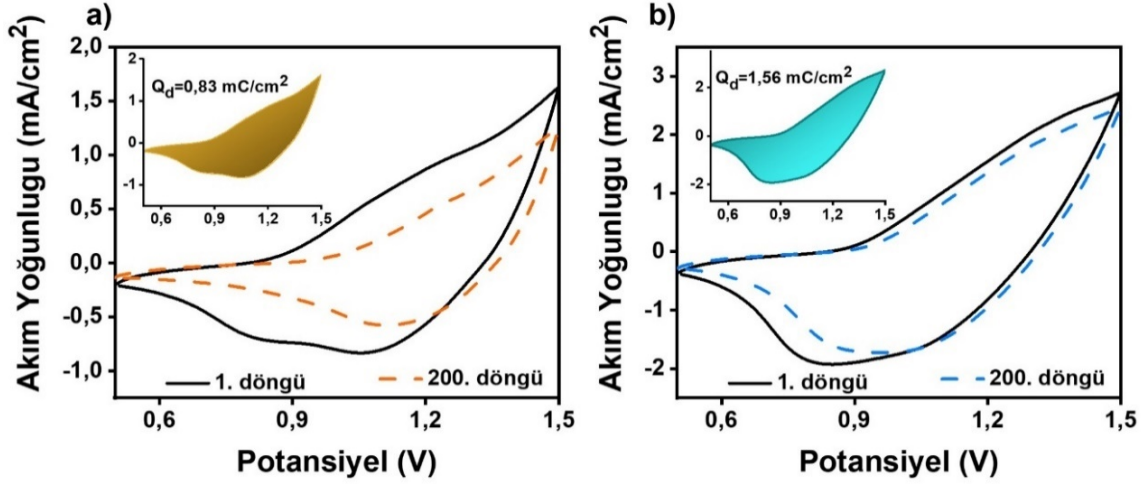
3.3. pPFA-Cz ve rGO/pPFA-Cz'nin elektrokimyasal karakterizasyonu

Farklı tarama hızlarının polimer filmlerin redoks davranışları üzerindeki etkisini incelemek için dönüşümlü voltametri çalışması yapılmıştır. Bu kapsamda 0,1 M LiClO₄/ACN elektrolit çözeltisinde 100'den 500 mV/s 'ye kadar değişen tarama hızlarında ve 0,5-1,5 V potansiyel çalışma aralığında polimer filmlerin dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4a ve 4b). CV grafikleri incelendiğinde, tarama hızı arttıkça akım yoğunlukları da artmıştır. Bununla birlikte nanokompozitin akım yoğunluğundaki artışın (%65), homopolimere göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda, anodik ve katodik pik akımı (I_{pa} ve I_{pc}) değerleri tarama hızına karşı grafiğe geçirilmiştir ve sonuçlar Şekil 4c ve 4d'de sunulmuştur. Bu grafiklerden elde edilen I_{pa}/I_{pc} korelasyon katsayısı değerleri (R²) sırasıyla pPFA-Cz için 0,99/0,97 ve rGO/pPFA-Cz için ise 0,99/0,98 olarak hesaplanmıştır. Bu verilerden de anlaşılacağı üzere, pik akımı ile tarama hızı arasında iyi bir doğrusal ilişki bulunmaktadır. Bu durum her iki filmin de elektroaktif olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak redoks işleminin difüzyon kontrollü olmadığı ve her iki polimer filmin de İTO elektrot yüzeyine iyi yapıştığı tespit edilmiştir.



