

**POLİPİROLÜN ASİDİK ÇÖZELTİLERDE ELEKTROKİMYASAL OLARAK
ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Emel CESUR

**Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**ZONGULDAK
Haziran 2008**

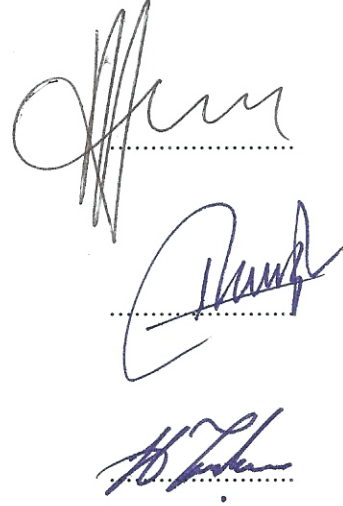
KABUL:

Emel CESUR tarafından hazırlanan “POLİPİROLÜN ASİDİK ÇÖZELTİLERDE ELEKTROKİMYASAL OLARAK ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 19/06/2008

Başkan: Prof. Dr. Baki HAZER (ZKÜ)

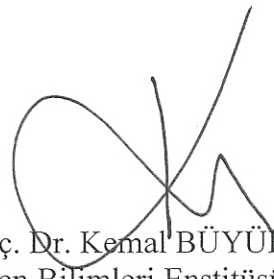
Üye : Prof. Dr. Şadi ŞEN (ZKÜ)
(Tez Danışmanı)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Halit TAŞKIN (ZKÜ)



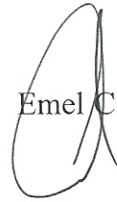
ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. .../.../2008



Doç. Dr. Kemal BÜYÜKGÜZEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”


Emel CESUR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİPİROLÜN ASİDİK ÇÖZELTİLERDE ELEKTROKİMYASAL OLARAK ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Emel CESUR

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şadi ŞEN

Haziran 2008, 87 sayfa

Bu çalışmada pirol, elektroliz ve dönüşümlü potansiyel tarama metotları ile belirli potansiyel değerlerinde elektrot yüzeyinde homojen, kırılğan ve iletkenlik özelliği taşıyan polipirol filmler şeklinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir.

Polipirolün elektrokimyasal sentezinde çözücü olarak distile su(H_2O) kullanılırken destek elektroliti olarak Hidroklorik Asit(HCl), Sülfürik Asit(H_2SO_4), Nitrik Asit(HNO_3), Fosforik Asit(H_3PO_4), Lityum Perklorat($LiClO_4$), Tetraetilamonyum tetrafloroborat($TEAFB$) kullanılmıştır.

Çalışma ortamının belirlenebilmesi için elektrolit konsantrasyonu, süre, sıcaklık ve dopant olarak kullanılan maddelerin değişiminin polimerizasyon verimi ve hızı üzerine etkisi incelendi.

ÖZET(devam ediyor)

Değişik asit ve elektrolitler varlığında doplanan polimer örneklerinin iletkenlik ölçümleri dört-nokta metodu ile gerçekleştirildi. Hazırlanan polimer örneklerinin iletkenlik değerlerinin 10^{-2} ile 10^1 S/cm arasında değişim gösterdiği belirlendi. Undoplanan polimer örneklerinin iletkenlik değerlerinin ise 10^{-5} S/cm düzeyine düştüğü görüldü.

Saf polipirol örneklerinin karakterizasyonları Dönüşümlü Voltametri (CV), Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Fourier Transform Infrared Spektrofotometrisi (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskop(SEM) teknikleri ile yapıldı.

Anahtar Sözcükler: Polipirol, İletken Polimerler, Elektrokimyasal Polimerizasyon, Dönüşümlü Voltametri(CV), Sabit Potansiyel Elektrolizi.

Bilim Kodu: 405.04.02

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SYNTHESİZE AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE İN ACİDİC SOLUTIONS BY ELECTROCHEMICAL WAY

Emel CESUR

Zonguldak Karaelmas University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Thesis Advisor: Prof. Şadi ŞEN

June 2008, 87 pages

In this work homogeneous, brittle and conductive polypyrrole films were synthesized on electrode surface by using cyclic voltammetry and constant potential electrolysis methods at specific potential values.

In electrochemical synthesis of polypyrrole, while water was used as a solvent, hydrochloric acid(HCl), sulphuric acid(H₂SO₄), nitric acid(HNO₃), phosphoric acid(H₃PO₄), lithium perchlorate(LiClO₄) and tetraethylammonium tetrafloroborate(TEAFB) were used as supporting electrolytes.

For determination of working medium conditions; variety of electrolytes, effect of electrolyte concentration, time and temperature on polymerization yield and rate have been investigated.

The conductivities of polymeric samples doped in the presence of different acids and other electrolytes, were measured by using four-probe technique. Conductivity values of polymeric

ABSTRACT (continued)

samples were measured between 10^{-2} and 10^1 S/cm. The conductivity values of undoped polymeric samples decreased to the level of 10^{-5} S/cm.

The characterization of pure polypyrrole samples was also achieved by employing Cyclic Voltammetry(CV), Thermo Gravimetric Analysis(TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR) and Scanning Electron Microscope(SEM) techniques, respectively.

Key Words: Polypyrrole, Conductive Polymers, Electrochemical Polymerization, Cyclic Voltammetry(CV), Controlled Potential Electrolysis

Science Code: 405.04.02

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince ve tezin oluşumu, yazımı ve deneysel çalışmalarım sırasında destek ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman yanımda olan değerli tez danışmanı hocam, Prof. Dr. Şadi ŞEN (ZKÜ)'e şükranlarımı sunarım.

İletkenlik ölçümlerinde ve değerlendirilmesi esnasında yardımlarını bizden esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Halit TAŞKIN (ZKÜ)'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan, yaptığım tüm işlerde beni cesaretlendiren, varlıklarını benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür etmekten mutluluk ve onur duyarım.

Kimyayı öğreten ve sevmemi sağlayan Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma minnettarlığımı belirtmek isterim.

Çalışmalarım esnasında her zaman bana güç veren, sıkıntılarımı paylaşan ve desteklerini her an yanımda hissettiğim Zeynep SARICA, Funda ŞAMILOĞLU, Duygu KOCA ve Nermin DEMİR'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ve dostluğun ve özverinin anlamını öğreten bütün arkadaşlarım ve hocalarıma, özellikle Dr. Abdulkadir ALLI (ZKÜ), Dr. Ersin ORHAN (ZKÜ), Yakup EKER, Çiğdem SERİN, Yasemin KÜÇÜK ve Nazlı YEŞİLYURT'a teşekkür etmekten mutluluk duyarım. Ayrıca çalışmam süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen ZKÜ Fen Edb. Fak. öğretim elemanlarına ve personeline katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
 BÖLÜM 1 GİRİŞ	 1
1.1 POLİMERLERE GENEL BAKIŞ	1
1.2 İLETKEN POLİMERLERE GENEL BAKIŞ.....	2
1.2.1 İletken Polimerler	4
1.2.1.1 Polimerlerde İyonik İletkenlik.....	4
1.2.1.2 İletken Materyal – Polimer Filmleri	7
1.2.1.3 Polimerlerde Elektronik İletkenlik.....	7
1.2.2 İletkenlik Mekanizması	8
1.2.2.1 Band Teorisi ve Doping	8
1.2.2.2 Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları	11
1.3 İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ.....	13
1.3.1 Piroliz.....	13
1.3.2 Katalitik Polimerizasyon.....	13
1.3.3 Kimyasal Polimerizasyon	13
1.3.4 Elektrokimyasal Polimerizasyon	14
1.3.4.1 Elektroliz	14
1.3.4.2 Dönüşümlü Voltametri (CV)	15
1.4 ELEKTROKİMYASAL REAKSİYON MEKANİZMALARI.....	17
1.4.1 Serbest Radikalik Başlama	18

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.4.2 Anyonik Başlama	19
1.4.2.1 Doğrudan Anyonik Başlama	19
1.4.2.2 Dolaylı Anyonik Başlama	19
1.4.3 Katyonik Başlama	20
1.4.3.1 Doğrudan Katyonik Başlama.....	20
1.4.3.2 Dolaylı Katyonik Başlama	20
 BÖLÜM 2 PİROL VE POLİPİROL	 23
2.1 PİROL VE POLİPİROLÜN YAPISI.....	23
2.2 POLİPİROLÜN SENTEZİ.....	28
2.2.1 Kimyasal Yöntem.....	28
2.2.2 Elektrokimyasal Yöntem	29
2.3 POLİPİROLÜN DOPLAMASI.....	33
2.4 POLİPİROLÜN İLETKENLİĞİ VE İLETKENLİĞE ETKİ EDEN FAKTÖRLER...	34
2.5 POLİPİROLÜN KULLANIM ALANLARI	34
 BÖLÜM 3 DENEYSEL KISIM	 37
3.1 KİMYASAL MADDELER.....	37
3.2 KULLANILAN CİHAZ VE SİSTEMLER.....	37
3.2.1 Potansiyostat	37
3.2.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) Sistemi	37
3.2.3 Elektroliz Sistemi	38
3.2.4 Temogravimetrik Analiz.....	38
3.2.5 Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR)	39
3.2.6 İletkenlik Ölçüm Sistemi	39
3.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	40
3.3 DENEYSEL ÇALIŞMA	40
3.3.1 Dönüşümlü Voltametri İncelemeleri	40
3.3.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon.....	40
3.3.3 Undop İşlemi.....	41