Şekil 4. a) pPFA-Cz ve b) rGO/pPFA-Cz'nin farklı tarama hızlarında alınan CV grafikleri. c) pPFA-Cz ve d) rGO/pPFA-Cz'nin pik akım yoğunlukları ile tarama hızları arasındaki doğrusal ilişki grafikleri

Polimer filmlerin redoks stabilitesi, elektrokromik cihazların performansını değerlendirmek için gerekli olan parametrelerin başında gelmektedir. İTO elektrotlar üzerinde elde edilen polimer ve kompozit filmlerin uzun-vadeli kararlılıklarını analiz etmek için CV tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla 0,5 V ile 1,5 V potansiyeller arasında ve 400 mV/s tarama hızında sürekli döngü ölçümleri alınmıştır. Polimer filmlerin monomer içermeyen elektrolit çözeltisinde 300 döngü boyunca ayrı ayrı kaydedilen CV grafikleri Şekil 5'te verilmiştir. Polimer film, 200 döngüden sonra elektroaktivitesinin yaklaşık %58'ini koruyabilirken, nanokompozit film %89'unu koruyabilmiştir. Sürekli çevrim boyunca kompozit film mükemmel bir elektrokimyasal kararlılık göstermiştir. Bunun yanında CV grafiklerinin altında kalan alanının (1. Döngü) integrali alınarak polimer ve kompozit filmlerin yük yoğunlukları (Q_d) ölçülmüştür. pPFA-Cz polimer film için $Q_d=0,83 \text{ mC cm}^{-2}$ ve rGO/pPFA-Cz için ise $Q_d=1,56 \text{ mC cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Nanokompozit elektrotun kapasitesi, homopolimer elektrotununkinden yaklaşık iki kat daha fazladır; ki bu durum rGO'nun elektrot kapasitesini arttırdığına işaret etmektedir. Elde edilen bilgiler ışığında rGO ile pPFA-Cz arasındaki güçlü elektrostatik etkileşimin, nanokompozit filmin daha uzun vadeli kararlılık ve de daha yüksek kapasitans göstermesine yol açtığını söylenebilir.

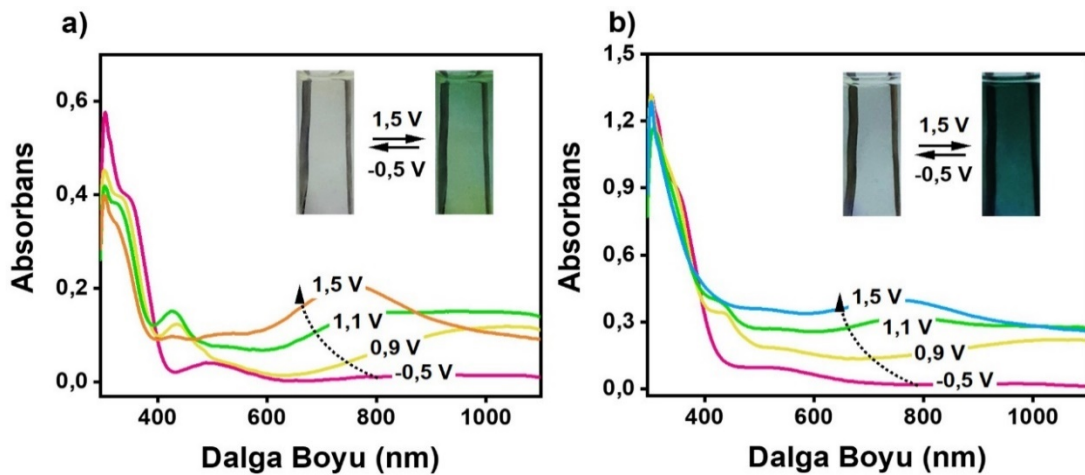


Şekil 5. a) pPFA-Cz ve b) rGO/pPFA-Cz'nin 200. döngü boyunca kaydedilen elektrokimyasal kararlılık grafikleri (İç grafik: pPFA-Cz ve rGO/pPFA-Cz için yük yoğunluğu grafikleri)

3.4. Spektroelektrokimyasal Özellikler

Spektroelektrokimya, doping işlemi sırasında iletken polimerlerin elektronik yapısında ve optik özelliklerinde meydana gelen değişimlerini inceleyen önemli bir analitik tekniktir.