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.3.4 Çözünürlük Testleri	41
3.3.5 İletkenlik Ölçümleri.....	41
BÖLÜM 4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	43
4.1 DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMOGRAMLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	43
4.1.1 H ₂ SO ₄ – Pirol Dönüşümlü Voltamogramı	43
4.1.2 HCl - Pirol Dönüşümlü Voltamogramı	43
4.1.3 HNO ₃ - Pirol Dönüşümlü Voltamogramı	44
4.1.4 H ₃ PO ₄ - Pirol Dönüşümlü Voltamogramı	44
4.2 POLİMER VERİMİ	44
4.2.1 Asit Konsantrasyonunun Polimerizasyon Verimi Üzerine Etkisi.....	49
4.2.2 Polimerizasyon süresinin polimer verimi üzerine etkisi.....	49
4.2.3 Kullanılan bazı destek elektrolitlerin polimer verimi üzerine etkisi	49
4.2.4 Sıcaklığın Polimer Verimi Üzerine Etkisi	51
4.3 POLİMER ÖRNEKLERİNİN KARAKTERİZASYONU	53
4.3.1 Fourier Transform İnfrared Spektrumu	53
4.3.2 Termogravimetrik Analiz Sonuçları.....	58
4.3.3 İletkenlik Ölçümleri	59
4.3.4 Çözünürlük.....	69
4.3.5 Undop Etkisi	69
4.3.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	72
BÖLÜM 5 SONUÇLAR	79
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Bazı iletken polimerler.....	5
1.2 Bazı iletken polimerlerin metal, yarıiletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması.	6
1.3 Polimer molekülü içindeki iyonların konumu	6
1.4 Polimer zincir üzerinde elektronik yüklerin hareketi.	7
1.5 Polimer moleküllerinde bağ ve karşı bağ orbitallerinin oluşumu.	8
1.6 İletken, yarıiletken ve yalıtkanlarda band aralığının gösterimi.....	9
1.7 Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri.....	12
1.8 a) Dönüşümlü voltametrde elektroda uygulanan potansiyel programı.....	16
b) Elde edilen akım-gerilim eğrileri.....	16
1.9 Bazı çözücü-destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları	18
2.1 Pirol ve rezonans formunun yapısı	23
2.2 Polipirol filminin kimyasal yapısındaki zinciriçi bağlanmaları (a) ya da yan zincirler (b) içinde 2-3 konumlarından bağlanma şeklinin şematik gösterimi.....	24
2.3 Pirol monomerlerinin α - α' (a) ve α - β' (b) konumlarından bağlanmalarını gösteren örnekler (a; tek boyutlu polipirol, b; iki boyutlu polipirol yapısı).....	25
2.4 Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında polimer yapısındaki hacim değişimi.	27
2.5 Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması	30
2.6 Radikal katyonun oluşması ve rezonans halleri	30
2.7 Kararlı dimerin oluşumu, yükseltgenmesi ve rezonans halleri	31
2.8 Kararlı trimerin oluşumu, yükseltgenmesi ve rezonans halleri.....	32
2.9 Katkılanmış polipirolün yapısı.	32
2.10 Polipirolün yükseltgenme-indirgenme mekanizması	33
2.11 Polipirolün doping reaksiyonu	34
3.1 CV hücresi.....	38
3.2 Üç elektrotlu elektroliz hücresi	39
3.3 Dört nokta iletkenlik ölçüm sisteminin şematik görünüşü.	42
4.1 0.1 M pirol monomerinin 0.1 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisi içinde -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığında 50 mV/sn tarama hızında ikili (a) ve çoklu (b) dönüşümlü voltamogramları.	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
4.2 0.1 M pirol monomerinin 0.1 M HCl elektrolit çözeltisi içinde -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığında 50 mV/sn tarama hızında ikili (a) ve çoklu (b) dönüşümlü voltamogramları.	46
4.3 0.1 M pirol monomerinin 0.1 M HNO ₃ elektrolit çözeltisi içinde -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığında 50 mV/sn tarama hızında ikili (a) ve çoklu (b) dönüşümlü voltamogramları.	47
4.4 0.1 M pirol monomerinin 0.1 M H ₃ PO ₄ elektrolit çözeltisi içinde -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığında 50 mV/sn tarama hızında ikili (a) ve çoklu (b) dönüşümlü voltamogramları.	48
4.5 Farklı sürelerin polimerizasyon verimi üzerine etkisi.	50
4.6 TEAFB elektrolitin polimerlerizasyon verimi üzerine etkisi.	50
4.7 LiClO ₄ elektrolitin polimerlerizasyon verimi üzerine etkisi.	51
4.8 Farklı asit elektrolit sisteminde polimerzasyon veriminin sıcaklıkla değişimi.	51
4.9 TEAFB ortamında polimerzasyon veriminin sıcaklıkla değişimi.	52
4.10 LiClO ₄ ortamında polimerzasyon veriminin sıcaklıkla değişimi	52
4.11 HCl çözeltisinde sentezlenen polipirole ait IR spektrumu.	55
4.12 H ₂ SO ₄ çözeltisinde sentezlenen polipirole ait IR spektrumu.	56
4.13 HNO ₃ çözeltisinde sentezlenen polipirole ait IR spektrumu.	57
4.14 H ₃ PO ₄ çözeltisinde sentezlenen polipirole ait IR spektrumu.	58
4.15 0.1 M asit ortamında 15 dak.sürelî polimerizasyon örneklerine ait termogramlar.	60
4.16 0.1 M asit ortamında 2 saat. sürelî polimerizasyon örneklerine ait termogramlar.	61
4.17 TEAFB varlığında 15 dak sürelî polimerizasyon örneklerine ait termogramlar.	62
4.18 TEAFB varlığında 2 saat sürelî polimerizasyon örneklerine ait termogramlar.	63
4.19 LiClO ₄ varlığında 15 dak.sürelî polimerizasyon örneklerine ait termogramlar.	64
4.20 LiClO ₄ varlığında 2 saat sürelî polimerizasyon örneklerine ait termogramlar.	65
4.21 Elektrokimyasal olarak 0.8 V'ta 2 cm ² 'lik elektrot (a), 1.1 V'ta 2 cm ² 'lik elektrot (b) ve 1.1 V'ta 6 cm ² 'lik elektrot (c) yüzeyinde sentezlenen polipirol filmlerinin cihaz tarafından kaydedilen akım-zaman grafikleri.	70
4.22 Undoplanmış polipirole ait IR spektrumu.	71
4.23 0.1 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisi içinde 0.1 M pirolden 1.1 V potansiyelde elde edilen polipirol örneğinin SEM fotoğrafları: a. Çözelti yüzeyi b. Elektrot yüzeyi.	73
4.24 0.1 M HCl elektrolit çözeltisi içinde 0.1 M pirolden 1.1 V potansiyelde elde edilen polipirol örneğinin SEM fotoğrafları: a. Çözelti yüzeyi b. Elektrot yüzeyi.	74
4.25 0.1 M H ₂ SO ₄ elektrolit çözeltisi içinde 0.1 M pirolden 1.1 V potansiyelde elde edilen polipirolün undop halinin SEM fotoğrafları: a. Çözelti yüzeyi b. Elektrot yüzeyi	75
4.26 0.1 M HCl elektrolit çözeltisi içinde 0.1 M pirolden 1.1 V potansiyelde elde edilen polipirolün undop halinin SEM fotoğrafları: a. Çözelti yüzeyi b. Elektrot yüzeyi	76

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No

Sayfa

4.27 0.1 M HCl (a) ve H₂SO₄ (b)elektrolit çözeltileri içinde 0.1 M pirolden 1.1 V potansiyelde elde edilen polipirol örneklerinin SEM fotoğrafları (ara kesit)..... 77

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 0.1 M ve 1 M'lık elektrolitler kullanılarak 0.8 V gerilimde ve 2 saat süreyle elde edilen polimer örneklerinin % verimleri.	49
4.2 0.1 M pirol ve 0.1 M Farklı elektrolitler kullanılarak 1.1 V gerilimde, 2 saat sürede sentezlenen polipirol örneklerinin öz iletkenlik değerleri.	66
4.3 0.1 M pirol ve 0.1 M elektrolitler kullanılarak farklı sıcaklıklarda 1.1 V gerilimde, 2 saat sürede 0.1 M LiClO ₄ destek elektrolit varlığında sentezlenen polipirol örneklerinin öz iletkenlik değerleri (S/cm).....	67
4.4. 0.05 M, 0.1 M ve 1 M'lık elektrolitler ve 0.1 M pirol kullanılarak 1.1 V gerilimde, 2 saat sürede sentezlenen polipirol örneklerinin öz iletkenlik değerleri (S/cm).....	67
4.5 0.1 M farklı elektrolitler ve 0.1 M pirol kullanılarak 1.1 V gerilimde, 2 saat sürede 6 cm ² ve 2 cm ² 'lik elektrot yüzeylerinde sentezlenen polipirol örneklerinin öz iletkenlik değerleri (S/cm).....	68
4.6. 1 M NaOH çözeltisinde bekletilen polipirol örneklerinin öz iletkenlik değerleri (S/cm)69	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

d	: Numune kalınlığı (cm)
e	: Her bir taşıyıcının üzerindeki yük
E _a	: Aktifleşme enerjisi
E _a	: Anodun karşılaştırma elektroduna karşı gerilimi
E _k	: Katodun karşılaştırma elektroduna karşı gerilimi
E _{pa}	: Anodik akım pikine karşı gelen gerilim
E _{pk}	: Katodik akım pikine karşı gelen gerilim
E _{uyg}	: Potansiyostat çıkış gerilimi
i	: Uygulanan akım (amper)
i _{pa}	: Anodik akım
i _{pk}	: Katodik akım
k	: Boltzman sabiti (1.38×10^{-23} Joule / K)
n	: Aktarılan elektron sayısı
n'	: Birim hacim başına düşen taşıyıcı sayısı
R	: Katot ve anot arasındaki çözeltinin direnci
T	: Mutlak sıcaklık (Kelvin)
T _{dd}	: Dedoping sıcaklığı
T _{deg}	: Bozunma sıcaklığı
V	: Ölçülen potansiyel (volt)
μ	: Taşıyıcı hareketliliği
σ	: İletkenlik (S / cm)

KISALTMALAR

CV	: Dönüştürme Voltametri
ÇE	: Çalışma Elektrodu
DB	: Değerlik Bandı
DKE	: Doymuş Kalomel Elektrot

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

EPR	: Elektron Proton Rezonans
ESR	: Elektron Spin Rezonans
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HOMO	: Highest Occupied Molecule Orbitale (en yüksek dolu molekül orbitali)
İB	: İletkenlik Bandı
KE	: Karşıt Elektrot
PA	: Poliasetilen
PAn	: Polianilin
PNVK	: Poli(N-vinil karbazol)
PPP	: Poli(p-fenilen)
PPy	: Polipirol
RE	: Referans elektrot
TEAFB	: Tetraetilamonyum tetrafloroborat
TGA	: Termogravimetrik analiz

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 POLİMERLERE GENEL BAKIŞ

Polimerik maddeler, günlük yaşantımızın büyük bir parçasını oluşturan eşya ve aletlerin yapımında kullanılmaktadır. Her geçen gün azalan doğal organik ve anorganik maddelerin yerini polimerlerin almasının en önemli nedenleri hafif olmaları, işlenebilme kolaylığı, esnek yapıları, düşük yoğunluklu olmaları, korozyona karşı dirençli oluşları, maliyetlerinin düşük olması ve kullanım amacına uygun olacak biçimde termal ve mekanik özelliklere sahip olarak sentezlenebilmeleridir.

Polimerler, monomer adı verilen çok sayıdaki moleküllerin birbirine kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan büyük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen *poly-* ve tanecik, küçük parça anlamına gelen *-meros* kelimelerinden türetilmiştir (Saçak 2002). Monomer molekülleri, polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir. Polimer molekülünü oluşturmak üzere birleşen birimler, birbiri ile tıpatıp aynı moleküller olabileceği gibi iki veya daha çok çeşitli moleküller de olabilir. Ortalama bir polimer molekülünde bulunan monomer ünitesi sayısına *polimerizasyon derecesi* denir. Polimerlerin diğer kimyasal maddelere göre farkı, yüksek molekül ağırlıklı olmasıdır. Yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler, zincir sayısı ve zincir uzunluklarının farklı olmasından dolayı molekül ağırlığı ortalama sayı olarak alınır.

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilirler. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından; *kondensasyon polimerizasyon* ve *katılma polimerizasyon* adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanır.

Kondenzasyon polimerizasyonu; -OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküllerin ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Bu polimerizasyonda ester değişimi, Diels-Alder katılması, aromatik nükleofilik yer değiştirme ve üretan oluşumu gibi reaksiyonlar gerçekleşir.

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirine birer birer ve hızla katılırlar. Polimerizasyonu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden yararlanmaktır. Benzoil peroksit (BPO), azobisisobütironitril (AIBN) türü bazı organik bileşikler ısı etkisi ile bozularak serbest radikalleri oluştururlar. Katılma polimerizasyonları serbest radikal oluşturma yanısıra, zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca katyonik ve anyonik olarak da gerçekleşebilmektedir.

Yalıtkan olarak bilinen poli (vinil klorür), poli (metil metakrilat), polistiren, polietilen, poliüretan, poliester, naylon-6 gibi sentetik polimerler, otomotiv sanayi, tıbbi cihazlar, tekstil sanayi, ev eşyaları, v.b. birçok sektörde kullanılmaktadırlar.

1.2 İLETKEN POLİMERLERE GENEL BAKIŞ

Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile bazı alanlarda kullanılan polimerlerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra, iletkenlik özelliklerinin de önemli duruma gelmesi sonucunda polimerlerin iletken olabilme özellikleri de araştırılmış ve konjuge yapıdaki organik maddelerden değişik koşullarda iletken polimerler üretilmiştir.

İletken polimerler, “organik metal” olarak da adlandırılan, yapılarında metalik özellikte element bulundurmada elektriksel iletkenlik gösteren organik bileşiklerdir. İletken polimerler üzerindeki bu ilginin en önemli nedeni, kullanılan monomerin konjuge sistemler içerisinde kaynaklanan iletkenliğinin, uygulanan potansiyele bağlı olarak değişimidir. Kolay üretilebilir olmaları, ekonomik ve teknolojik önemleri, kimyasal ve termal kararlılıkları yanında, elektriksel ve fiziksel özellikleri, bilim adamlarının iletken polimerler üzerindeki araştırmalarına hız kazandırmıştır.

İletken polimer alanında ilk önemli çalışma olan poliasetilenin başarılı sentezi (Shirakawa et al. 1977), elektrokimyasal termonolojide, tekrar şarj edilebilen aktif batarya elektrotu üzerinde bazı bilim adamlarını çalışmaya teşvik etmiştir. Yapılan ölçümlerde poliasetilenin

iletkenliğindeki düşük değeri bu alanda yapılan çalışmaların gerilemesine neden olsa da, yarıiletken polimer zincirindeki konjuge çift bağların üzerinde oluşturulan hata merkezleri ile istenilen düzeyde iletkenlik elde edilmiştir.