İTO elektrotlar üzerinde ayrı ayrı hazırlanan polimer ve kompozit filmlerinin 0,1 M LiClO₄/ACN destek elektrolit-çözücü sistemi içinde farklı potansiyeller altında kaydedilen UV-Vis spektrumları Şekil 6'da sunulmuştur. pPFA-Cz polimer filmi, nötr formda (-0,5 V), π - π^* geçişine atfedilen maksimum absorpsiyon piki (λ_{max}) 303 nm'de ortaya çıkmıştır (Şekil 6a). $E_g = 1241/\lambda_{baş}$ denklemi (1) kullanılarak, bu geçişe ait band boşluğu enerjisi (E_g) 3,09 eV olarak hesaplanmıştır. Potansiyel değerlerinin kademeli olarak artırılması ile bu geçişin yoğunluğu azalmış ve spektrumda 425 nm'de polaron ve 760 nm'de bipolaron olarak adlandırılan yeni yük taşıyıcıları ortaya çıkmıştır. Şekil 6b'de verilen rGO/pPFA-Cz'nin kompozit filminin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, -0,5 V'ta π - π^* geçişinden kaynaklanan maksimum absorpsiyon pikinin 300 nm ve E_g değerinin ise 2,92 eV olduğu ölçülmüştür. Kompozit filme daha yüksek potansiyeller uygulandığında, sırasıyla 440 nm'de polaron ve 760 nm'de bipolaron bandlar oluşmuştur.



Şekil 6. a) pPFA-Cz ve b) rGO/pPFA-Cz'nin -0,5 V'tan 1,5 V'a kadar değişen potansiyeller altında kaydedilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları

pPFA-Cz polimer ve rGO/pPFA-Cz kompozit filmlerin farklı redoks durumlarındaki renkleri Şekil 6’da iç resim olarak verilmiştir. pPFA-Cz polimer filmi nötr durumda yükseltgenmiş durumda şeffaf/açık yeşil renkteyken, rGO/pPFA-Cz kompozit film ise şeffaf/koyu yeşil renk özellik göstermiştir.

Ayrıca, polimer ve kompozit filmlerin en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyeleri aşağıda yer alan “Denklem (2)” ve “Denklem (3)” kullanılarak hesaplanmıştır.

$$E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{onset}} + 4,4) \quad (2)$$

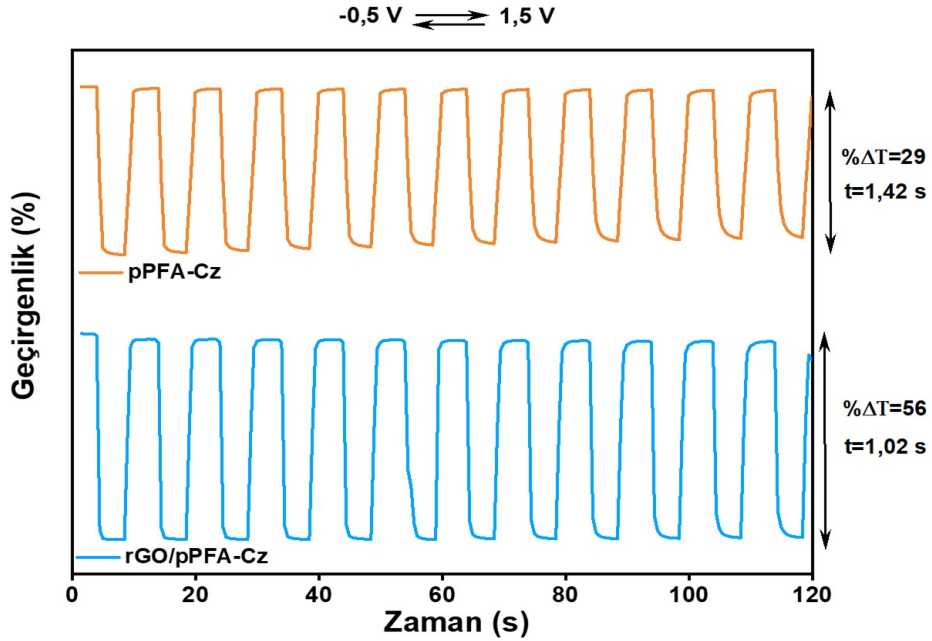
$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g \quad (3)$$

HOMO/LUMO değerleri sırasıyla pPFA-Cz için $-5,27 \text{ eV}/-2,18 \text{ eV}$ ve rGO/pPFA-Cz için ise $5,28 \text{ eV}/-2,36 \text{ eV}$ olarak ölçülmüştür.