Pirol, furan, anilin, tiyofen vb. gibi konjuge π bağlarına sahip organik maddelerden kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle iletken polimerler üretilmiştir. Anilin siyahı olarak da bilinen polianilin ilk olarak 1862 yılında Letheby tarafından sentezlenmiş olup, 1962 yılında Mohilner ve çalışma arkadaşlarının üzerinde yaptıkları çalışmalar ile de polianilin özellikleri incelenmiştir. İlk olarak 1883 yılında Meyer tarafından sentezlenen politiyofen, 1982 yılında elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir.

Yüksek iletkenlik gösteren polipirol 1961 yılında H.Lund tarafından toz halde üretilmiş ve 1971 yılında Diaz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda Pt elektrot üzerinde esnek ve kararlı yapıda polipirol filmi elde edilmiştir.

Elektrokimyasal olarak sentezlenen iletken polimerler kaplama olarak otomotiv endüstrisinde (Tüken et al. 2006), elektrokromik cam yapımında, şarj edilebilen pillerde ve yarı iletken cihazlarda (Xue et al. 2000), iyon seçici elektrot yapımında, gaz, kimyasal ve biosensörlerde, ışığı dışarı yayan cihaz yapımında, metal ve yarı iletkenlerde korozyon önleyici olarak (Genies and Bidan 1984) kullanılmaktadır.

Bunların yanı sıra son yıllarda yapılan çalışmaların genişletilmesiyle iletken polimerler askeri amaçla kullanıldıkları gibi, sağlık bilimleri, elektronik ve bilgisayar teknolojisinde de kullanım alanı bulmuşlardır. Düşük akım üretmeleri ve çok uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak, radyoaktif ışınları soğurma özelliklerinden dolayı iletken polimerler radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında, hafızasını geliştirebilen bilgisayar bellekleri ve işlemcileri yapımında da kullanılmaktadır (URL-1 2007).

2000 yılında iletken polimer alanında yaptıkları çalışmalardan dolayı Nobel ödülü alan Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid ve Hideki Shirakawa, yarıiletken polimerleri değişik yöntemlerle katkılayarak (doping) iletken özellik kazanabileceğini bulmuşlardır. Polimer materyallerin iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsü içinde bulunan elektronların polimer zinciri boyunca taşınabileceği uygun hata merkezlerinin olması gerekir. Polipirol, polianilin, politiyofen, poliindol gibi konjuge çift bağ içeren polimerler bu koşulu sağlar.

Kimyasal ve elektrokimyasal yükseltgenme ile polimerin π sisteminde bulunan elektronlar yer değiştirerek iletkenlik sağlanmaktadır.

Metaller yüksek elektriksel iletkenliğe ve mekanik dayanıklılığa sahip materyallerdir. Ancak iletken polimerlerin korozyona karşı gösterdiği direnç, işlenebilme kolaylığı, esnek yapısı ve hafif olması nedeniyle metallerin yerine kullanılmalarını sağlamıştır. Aynı zamanda anorganik yarıiletken maddelere (Si, Ge, As, Sb, CdSe, GaAs, GaP gibi) göre bazı avantajları vardır. Metalik (anorganik) yapıdaki yarıiletkenler kırılğan özellik gösterdikleri gibi saflaştırılmaları ve işlenmeleri de güçtür. Oysa iletken polimerler hafifliklerinin yanı sıra elektrokimyasal olarak tersinir davranış gösterirler.

Günümüzde birçok sayıda farklı monomer kullanılarak kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler ile hazırlanan iletken polimerler üretilmiştir. Şekil 1.1 de bazı iletken polimerlerin yapıları gösterilmektedir.

İletken polimerlerin iletkenlik değerleri $\sigma = 1.0 \times 10^{-7}$ ve 1.0×10^2 S/cm arasında değişmektedir. Bilinen iletken polimerlerin iletkenlik değerlerinin metal, yarıiletken ve yalıtkanlıklarla karşılaştırılması Şekil 1.2 de gösterilmiştir.

1.2.1 İletken Polimerler

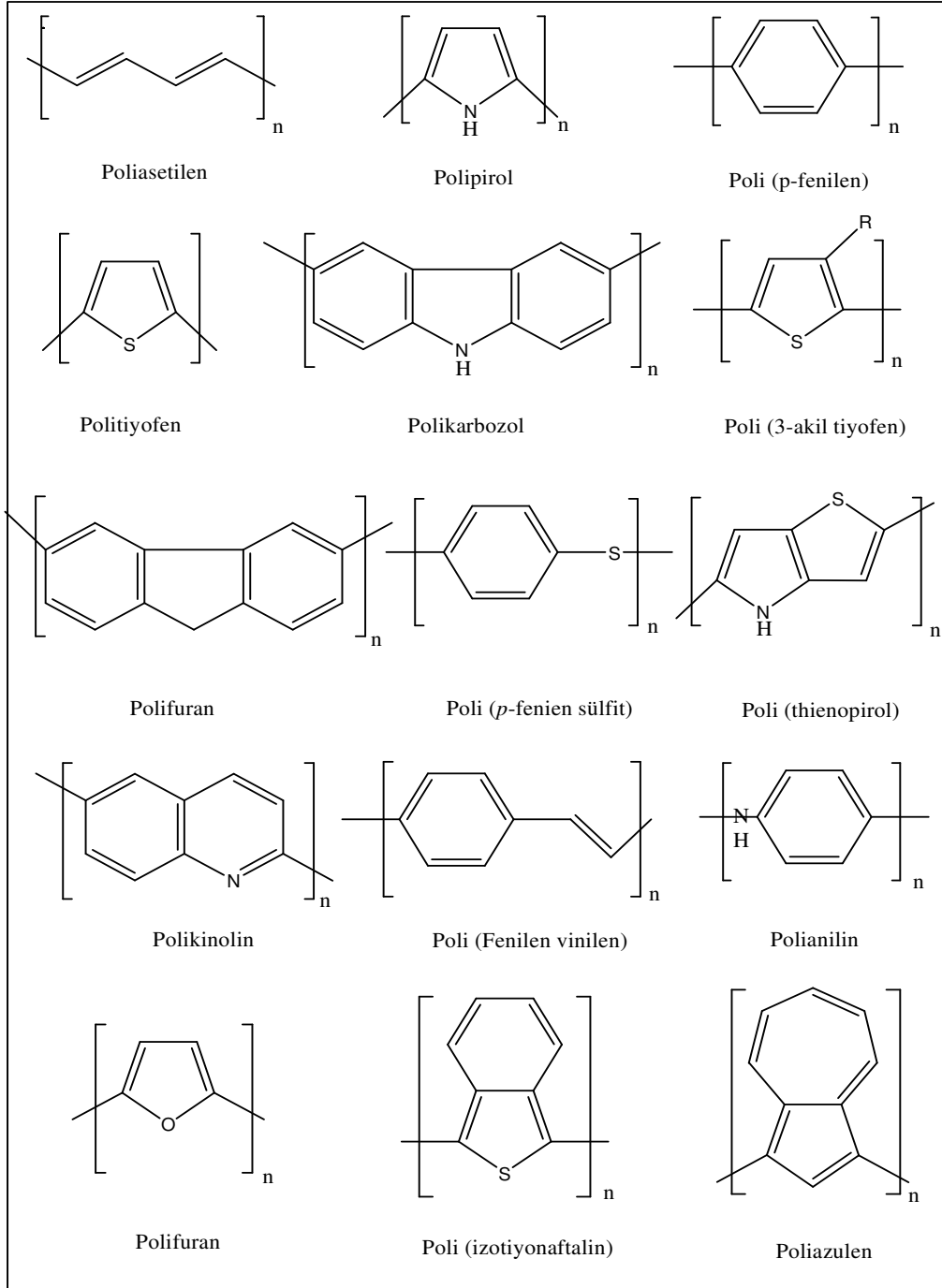
İletken polimerler hazırlanış ve elektriği iletme mekanizmalarına göre üçe ayrılmaktadır:

1. İyonik iletkenliğe sahip polimerler
2. Elektronik iletkenlik materyaller ile iletken olmayan polimer filmlerinin karışımı
3. Elektronik iletkenliğe sahip polimerler

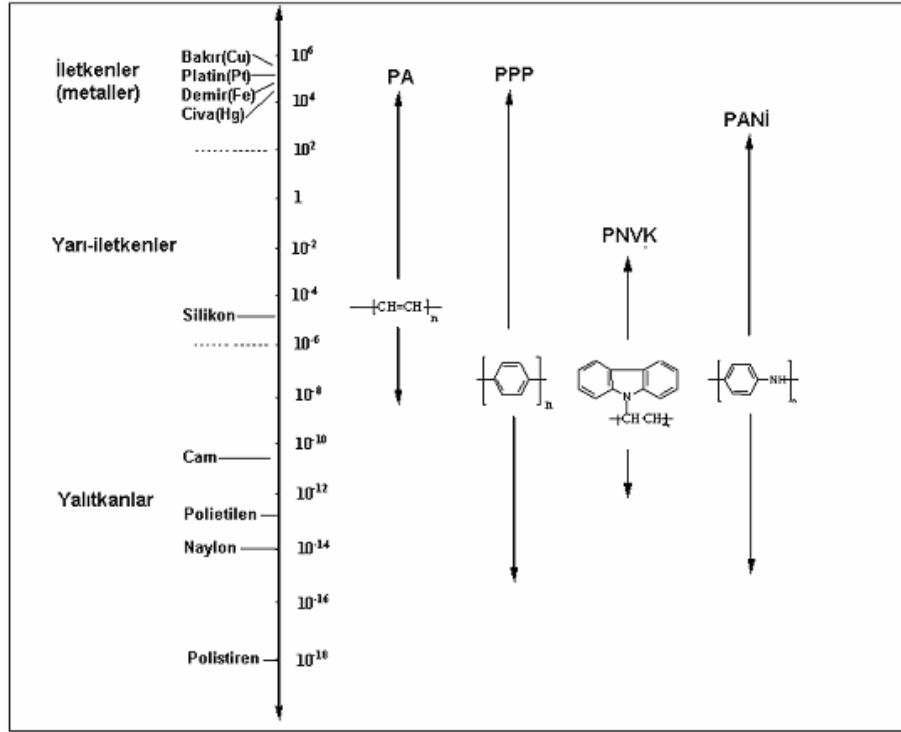
1.2.1.1 Polimerlerde İyonik İletkenlik

Redoks polimerlerinde redoks merkezinin aktifliği polimer filmin iyonik iletkenliğine bağlıdır. Kullanılan destek elektrolit iyonları, filmdeki gözenekler içine girmeli ya da film çok sayıda yüklü ve hareketli karşıt iyonlar içermelidir. Kullanılan elektrolitin anyon veya katyonları polimer zinciri üzerindeki gruplara zayıf bağlarla bağlanırlar. Bağlanan iyonlar ısı etkisi ile eğilip bükülen polimer zinciri boyunca taşınırlar. Bu yük taşınması, zincirler

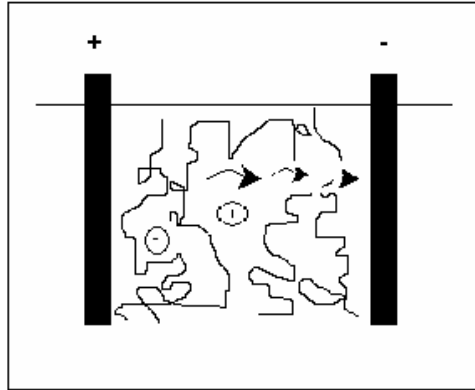
üzerindeki benzer gruplara bağlı iyonların değişimi şeklinde gerçekleşir. Ortama bir potansiyel uygulanırsa, iyonların hareketi tek yönde olacaktır. Polimerlerde iyonik iletkenlik elektrot ile redoks merkezi arasında elektron transferi için gerekli potansiyeli sağlamak açısından önemlidir (Şekil 1.3).



Şekil 1.1 Bazı iletken polimerler (Macit 1999).



Şekil 1.2 Bazı iletken polimerlerin metal, yarıiletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Karban 2005).



Şekil 1.3 Polimer molekülü içindeki iyonların konumu (Macit 1999).

Polimerlerin iyonik iletkenlik gösterebilmesi, polimer molekülünün yeterince esnek ve iyon göçüne izin verecek yeterli serbest hacme sahip olmasına bağlıdır. Yeterince serbest hacme sahip olmayan polimerlerde iyonların difüzlenererek elektrotlara göçünde zorluk oluşturur ve bundan dolayı da iletkenlik azalır. Polimerlerin camı geçiş sıcaklıkları, kristalik derecelerinin düşük olması ve esnek karakterde olmaları iyonların göçüne izin verir.