3.5. Kinetik Çalışma

Elektrokromik malzemelerin veya cihazların performansını değerlendirmek için kullanılan diğer önemli parametreler ise optik kontrast ($\% \Delta T$) ve tepki süresi (t)’dir. Kinetik çalışmalar bu özellikleri belirlemenin en kolay ve etkili yoludur. İletken polimer filmin bu yeteneklerini belirlemek için, optik spektroskopisi ile birleştirilmiş bir kare dalga voltametri yöntemi kullanılmaktadır.

İTO çalışma elektrot üzerinde ayrı ayrı elde edilen polimer ve nanokompozit filmlere $0,1 \text{ M LiClO}_4/\text{ACN}$ destek elektrolit-çözücü sistemi içinde, 760 nm dalga boyunda (iki redoks durumları arasında maksimum absorpsiyon farkının gözlemlendiği dalga boyu) $5'$ er saniye aralıklarla $-0,5 \text{ V}$ ve $1,5 \text{ V}$ potansiyeller uygulanmıştır. Şekil 7’de verilen optik geçirgenlik-zaman grafiklerinden, optik kontrast değerleri sırasıyla pPFA-Cz için $\%29$ ve rGO/pPFA-Cz için ise $\%56$ olarak hesaplanmıştır. Benzer koşullarda, iki potansiyel arasında polimer filmin renk değişimi için gereken süre olarak tanımlanan tepki süresi ise sırasıyla pPFA-Cz ve rGO/pPFA-Cz için $1,42 \text{ s}$ ve $1,02 \text{ s}$ olarak ölçülmüştür. Kompozit filmin, polimer filme kıyasla daha yüksek optik kontrast ve daha hızlı tepki süresine sahip olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda kompozitin gözenekli morfolojisi, redoks işlemi sırasında iyonların polimer filme taşınmasını kolaylaştırarak tepki süresinin hızlı olmasına katkı sağlamıştır. Ayrıca, 120 saniye boyunca rGO/pPFA-Cz hibrit film kararlılığını korurken, pPFA-Cz’nin kararlılığında azalmalar olduğu gözlemlenmiştir. Bu veriler ışığında, rGO/pPFA-Cz’nin daha yüksek elektrokromik kararlılığa sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 7. a) pPFA-Cz ve b) rGO/pPFA-Cz için optik geçirgenliğin zamana karşı değişim grafikleri

Elektrokromik malzemelerin temel parametrelerinden biri olan renklendirme verimliliği (CE), enerji tedarik süreçleriyle ilişkilidir. Polimer filmlerin CE'si aşağıdaki “Denklem (4)” ve “Denklem (5)” kullanılarak hesaplanabilir:

$$\Delta OD = \log (T_b/T_c) \quad (4)$$

$$CE (\lambda) = \Delta OD/Q \quad (5)$$

pPFA-Cz (188 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$) ile karşılaştırıldığında, rGO/pPFA-Cz filmi 760 nm'de daha yüksek bir renklendirme verimliliğine (247 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$) sahip olduğu hesaplanmıştır. Her iki polimer film için ölçülen tüm optoelektronik parametreler Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1. pPFA-Cz ve rGO/pPFA-Cz'nin elektrokimyasal ve optik özelliklerinin özeti.

Polimer	$E_{\text{onset(pol)}}$ (V)	λ_{max} (nm)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	ΔT %	t (s)	ΔOD	CE ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)
pPFA-Cz	0,87	303	-5,27	-2,18	3,09	29	1,42	0,16	188
rGO/pPFA-Cz	0,88	300	-5,28	-2,36	2,92	56	1,02	0,39	247

Literatürde rGO/CP hibrit nanokompozit malzemelerine ait elektrokimyasal ve optik özelliklerini içeren çalışmalar Tablo 2'de verilmiştir. Diğer nanokompozitlerle karşılaştırıldığında, rGO/pPFA-Cz iyi bir optik kontrasta, hızlı geçiş süresine ve yüksek bir renklendirme verimliliğine sahip olduğu söylenebilir.

Tablo 2. Literatürdeki rGO/CP hibrit nanokompozitlerin optoelektronik özellikleri ile ilgili parametrelerin karşılaştırılması.

Polimer	λ_{max} (nm)	CV karalılık %	E_g (eV)	ΔT %	t (s)	ΔOD	CE ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)	Ref.
PEDOT-RGO	632,8	95,36 (200 döngü)	1,40	27	3,00	0,57	66,04	[15]
PSN/rGO-ITO	458 909	99 (1000 döngü)	1,91	33 54	-	-	-	[31]
rGO/pPMA	386	99 (1000 döngü)	1,86	42	1,50	-	-	[34]
rGO/pPFA-Cz	300	89 (200 döngü)	1,02	56	1,02	0,30	247	[Bu çalışma]

4. Sonuç

Bu çalışma, rGO ve iletken polimerin pratik ve akılcı bir kombinasyonu ile oluşturulan yeni bir nanokompozit malzeme eldesi ve optik ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesini içermektedir. İlk olarak PFA-Cz monomer sentezlenmiştir ve karakterizasyonu başarılı bir şekilde yapılmıştır. İTO elektrodun modifikasyonu ile olarak rGO damlat-kurut tekniği uygulanarak gerçekleştirilmiştir. rGO ile modifiye edilen İTO elektrot üzerinde PFA-Cz monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. rGO'nun konjuge polimer zincirlerine katılması, nanokompozitin morfolojisini önemli ölçüde değiştirmiştir. Nanokompozitin gözenekli morfolojisi tepki süresinin daha hızlı olmasına yol açmıştır. pPFA-Cz polimer film ile karşılaştırıldığında, rGO/pPFA-Cz nanokompozit film, 200 döngüden sonra bile elektroaktivitesinin %89'nu tutarak uzun vadeli döngü kararlılığı göstermiştir. Ayrıca rGO/pPFA-Cz nanokompozit filmin, pPFA-Cz filminden yaklaşık 2 kat daha yüksek optik kontrast ve kapasitansa sahip olduğu bulunmuştur. rGO ile polimer arasındaki sinerjistik etkileşimler,

nanokompozitin gelişmiş optik ve elektriksel özellikler göstermesine neden olmuştur. Elde edilen sonuçlar, bu kombinasyonun istenilen özelliklere sahip malzemeler üretmek için ideal bir strateji olduğuna işaret etmektedir.

Teşekkür

Yazar, bu çalışma için Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü İleri Polimerik Araştırmalar Laboratuvarı'nda (İPAL) gerekli araştırma olanaklarını sağlayan Prof. Dr. Metin AK'a teşekkür eder.