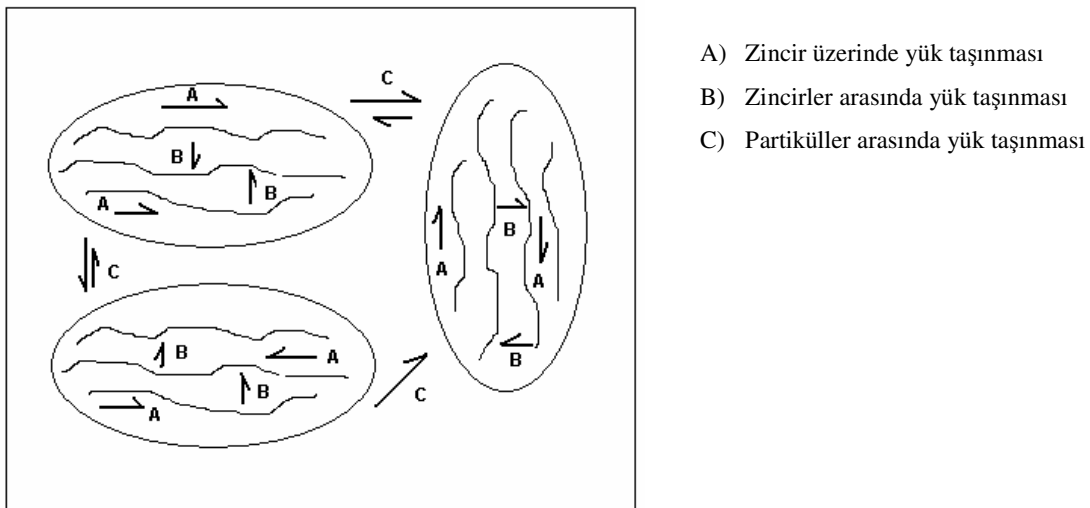
Polimerin iletkenlik değerindeki dūřme, elektrolit derişiminde görülen azalmadan kaynaklanır. İletkenlikteki azalış, elektrolit iyonlarının birbirinden daha iyi ayrılmış olmasının yanı sıra iletkenliğe katkıda bulunan iyon sayısındaki dūř řt r. Elektrolit derişimi arttırıldığında, iletkenlik belli bir değerde artar ve sonra düşmeye başlar. Bunun sebebi ise derişimin artmasıyla iyon çiftlerinin oluşması ve iyonların polimer zincirleri arasında çapraz baę meydana getirmesidir.

1.2.1.2 İletken Materyal – Polimer Filmleri

Yalıtkan polimerlere iletken özellik kazandırılması, metal ve grafit gibi iletken yapıdaki materyallerin polimerlere eklenmesi ile gerçekleşir. Metal parçalarının polimer zincirine katılması ile iletkenlik artmaktadır. Bu filmlerdeki iletkenlik değeri, iletken parçacıkları arasındaki temas derecesine bağlıdır.

1.2.1.3 Polimerlerde Elektronik İletkenlik

İletken polimerlerde, iletkenliğin sadece konj gasyon ve delokalize olmuş çift bağlı zincirler sayesinde oluşmadığı, polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan ve atlama (hopping) olarak adlandırılan bir faktörün olduğu da belirtilmiştir. Polimer zincirinde elektronik yük; kristal bir yapıda zincir üzerinde, zincirden zincire ve amorf bir bölgede zincirden zincire olmak üzere üç şekilde olmaktadır (şekil 1.4).



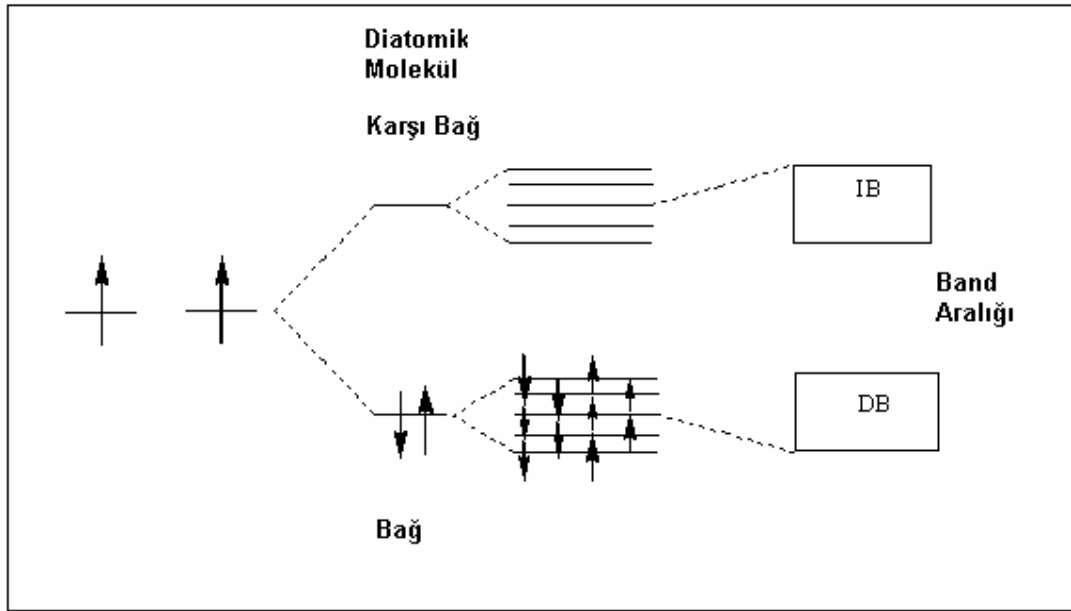
şekil 1.4 Polimer zincir üzerinde elektronik yüklerin hareketi (Karban 2005).

1.2.2 İletkenlik Mekanizması

Maddelerin elektriksel özelliğini gösteren elektronik yapılarını en iyi anlatan teori band teorisidir. İletken, yarıiletken ve yalıtkanlarda olduğu gibi organik polimerlerde de iletkenlik band teorisi ile açıklanabilir.

1.2.2.1 Band Teorisi ve Doping

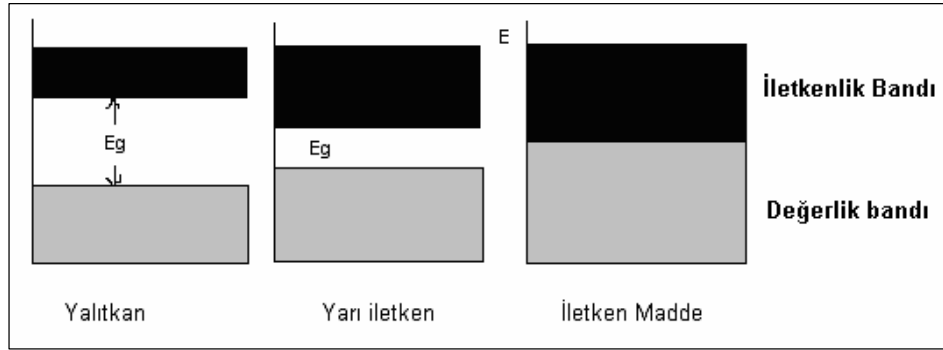
Çok sayıda monomerden oluşan polimer moleküllerini oluşturan atomların sayısının fazla olması bağ ve karşı bağ orbital sayısını artırmaktadır. Bağ orbitallerinin kaynaşmasıyla değerlik bandı, karşı bağ orbitallerinin kaynaşmasıyla da iletkenlik bandı oluşur. Klasik band teorisine göre değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji boşluğuna band aralığı denir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 Polimer moleküllerinde bağ ve karşı bağ orbitallerinin oluşumu (Saçak 2002).

İletken, yalıtkan ve yarıiletken materyaller için bant aralıkları şekil 1.6 da verilmiştir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi 4 eV ise bu materyaller yalıtkandır. Ancak bu enerji farkı 1 eV'nin altında ise, ısı etkisi ile elektronlar hareket edebilir. Bu durumda materyal gerçek bir yarı iletkendir. 0.25 eV'lik bir enerji boşluğunda iletken özellik gösteren materyallerde, elektronların hareketi daha kolay gerçekleşir.

Yarıiletkenlerin elektron geçişine karşı gösterdikleri direnç 10^{-3} - 10^9 ohm arasında, yalıtkan ve iletken için direnç değeri ise sırasıyla 10^{22} ohm ve 10^{-6} ohm civarındadır.



Şekil 1.6 İletken, yarıiletken ve yalıtkanlarda band aralığının gösterimi (Saçak 2002).

Tek elektronlu metaller başka bir metal atomuyla kovalent bağ yapmazlar. Bu nedenle metallerin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji aralığı yoktur. Elektron aktarımı, kısmen dolu değerlik bandından iletkenlik bandına kolaylıkla sağlanır. Metallerde elektronların bir enerji seviyesi bulmaları için band aralığını geçmeleri gerekmez. 10^{+2} S.cm⁻¹ den daha yüksek iletkenlik gösteren materyaller metalik özellik gösterirler.

Yalıtkan materyallerde değerlik bandı tamamen elektronlarla dolu olup, iletkenlik bandı ile belli büyüklükte bir enerji aralığı ile ayrılmıştır. Bu da elektronların bir yöne akımını zorlaştırır. Yarıiletkenlerde, değerlik bandından iletkenlik bandına elektronların akışı yeterli enerji ile gerçekleşir. Yapıda bulunan çiftleşmemiş elektronlar, ısı ve ışık etkisi ile değerlik bandının en üst seviyesinden, iletkenlik bandının en düşük seviyesine geçebilirler. Band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçük olan yarıiletkenler 10^{-6} - 10^2 S/cm arasında iletkenlik değerine sahiptir.

Polimer molekül atomları birbirine kovalent bağlarla bağlanırlar. Aralarında zayıf moleküllerarası etkileşimler olduğu için, band teorisi polimerler için tam uygun değildir. Bu yüzden makroskobik düzeydeki iletkenlik, elektron hareketi ile sağlanır. Bu da hem zincir boyunca hem de zincirden diğer zincire doğru olur.

Yarıiletken polimerlerin elektriksel iletkenliği, dış kaynak yardımıyla ortama elektronların eklenmesi veya uzaklaştırılması ile sağlanır. Polimer zincirine elektron eklenmesi,

elektrokimyasal hücrede indirgenme veya elektron veren moleküllerin ilavesiyle; elektron uzaklaştırılması ise elektrokimyasal yükseltgenme veya elektron alıcı maddelerle polimer molekülünün muamele edilmesi şeklinde gerçekleşir. Yarıiletken materyallerin iletkenlik değeri ise $10^{-5} - 10^{+2}$ S/cm arasındadır. Oda sıcaklığında iletkenlik değeri $10^{-12} - 10^{-5}$ S/cm arasında olan materyaller yarıiletken davranış gösterirler. İletkenlik seviyeleri düşük olduğu için elektronik cihazlarda kullanılamazlar.

Elektriksel iletkenlik; yük taşıyıcı türlerin sayısı, her bir taşıyıcının üzerindeki yük ve taşıyıcının mobilitesi ile doğru orantılıdır. Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik (σ) ;

$$\sigma = e n' \mu \quad (1.1)$$

eşitliği ile verilir.

n' : Birim hacim başına düşen taşıyıcı sayısı

μ : Taşıyıcı hareketliliği

e : Her bir taşıyıcı üzerindeki yük

Yarı iletken ve konjuge polimerlerde elektriksel iletkenlik, değişebilen elektriksel alanda sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Bu ilişki aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (Seanor 1982).

$$\sigma = \sigma_o \exp [- Ea / kT] \quad (1.2)$$

Bu eşitlikte ;

σ : Öz İletkenlik (S.cm⁻¹)

σ_o : Sabit

k : Boltzman sabiti (1.38×10^{-23} Joule / K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Ea : Aktifleşme enerjisidir (Camsı geçiş sıcaklığına (T_g) yakın bir değerdeki enerji).

İletken polimerlerin temel özelliği, elektroaktif monomerik ünitelerin zincir konjugasyonudur. Monomerler π elektron sistemi yoluyla etkileşime girerler. İletken polimerleri hazırlamak için uygun bir reaktif ile konjuge π bağlarına sahip polimerleri indirmek veya yükseltmek

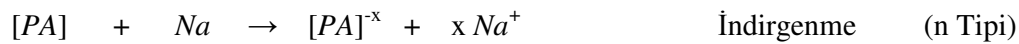
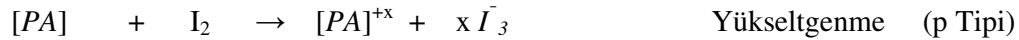
gerekir. Bu işlem “doping” olarak adlandırılır. Bu işlemle polimerde değerlik kabuğundaki elektronlar yükseltgen reaktif ile koparılır ve değerlik kabuğu pozitif yüklü hale gelir ya da indirgen reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Ortamda bulunan karşı iyonlar “dopant” olarak adlandırılır.

Doping işlemi sırasıyla; yükseltgenme sonucu polimer zinciri üzerinde pozitif yükler oluşacağından “p-tipi doping”, indirgenme sonucu polimer zinciri üzerinde negatif yükler oluşacağından “n-tipi doping” olarak ifade edilir. Dopant polimerin iletkenlik bandına elektron katkısında bulunursa verici (donör), valens bandından elektron alırsa alıcı (akseptör) olarak adlandırılır.

Doping işlemi kimyasal ve elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Polimerlerin iletkenlikleri doping işlemi ile artırılabilir. Kimyasal doping işleminde, Br₂, FeCl₃, AlCl₃, SbF₅, I₂, AsF₃ gibi dopant moleküller kullanılarak organik maddelerin redüksiyonu ve oksidasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal doping işleminde ise yükseltgenme ve indirgenme için gerekli enerji dış voltaj kaynağı ile sağlandığı gibi karşı iyon da destek elektrolitten sağlanır.

1.2.2.2 Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları

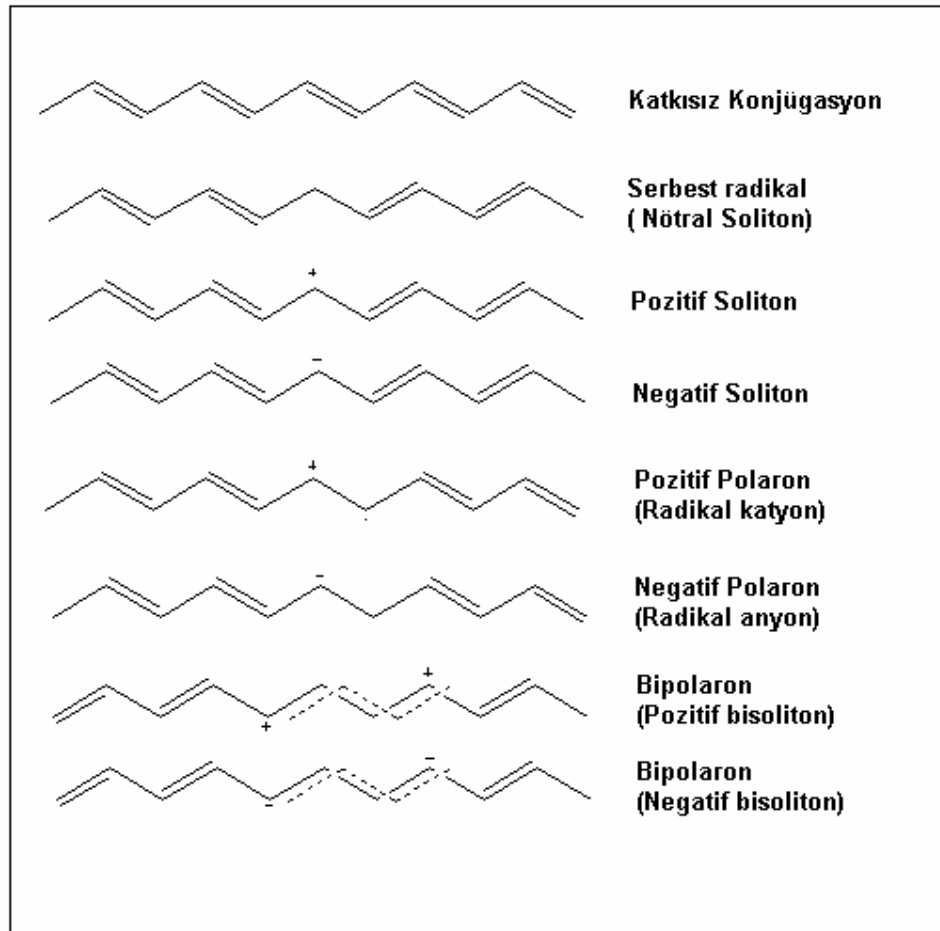
İletken polimerlerin ortak özelliği konjuge çift bağa sahip olmalarıdır. Bu konjuge sistemin herhangi bir noktasında oluşturulan hata merkezleri bütün sistem tarafından hissedilir. Kimyasal ve elektrokimyasal katkılama ile polimer zinciri üzerinde oluşturulan bu hata merkezlerine “soliton” veya “polaron” denir. Katkılama sonucu ilk olarak çift bağ kırılır ve bunu elektronun polimer zincirinden yükleyene transferi veya polimer zincirine elektron eklemesi takip eder. Bu işlem sırasıyla; yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-tipi doping, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-tipi doping olarak isimlendirilir.



Burada poliasetilen (PA) zincirinin polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu gösterir. Aynı zincir üzerine ikinci bir elektron eklenmesiyle

çiftleşmemiş elektron içeren bipolaron (negatif bisoliton) yapısını, pozitif polarondan bir elektron koparılması işlemi ile de bipolaron (pozitif bisoliton) yapısını oluşturur. Bipolaron çiftleşmemiş elektron içirmez, ancak band aralığında bulunan elektronlar, iletkenlik bandı ile kendileri arasındaki düşük enerji düzeyini kolayca geçerek iletkenlik bandına atlayabilir. Bipolaronlardaki pozitif yüklerin hareketliliğinin yüksek olması nedeniyle iletkenliğe asıl katkıda bulunanların, bipolaronlar olduğu bilinmektedir (Kulukov et al. 2002). Şekil 1.7 de konjugasyon hataları poliasetilen üzerinde gösterilmiştir.

Polimerler iletkenlik özelliğini, doping işlemi ile oluşan soliton, polaron ve bipolaron gibi yapılarla kazanmaktadır. Soliton türü hata merkezlerinde, elektron aktarımı zincir boyunca olur. Bipolaronik hataların ise, bir zincir üzerinden diğerine atladığı belirtilmiştir. Sonuç olarak polimerin yükseltgenme seviyesi ne derece artarsa, iletkenlik de o derece artacaktır.



Şekil 1.7 Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri (Karayünlü 2002).

1.3 İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ

İletken polimerlere dönüşebilen konjuge yapılı anilin, pirol, furan, tiyofen gibi monomerlerin polimerizasyonunda kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler öncelikli olmak üzere pek çok yöntem kullanılmaktadır. İletken polimerlerin eldesinde önemli olan π elektron konjugasyonunun geliştirilmesidir.

İletken polimerler aşağıdaki yöntemlerle sentezlenebilir. Bunlar;

1.3.1 Piroliz

İletken polimer sentezinde kullanılan en eski yöntemdir. Bu yöntemin temeli, oksijensiz ortamda ısı verilen polimerin yapısında bulunan heteroatomların (halojenler, oksijenler, azot v.b.) uzaklaştırılarak aromatik yapıların oluşturulmasıdır (Grossie and Micheill 1958). Bu yöntemde konjugasyon uzaması ile yük taşıyıcı hareketliliğini ve oluşturulan serbest radikallerle yük taşıyıcılarının sayısı artırılır. Bu serbest radikaller, anyonik ya da katyonik yapıları oluşturmak için elektron alıcı yada verici etki gösterebilirler. Oluşan polimer örneklerin yapısı, piroliz prosesinin gerçekleştiği ortamın şartlarına bağlıdır.

1.3.2 Katalitik Polimerizasyon

Katalitik polimerizasyon 1950 lerde kendi adıyla anılan Ziegler-Natta katalizörlerinin polimer sentezinde kullanımıyla gelişmiştir. Ziegler-Natta katalizörleri genelde grup IVB-VIIIB geçiş metalleri bileşikleri “katalizör” ve IA-III A grubu metallerin organometalik bileşikleri “kokatalizör” olarak tanımlanmıştır. Bu katalizörler polimerizasyonu başlatarak monomer birimlerinin polimer zincirlerine aynı düzlemde katılmalarını sağlarlar.

1.3.3 Kimyasal Polimerizasyon

İletken polimerlerin kimyasal sentezi, monomerin uygun bir çözücüde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgenme veya indirgenme aracı kullanılarak uygun sıcaklık ve basınç altında gerçekleşir. Bu yöntem, uygun maliyetle olması ve istenilen miktarda polimer elde edilebilmesi nedeniyle endüstriyel alanda tercih edilir. Ancak polimerizasyon işleminde

yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları vardır.

Kimyasal yöntemle polimer sentezinde uygun dopant maddesi ve katalizör kullanılması önemlidir. Çözücü olarak metanol doping maddesi olarak FeCl_3 kullanılarak pirolün kimyasal polimeri hazırlanmış ve yapılan ölçümler sonucu iletkenliğinin 190 S cm^{-1} 'e ulaştığı görülmüştür (Machida et al. 1989).

1.3.4 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Birçok konjuge monomerler elektrokimyasal olarak yükseltgenebilirler. Heterosiklik monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerizasyonlarının hazırlanması monomerlerin oksidasyon potansiyeline bağlıdır (Özkara vd. 2004). Bu yöntemle, monomer uygun bir çözücü ve destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda elektrot yüzeyinde film tabakası olarak ya da çözeltide polimer elde edilmektedir. Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal katyon zinciri büyümekte ve bunlar iletken polimer zinciri oluşturmaktadır. Bu yöntemde monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü, destek elektrolit ve elektrotlarla reaksiyon vermemesine dikkat edilmelidir.

İletken polimerlerin sentezinde elektrokimyasal polimerizasyon kimyasal yöntemle göre daha çok tercih edilir. Bunun en önemli nedenleri film kalınlığı ve morfolojisinin daha iyi kontrolü ve homojen polimerlerin oluşumudur. Ayrıca polimerizasyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi, polimerik örneklerin elektrot yüzeyinde oluşması, doping prosesi ve polimerizasyonun aynı anda yürümesi, istenilen dopantın kullanılabilir oluşu ve potansiyel kontrolü ile kopolimer oluşumuna izin vermesidir. Elektrokimyasal polimerizasyon elektroliz ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir.

1.3.4.1 Elektroliz

Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları genellikle, sabit akım elektrolizi ve sabit potansiyel elektroliz teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir.

Sabit Akım Elektrolizi:

Sabit akım elektrolizinde, iki elektrotlu elektroliz hücresi kullanılır. Bu elektrotlar arasında uygulanan akım sabit olduğu anda potansiyel değişir. Burada potansiyel değişimi nedeniyle, elektroliz hücresindeki çözücü, elektrolit ve monomer sistemlerinin istenmeyen indirgenme ve yükseltgenme değerlerine ulaşması sonucu, istenmeyen ürünlerin meydana gelmesine neden olur.

Sabit Potansiyel Elektrolizi:

Sabit potansiyel elektrolizinde, potansiyel sabit tutulurken akım değişimine izin verilir. Bu yöntem sabit potansiyel altında gerçekleştiği için istenilmeyen radikal veya iyonların oluşumu önlenmiş olunur. Sabit potansiyel elektrolizinde, üç elektrotlu elektroliz hücresi kullanılır. Çalışma elektrotu ve referans elektrotu arasındaki potansiyel potansiyostat tarafından istenilen değere ayarlanır. Sabit potansiyel elektrolizi ile sabit tutulan potansiyelde elektrokimyasal polimerleşme ile elektrot yüzeyinde polimerler sentezlenir.