Kaynaklar

- [1] Sert S, Ayranci R, Çılgı GK, Ak M. Enhancing solar thermal storage properties of azobenzenes with conductive polymer: Electropolymerization of carbazole containing photoactive cyanoazobenzene derivative. *J Energy Storage* 2023; 72, 108551.
- [2] Zhou Q, Shi, G. Conducting Polymer-Based Catalysts. *J Am Chem Soc* 2016, 138, 2868–2876.
- [3] Ayranci, R, Soganci T, Guzel M, Demirkol DO, Ak M, Timur S. Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives. *RSC Adv* 2015; 5, 52543–52549.
- [4] Ak, M, Soganci, T. Chapter 10. Electrochemical Properties and Electrochromic Device Applications of Polycarbazole Derivatives. in: *Electrochromic Smart Materials: Fabrication and Applications*. 2019; 293–322.
- [5] Bekkar, F, Bettahar F, Moreno I, Meghabar R, Hamadouche M, Hernáez E, Vilas-Vilela JL, Ruiz-Rubio L. Polycarbazole and Its Derivatives: Synthesis and Applications. A Review of the Last 10 Years. *Polymers (Basel)*. 2020; 12, 2227.
- [6] Guzel M, Ha SR, Choi H, Ak, M. Rational design of an “all-in-one” monomer to obtain black-to-highly transmissive electrochromic polymer. *Electrochim Acta* 2022; 404, 139761.
- [7] Soganci T, Baygu Y, Kabay N, Gök Y, Ak M. Comparative Investigation of Peripheral and Nonperipheral Zinc Phthalocyanine-Based Polycarbazoles in Terms of Optical, Electrical, and Sensing Properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018; 10, 21654–21665.
- [8] Coban F, Ayranci R, Ak M. Click functionalized naphthalene contained polycarbazole microspheres for use in electrochromic applications. *Opt Mater (Amst)* 2023; 143, 114205.
- [9] Cowan SR, Schulz, P, Giordano, AJ, Garcia, A, MacLeod, BA, Marder, SR, Kahn, A., Ginley DS vd. Chemically Controlled Reversible and Irreversible Extraction Barriers Via Stable Interface Modification of Zinc Oxide Electron Collection Layer in Polycarbazole-based Organic Solar Cells. *Adv Funct Mater* 2014; 24, 4671–4680.
- [10] Joshi N, Saxena V, Singh A, Koiry SP, Debnath AK, Chehimi MM, Aswal DK, Gupta SK. Flexible H₂S sensor based on gold modified polycarbazole films. *Sens Actuators, B* 2014; 200, 227–234.
- [11] Almtiri M, Dowell TJ, Giri H, Wipf DO, Scott CN. Electrochemically Stable Carbazole-Derived Polyaniline for Pseudocapacitors. *ACS Appl Polym Mater* 2022; 4, 3088–3097.
- [12] Guzel M, Soganci T, Ayranci R, Ak M. Smart windows application of carbazole and triazine based star shaped architecture. *Phys Chem Chem Phys* 2016; 18, 21659–21667.
- [13] Zong W, Qiu W, Yuan P, Wang F, Liu Y, Xu S, Su SJ, Cao S. Thermally activated delayed fluorescence polymers for high-efficiency solution-processed non-doped OLEDs: Convenient synthesis by binding TADF units and host units to the pre-synthesized polycarbazole-based backbone via click reaction. *Polymer (Guildf)* 2022; 240, 124468.
- [14] Ayranci R, Baskaya G, Guzel M, Bozkurt S, Ak M, Savk A, Sen F. Carbon Based Nanomaterials for High Performance Optoelectrochemical Systems. *ChemistrySelect* 2017; 2, 1548–1555.
- [15] Ayranci R, Baskaya G, Güzel M, Bozkurt S, Sen F, Ak M. Enhanced optical and electrical properties of PEDOT via nanostructured carbon materials: A comparative investigation. *Nano-Struct Nano-Objects* 2017; 11, 13–19.
- [16] Zhang W, Dehghani-Sanij AA, Blackburn RS. Carbon based conductive polymer composites. *J Mater Sci* 2007; 42, 3408–3418.
- [17] Dhandapani E, Thangarasu S, Ramesh S, Ramesh K, Vasudevan R, Duraisamy N. Recent development and prospective of carbonaceous material, conducting polymer and their composite electrode materials for supercapacitor — A review. *J Energy Storage* 2022; 52, 104937.
- [18] Moysowicz A, Minta D, Gryglewicz G. Conductive Polymer/Graphene-based Composites for Next Generation Energy Storage and Sensing Applications. *ChemElectroChem* 2023; 10, e202201145.
- [19] Lei W, Si W, Xu Y, Gu Z, Hao Q. Conducting polymer composites with graphene for use in chemical sensors and biosensors. *Microchim Acta* 2014; 181, 707–722.
- [20] Zhao H, Peng Z, Wang W, Chen X, Fang J, Xu J. Reduced graphene oxide with ultrahigh conductivity as carbon coating layer for high performance sulfur@reduced graphene oxide cathode. *J Power Sources* 2014; 245, 529–536.
- [21] Li W, Sim HJ, Lu H, Cao H, Chen Y, Xiao P. Effect of reduced graphene oxide on the mechanical properties of rGO/Al₂O₃ composites. *Ceram Int* 2022; 48, 24021–24031.
- [22] Naghani EM, Neghabi M, Zadsar M, Ahangar AH. Synthesis and characterization of linear/nonlinear optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide-based zinc oxide nanocomposite. *Sci Rep* 2023; 13, 1496.
- [23] Kumar NA, Choi HJ, Shin YR, Chang DW, Dai L, Baek JB. Polyaniline-Grafted Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical Supercapacitors. *ACS Nano* 2012; 6, 1715–1723.