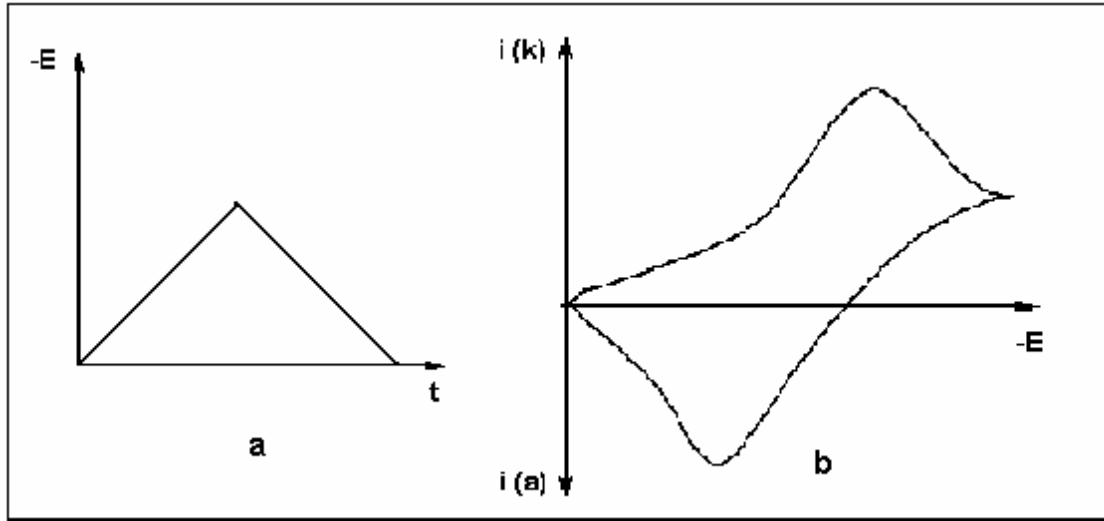
Sabit potansiyel elektrolizinde üçlü elektrot sisteminin kullanılmasının avantajları vardır. Bunlar; uygun referans elektrot kullanılarak çalışma elektrotundaki istenilen potansiyeli sabit tutmak, elektroliz hücresindeki IR düşüşünü ortadan kaldırmak ve referans elektrottan geçen aşırı akımı engel olmaktır.

1.3.4.2 Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri tekniği; polimer, monomer ve polimerizasyon ortamında bulunan diğer elektroaktif türlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemeye kullanılan bir yöntemdir. CV yöntemi ile indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli ölçülür. Bu yöntemde hücrede çalışma elektrotu ile karşıt elektrotu arasında zamanla değişen potansiyel uygulanır. Buna karşın çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasından geçen akım ölçülür. İstenilen potansiyel aralığında yapılan bu taramalar sonucunda elde edilen akım gerilim değerleri grafiğe geçirilerek voltamogramlar elde edilir (Şekil 1.8).

Çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel elektroliz hücresi içinde bulunan elektroaktif maddenin yükseltgenme veya indirgenme potansiyeline ulaşınca elektrot yüzeyindeki madde

hızla tükenir. Çalışma ve karşıt elektrotlar arasındaki ölçülen akım artar. Bunun sonucunda elektrot yüzeyi ile çözelti arasında oluşan derişim farkı, çözeltiden elektrot yüzeyine kütle aktarımına neden olur. Kütle aktarımı hızı, elektronların aktarım hızından düşük olduğundan akımda düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir. Oluşan bu pikin tepe noktasına karşılık gelen potansiyele *oksidasyon veya redüksiyon pik potansiyeli* denir.



Şekil 1.8 a) Dönüşümlü voltametriye elektroda uygulanan potansiyel programı (Macit 1999)
b) Elde edilen akım-gerilim eğrileri

Dönüşümlü voltametri yönteminde tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli $E_p(a)$ ile katodik pik potansiyeli $E_p(k)$ arasında $(0.059 / n)$ volt'luk bir potansiyel farkı olmalıdır. Bu piklerin ortalaması redoks tepkimesinin potansiyeline eşittir. Anodik pik akım katodik pik akımına oranı 1 olduğunda ileri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlıdır. Ürünün kararlı olmadığı durumda anodik pik akımının değeri katodik pik akımının değerine göre daha küçük ve ürün tamamen tükendiğinde pik tamamen yok olur.

Dönüşümlü voltamogramların incelenmesi ile elektroliz hücresi içinde bulunan elektroaktif türler hakkında geniş bilgi edinilebilir. Sistemin hangi potansiyelde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin çözelti tepkimesi ile ilerleyip ilerlemediğini, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimelerinde yer alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadığını anlamak mümkündür. Ayrıca tarama hızının değiştirilmesi ile pik yükseklikleri kullanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal

reaksiyon olayları, ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında bilgi edinilebilir. Bu yöntemle ileri taramadan kinetik verilere de ulaşılabilir.

Dönüşümlü voltametri yöntemiyle çalışılırken bazı noktalara dikkat edilmelidir. Çalışılan maddenin elektrot yüzeyinde kaplama yapmaması için tarama yapılırken her döngü sonucunda elektrot temizlenmelidir. Çalışma ve karşıt elektrot olarak platin (Pt), paslanmaz çelik alaşım, v.s. referans elektrot olarak Ag, $\text{AgCl}_{(s)}$, Hg, $\text{Hg}_2\text{Cl}_{(s)}$, Hg, $\text{Hg}(\text{SO}_4)_{(s)}$ kullanılabilir.

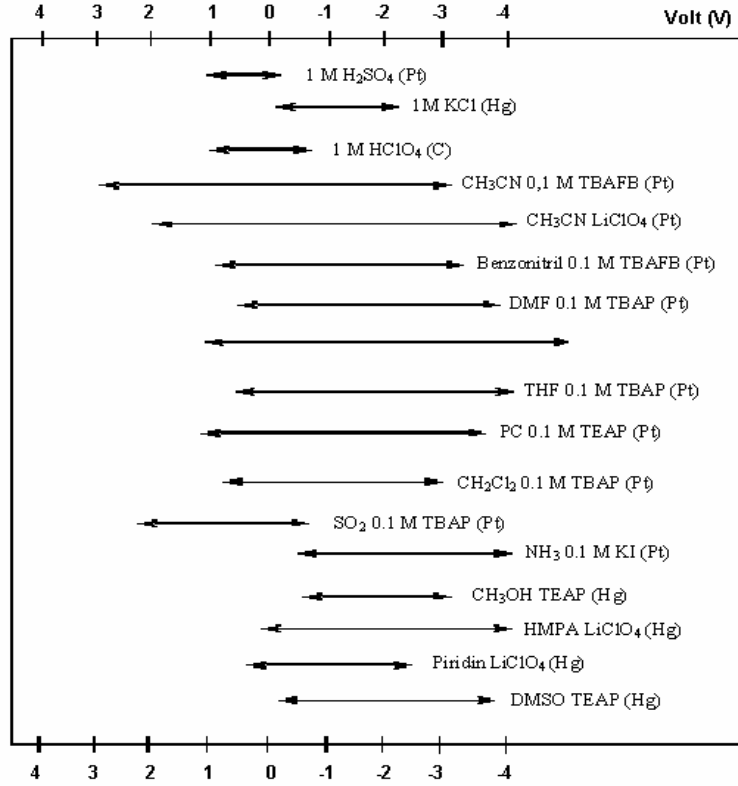
Maddenin elektron transferini net olarak gözlenebilmesi için tarama hızı iyi ayarlanmalı, ayrıca kullanılacak çözücü-destek elektrolit sistemlerinin potansiyel aralıkları dikkate alınmalıdır. Çözücü ve destek elektrolitler, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde reaksiyona katılmamalıdır.

Bu yöntem ile çalışıldığında kullanılan destek elektrot seçimi önemlidir. Destek elektrot anyonlarının yükseltgenme potansiyelleri kullanılacak monomerin yükseltgenme potansiyellerinden daha yüksek değerde olmasına dikkat edilmelidir. Anyonların yükseltgenme potansiyeli, monomerin yükseltgenme potansiyeline eşit veya daha düşük olduğunda destek elektrot anyonları reaksiyona katılır. Bu da polimerizasyonun farklı bir mekanizmadan yürümesine ve başka ürünlerin oluşmasına neden olur.

Elektrokimyasal polimerizasyon, genel olarak organik maddelerin su içerisindeki çözünürlüğü çok az olduğundan susuz ortamda gerçekleştirilir. Yükseltgenme ve indirgenme olaylarına karşı gösterdikleri direnç ve dielektrik sabitlerinin uygun oluşlarından dolayı susuz ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal işlemlerde en çok kullanılan çözücüler asetonitril ve propilen karbonattır. Bazı çözücü-destek elektrot sistemleri için uygun potansiyel aralıkları Şekil 1.9'da verilmiştir.

1.4 ELEKTROKİMYASAL REAKSİYON MEKANİZMALARI

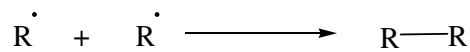
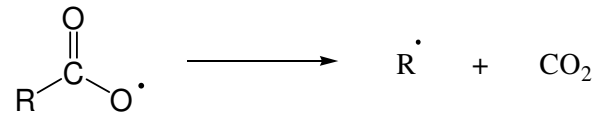
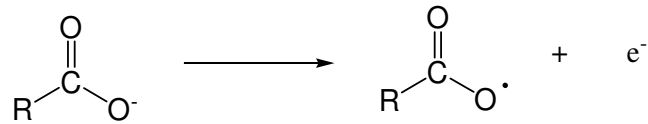
Elektrokimyasal polimerizasyon, serbest radikalik başlama, anyonik başlama ve katyonik başlama mekanizmaları üzerinden ilerlemektedir.



Şekil 1.9 Bazı çözücü-destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları (Macit 1999).

1.4.1 Serbest Radikalik Başlama

Bu reaksiyonda, karboksilat anyonlarının elektrolizi ile hücrenin anot kısmında radikaller meydana gelir. Meydana gelen açiloksi radikali karbondioksit kaybederek alkil radikalini verir. Bu alkil radikallerde dimerik ürünler oluşturur.



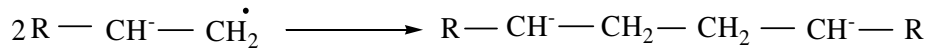
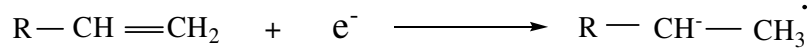
Alkil radikalleri olefinik bileşiklerin polimerizasyonunu başlatabilir. İlk olarak 1849 yılında gerçekleştirilmiş ve Kolbe reaksiyonu olarak adlandırılmıştır.

1.4.2 Anyonik Başlama

Anyonik başlama, doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde gerçekleşir.

1.4.2.1 Doğrudan Anyonik Başlama

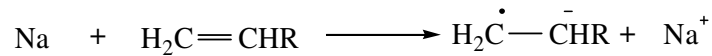
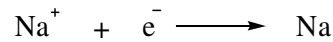
Tetraalkil amonyum tuzları gibi elektroinert özellikteki elektrolit içeren polimerizasyon reaksiyonu doğrudan başlar. Monomerin indirgenme potansiyeli, elektroinert elektrolitlerden daha az katodik ise, monomer kolayca indirgenir. Doğrudan gerçekleşen polimerizasyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Radikal anyon oluşturmak için, katotdan monomerin en düşük seviyedeki boş molekül orbitaline elektron doğrudan transfer edilir.

1.4.2.2 Dolaylı Anyonik Başlama

Sodyum tuzlarının elektrolit olarak kullanılan polimerizasyon reaksiyonunda monomer kolayca indirgenir. Bu reaksiyonun başlaması aşağıdaki mekanizmaya göre gerçekleşir.



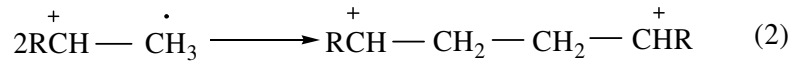
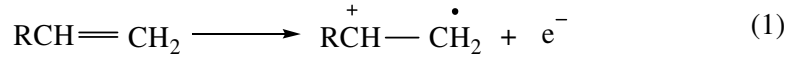
Bu mekanizmanın ilk basamağında kullanılan sodyum metali polimerizasyonu başlatır ve polimerizasyon sırasında oluşan radikal anyonlar ve dianyonların büyümesi ile polimer oluşur. Bu yöntemde kullanılan elektrolitin metal iyonları monomerden daha düşük katodik pik potansiyeline sahip olmalıdır. Yoksa, öncelikle monomerin radikalik anyon oluşumu ile polimerizasyon doğrudan anyonik başlama mekanizması ile gerçekleşmiş olacaktır.

1.4.3 Katyonik Başlama

Katyonik başlama, doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde gerçekleşir.

1.4.3.1 Doğrudan Katyonik Başlama

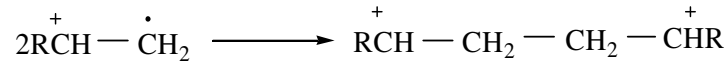
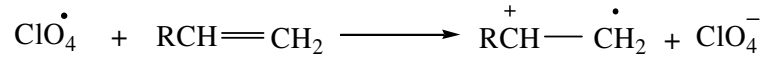
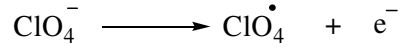
Bu mekanizmanın başlangıç basamağında oluşan monomerin radikal katyonları yada dikatyonları, anotta monomerin en dışta yer alan molekül orbitalinden (HOMO) doğrudan elektron transferi ile gerçekleşir. Bu mekanizma şu şekilde gerçekleşir;



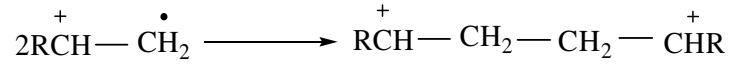
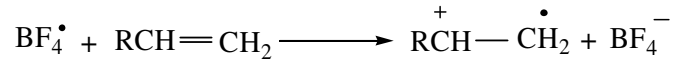
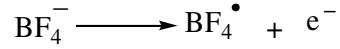
Polimerizasyon sırasında, monomerin radikal katyona dönüşebilmesi için, elektrolit potansiyeli, monomerin yükseltgenme pik potansiyelinden yüksek olmalıdır (1). Daha sonra ikinci elektronunu vererek dikatyon formuna dönüşür (2). Oluşan radikal katyonlar veya dikatyonlar polimerizasyonu başlatarak zincir büyümesi sağlanır.

1.4.3.2 Dolaylı Katyonik Başlama

Dolaylı katyonik başlama ile ilgili ilk çalışmalar metilmetakrilat, izobütilvinileter ve stirenin elektrokimyasal katyonik polimerizasyonu üzerine olmuştur. Polimerizasyon işlemlerinde elektrolit olarak tetrabütilamonyum perklorat veya tetrabütilamonyum tetrafloroborat kullanılarak, polimer anotta elde edilir. Bu polimerizasyon mekanizması aşağıdaki gibi gerçekleşir.



ve



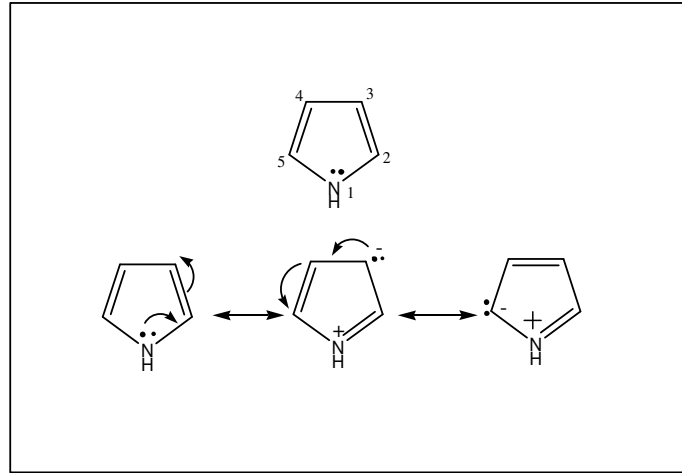
Dolaylı katyonik başlama yöntemiyle polimerizasyon işleminde, monomerin yükseltgenme pik potansiyel değerinin, elektrolitten daha yüksek olması gerekir. Bu koşullar altında radikal katyonlar ve dikatyonlar oluşarak makro yapılar oluşur. Aksi taktirde, öncelikle monomerin radikal katyon oluşumu sonucu, polimerizasyon doğrudan katyonik başlama mekanizması ile gerçekleşmiş olacaktır.

BÖLÜM 2

PIROL VE POLİPIROL

2.1 PİROL VE POLİPİROLÜN YAPISI

Pirol, taş kömürü katranında, kemik ve boynuz gibi hayvansal atıkların destilasyonundan elde edilen katranlarda bulunan renksiz bir sıvıdır (Dede ve Gülce 2006). Heterosiklik aromatik organik bileşik olan pirolün kaynama noktası 131 °C, erime noktası -23 °C, molekül ağırlığı 67.09 g/mol, kırılma indisi 1.5090, yoğunluğu 0.967 g/cm³ tür. Yanıcı ve ışığa duyarlı olan pirol, havayla teması sonucunda kolayca oksitlenebilir ve kahverengi olur. Destile edildiğinde renksiz ve kokusu kloroforma benzeyen bir sıvıdır. Pirol, diğer aromatik bileşiklere göre daha düşük bazikliğe sahiptir. Bunun sebebi, aromatik halkanın içinde delokalize olabilen çiftleşmemiş elektronların yalnız azot atomunda olmasıdır. Pirol monomerinin molekül yapısı ve rezonans formu Şekil 2.1 de verilmiştir.



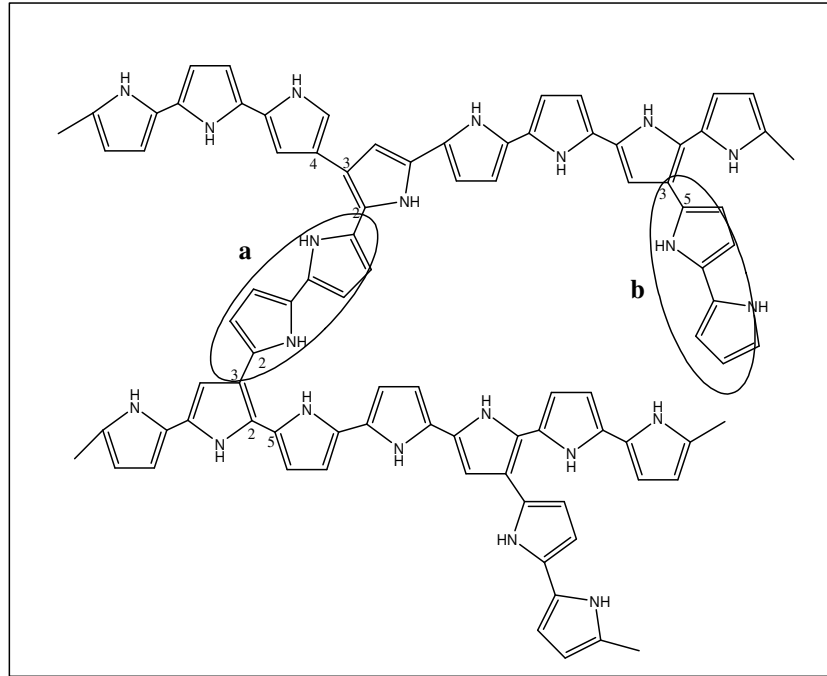
Şekil 2.1 Pirol ve rezonans formunun yapısı (Karayünlü 2002).

Pirol ve türevleri halkada yüksek elektron yoğunluğuna sahip olan bileşiklerdir. Bundan dolayı bu bileşikler elektrofilik ve yer değiştirme reaksiyonlarına karşı son derece aktif iken,

nükleofilik reaksiyonlara karşı daha az aktiftir. Piyol, elektrofilik sübstitysyon reaksiyonunu 2 ve 5 pozisyonlarında yüksek, 3 ve 4 pozisyonlarında düşük verimle gerçekleştirir.

Polipiyol ilk olarak 1968 yılında elektrokimyasal olarak sentezlenmiş olup, sulu yada susuz ortamda çeşitli dopant anyonları kullanılarak kimyasal ve elektrokimyasal olarak hazırlanmıştır (Hacaloğlu et al. 2001).

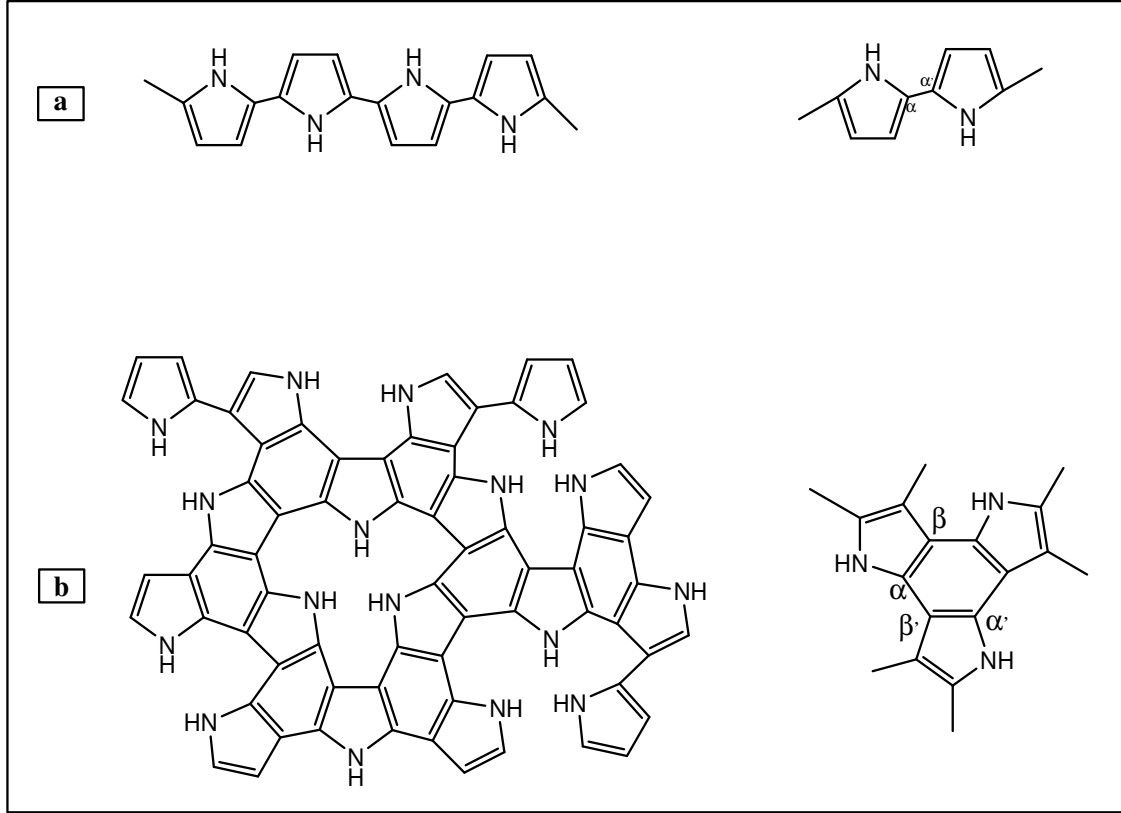
Pfluger ve çalışma arkadaşları birçok piyol birimlerinin döz zincir oluşturmak için 2 ve 5 pozisyonlarında birleşme oluştururken, X-ışını fotoelektron spektroskopi (XPS) yöntemiyle belirledikleri elektrokimyasal sentezli polipiyol örneklelerinin ise yapısında 2 ve 3 pozisyonlarından ~ %33 zincir içi (en yakın polimer omurgasına bağlı) veya yan zincir (bir polimer omurgasına bağlı) bağlantısı oluşturduğunu göstermişlerdir (şekil 2.2) (Joo et al. 2000).



şekil 2.2 Polipiyol filminin kimyasal yapısındaki zincirii bağlanmaları (a) ya da yan zincirler (b) içinde 2-3 konumlarından bağlanma şeklinin şematik gösterimi (Joo et al. 2000).

Yapılan çalışmalarda polimerizasyon sırasında oluşan akım yoğunluğunun polimer iletkenliğini etkilediği belirlenmiştir. Düşük akım yoğunluklarında tek boyutlu polipiyol oluşturulmakta ve bu şekilde oluşturulan filmlerin iletkenlikleri 0.2 S/cm civarında, yüksek akım yoğunluğunda elde edilen polipiyol filminin iletkenliğinin ise 100 S/cm civarında olduğu

gözlenmiştir. Düşük akım yoğunlukları α - α' monomer birimlerinin birleşmesini içerir. Diğer bir durum olan yüksek akım yoğunlukları ise α - β' monomer birimlerinin birleşmesini içerir (Schmeiber et al.1999)(Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Piyrol monomerlerinin α - α' (a) ve α - β' (b) konumlarından bağlanmalarını gösteren örnekler (a; tek boyutlu polipiyrol, b; iki boyutlu polipiyrol yapısı) (Schmeiber et al.1999).

İletken polimerler potansiyostatik, galvanostatik veya dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile biriktirilebilir. Elektropolimerizasyon, çözücü, monomer konsantrasyonu, elektrolit çeşidi, sıcaklık, elektrot malzemesi ve uygulanan elektriksel şartlar gibi epeyce çok deneysel değişken içerir. Uygulanan elektriksel şartlar polipiyrol filmlerinin hem yapısını, hem özelliklerini ve hem de polimer üretme hızını etkilemektedir (Saraç ve Sönmez 2002).