- [24] Li S, Chen Y, He X, Mao X, Zhou Y, Xu J, Yang Y. Modifying Reduced Graphene Oxide by Conducting Polymer Through a Hydrothermal Polymerization Method and its Application as Energy Storage Electrodes. *Nanoscale Res Lett* 2019; 14, 226.
- [25] Abdillah OB, Rus YB, Ulfa M, Dedi IF. Recent progress on reduced graphene oxide and polypyrrole composites for high performance supercapacitors: A review. *J Energy Storage* 2023; 74, 109300.
- [26] Kumar A, Pandey N, Punetha D, Saha R, Chakrabarti, S. Enhancement in the Structural and Optical Properties after Incorporation of Reduced Graphene Oxide (rGO) Nanocomposite in Pristine CsSnBr₃ for Solar Cell Application. *ACS Appl Electron Mater* 2023; 5, 3144–3153.
- [27] Ates M, Caliskan S, Özten E. Supercapacitor study of reduced graphene oxide/Zn nanoparticle/polycarbazole electrode active materials and equivalent circuit models. *J Solid State Electrochem.* 2018; 22, 3261–3271.
- [28] Lei W, Wu Q, Si W, Gu Z, Zhang Y, Deng J, Hao Q. Electrochemical determination of imidacloprid using poly(carbazole)/chemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. *Sens Actuators, B* 2013; 183, 102–109.
- [29] Srivastava A, Chakrabarti P. Modulation of electronic conductivity and bandgap of electrochemically polymerised polycarbazole films using montmorillonite, multi-walled carbon nanotube and reduced graphene oxide as nanofillers. *Micro Nano Lett* 2018; 13, 1335–1338.
- [30] Guzel M, Celik E, Kart SO, Tasli PT, Karatas E, Ak M. Experimental and theoretical investigation of the substitution effects on N-substituted carbazole derivatives functionalized with azomethine bonds. *React Funct Polym* 2022; 172, 105180.
- [31] Ayrancı R. Grafen Temelli İletken Polimer-Nanokompozit Elektrodunun Sentezi, Elektrokimyasal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilim Enstitüsü Derg* 2018; 11, 415–424.
- [32] Clark MD, Leever BJ. Analysis of ITO cleaning protocol on surface properties and polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cell performance. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2013; 116, 270–274.
- [33] Kabay N, Güzel M, Ayrancı R, Baygu Y, Ak M, Gök Y. Synthesis, electropolymerization, and optoelectronic properties of carbazole containing imidazolium based ionic liquid. *Synth Met* 2024; 301, 117529.
- [34] Soğancı T. Nanokarbon ile Desteklenmiş Piren Sübstitüye İletken Polimerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknol Derg* 2019; 7, 922–934.