Polipiyrol, sentez kolaylığı, optik ve elektriksel özellikleri, oksitlenmiş haldeki kararlılığı, teknolojik uygulamalar için kullanışlı olması gibi bir takım sebeplerden dolayı en çok çalışılan iletken polimerlerden biridir (Saraç ve Sönmez 2002). İlk olarak Dall'Olio ve arkadaşları tarafından 1968 yılında sülfürik asit ortamında pirolün yükseltgenmesi ile platin

elektrot üzerinde toz halinde polipirol üretilmiştir. Esnek ve kararlı yapıdaki polipirol, 1979 yılında Diaz ve arkadaşları tarafından asetonitril ortamında pirolün anodik yükseltgenmesi ile elde edilmiştir. Bu çalışmalar elektrokimyasal yoldan elde edilen filmlerin iletkenliğinin kimyasal yolla elde edilen filmlerin iletkenliğinden daha fazla olduğunu gösterir. Polipirol filminin iletkenliği özellikle nitrat, klorit, sülfat, tetrafloroborat, tetrametilamonyum toluen sülfonat, polistirensülfonat, polivinilsülfat, polivinilalkol ve EDTA gibi anyonların katkılanmasıyla değişmektedir (Yuan et al. 1999).

İletken polimerlerden biri olan polipirol, kimyasal ya da elektrokimyasal olarak hazırlanabilir. Polipirolün n-heksaflorofosfat (PF6) varlığında elektrokimyasal sentezi ile DBSA (dodasilbenzosulfonik asit) veya NSA (naftanilsülfonik asit) gibi m-kresol çözücü içindeki kimyasal senteziyle üretilen örneklerin X-ışını fotoelektron spektroskopi (XPS) sonuçları karşılaştırılmıştır. Polipirol-DBSA (m-kresol) örneklerinin zincir içi bağlantılarının veya yan zincir yüzdesinin elektrokimyasal sentezli polipirol-PF6 örneklerine kıyasla yaklaşık %10 azaldığı gözlenmiştir (Joo et al. 2000).

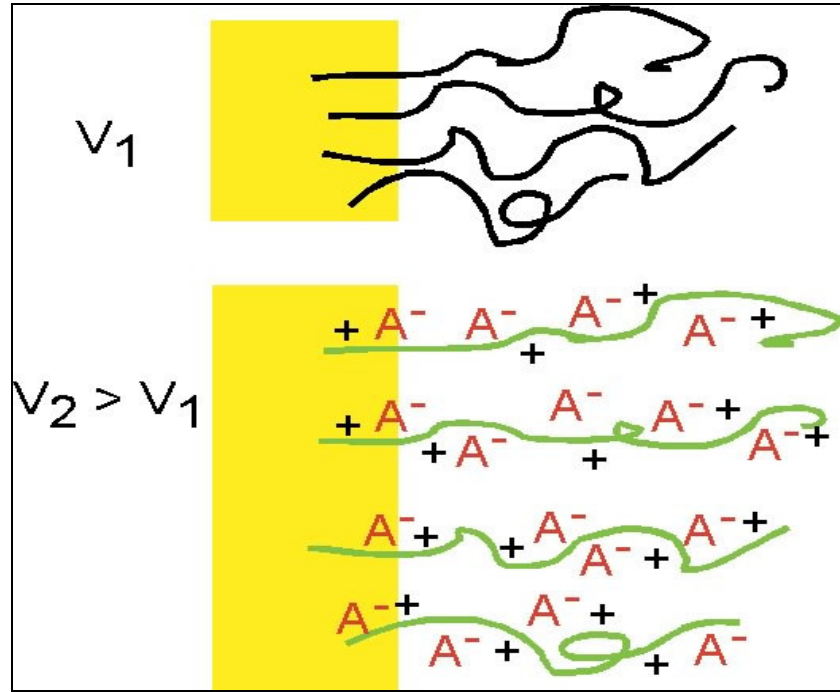
İletken polimerler delokalize π elektronları ve çapraz bağlanmaları nedeniyle herhangi bir çözücüde çözünmezler. Polipirolün çözünürlük probleminin üstesinden gelmek için değişik oksitleme ajanları kullanılarak polianyon varlığında pirol oksidatif olarak polimerleştirilmiştir. Düşük oksidasyon potansiyelinde polimer iletkenliğinin arttığı ve maksimum absorpsiyonda bataklık kaymaya sebep olduğu görülmektedir. Bu da az dallanmaya, daha uzun zincir ve daha az yapısal bozukluğa neden olur (Saraç ve Sönmez 2002).

İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi farklı elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan biri de alüminyum elektrot üzerine 2.0 V sabit potansiyel altında, 0.5 M pirol içeren 0.1 M NaNO₃ sulu çözeltisinde polipirol filmi üretilmesidir (Eftekhar et al. 2006).

Osaka et al. polipirol filminin sulu alkali çözelti içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilebileceğini açıklamıştır. Inganas et al. polipirol filmin iletkenliğinin alkali çözelti içine daldırılmasından sonra büyük ölçüde azaldığını, Kuwabata et al. alkali çözelti içinde bekletilen polipirol filminin elektroaktif durumdan, elektroinaktif duruma geçişinin nedeni olarak yapıda bulunan N-H bağlarının bozulmasından kaynaklandığını göstermiştir. Xie et al.

polipirol filminin FT-IR spektrumunu incelemiş ve alkali çözeltisinde uzun süreli bekletilen polipirol zinciri içinde bazı penta döngüsel (pentacyclic) halkaların açıldığını bulmuştur (Akiyama et al. 2006).

İletken polimerlere uygulanan potansiyel sonucu, elektrokimyasal oksidasyon ve elektrolit içindeki materyallerin indirgenmesine bağlı olarak hacim değişimi gözlemlenir. Polipirol, politiyofen, polianilin gibi iletken polimer filmlerde anodik akım artışı, filmin oksidasyonunu destekler, polimer zincirinden elektronların çıkarılması çift bağ ve bağ açılarını değiştirir. Polimer zinciri boyunca elektrokimyasal uyarılar polimer yapısında hacim değişikliğine neden olduğu gibi anyonlar ve çözücü moleküller de çözeltiden iletken polimer içine doğru hareket ederek, polimerik yapının hacmini değiştirirler (Şekil 2.4)(Otero and Padilla 2004).



Şekil 2.4 Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında polimer yapısındaki hacim değişimi (Smela and Gadegaard 2001).

Yüksek monomer konsantrasyonu genellikle ortamdaki nükleofiller ile oksitlenmiş polimerin veya radikal katyonların yarışını engellemek için kullanılır. Fakat bu parametreler genellikle monomerin oksidasyon potansiyeline bağlıdır. Eğer monomer pirol gibi kolay oksitleniyorsa, parazitik reaksiyonların yarışı fazla önemli değildir ve millimolar seviyelerindeki konsantrasyonlar polimerizasyon için kullanılabilir (Saraç ve Sönmez 2002).

Polipirolün redoks reaksiyonu esnasında filmlerde renk değişimi (elektrokromik özellik) gözlenmektedir (Funt et al. 1985). Polimer indirgenmiş durumda açık kahverengi/sarı renkte iken, yükseltgenmiş konumda siyah bir görünüme sahip olmaktadır (Diaz et al. 1981).

Çözünabilir polipirol filmi, serbest elektron miktarı açısından zengindir. Buna karşılık çözünmeyen polipirol filmlerdeki serbest elektron miktarı daha düşüktür. Dolayısıyla, çözünmenin sağlanabildiği ortamda filmin daha fazla iletkenlik gösterdiği belirtilmektedir (Lee et al. 1997).

Polipirolün mekanik özelliği, iyi mekanik karakteristik özelliğe sahip polimerlerle, kopolimer ve kompozit hazırlanarak artırılabilir. Kompozit ve graft kopolimerler elektrot yüzeyine çoğunlukla tabaka halinde sentezlenirler (Hacaloğlu et al. 2003).

2.2 POLİPİROLÜN SENTEZİ

İletken polimerlerin sentezinde π elektronlarının dağılımı önemli bir rol oynamaktadır. Üretilen polimerin temel yapısında, kullanılan monomerin aromatik yapısı ya da çoklu konjuge bağ yapısı korunmuş olmalıdır. Bu özellikten yola çıkılarak polipirol kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilir. Kimyasal polimerizasyon büyük miktarda iletken polimerlerin hazırlanmasında en fazla kullanılan metottur. Kimyasal polimerizasyonla pirol uygun bir oksidant kullanılarak yükseltgenir. Konjuge polimerlerin bütün türleri bu teknik ile sentezlenebilir (Kumer and Sharma 1998). Elektrokimyasal yöntemle, polipirol filmleri elektrolit çözeltisi varlığında pirolün anodik yükseltgenmesiyle çalışma elektrodu üzerine toplanır.

2.2.1 Kimyasal Yöntem

Bu yöntemle pirol, Fe^{+3} gibi bir yükseltgen kullanılırsa, toz halinde polipirol elde edilebilir. Erime ve çözünme özelliği olmayan toz halindeki polipirolün işlenmesi mümkün değildir. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , ve KMnO_4 gibi bazı yükseltgeyiciler kullanıldığında polimerleşme hızının artmasıyla ürün verimi artmakta, fakat iletkenlikte azalmalar görülmektedir. Pirol, çözücü olarak metanol dopant olarak da 2.5 M FeCl_3 kullanılarak kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliğinin 190 S.cm^{-1} 'e ulaştığı belirtilmiştir (Machida et al. 1989). Polipirol ve politiyofen kimyasal metot kullanılarak homopolimerleri sentezlenmiş, özellikleri

incelenmiş ve FeCl_3 , MoCl_5 , RuCl_3 gibi Lewis asitleri de katalizör olarak kullanılarak üretilen heterosiklik polimer filmlerin oldukça yüksek iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür (Yoshino et al. 1984). Başka bir çalışmada pirol, FeCl_3 katalizörü ve H_2O_2 oksitlenme aracı kullanılarak polimerleştirilmiştir (Ojio and Miyoto 1986, Mohamadi et al. 1986).

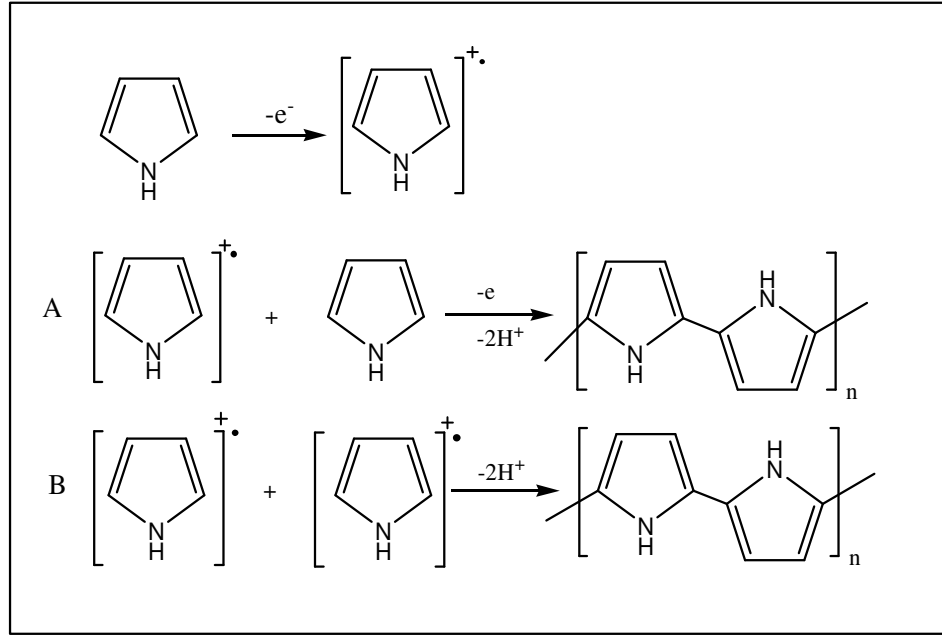
2.2.2 Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal polimerizasyon tekniği, üretilen film kalınlığı, morfolojisinin kontrolü ve daha temiz polimerlerin oluşumu nedeni ile kimyasal yöntemle göre daha çok tercih edilir. Polimerizasyonun oda sıcaklığında gerçekleşmesi ve polimer filmlerin elektrot yüzeyinde homojen olarak elde edilebilmesi nedeniyle pirol daha çok elektrokimyasal polimerizasyon tekniği ile üretilir.

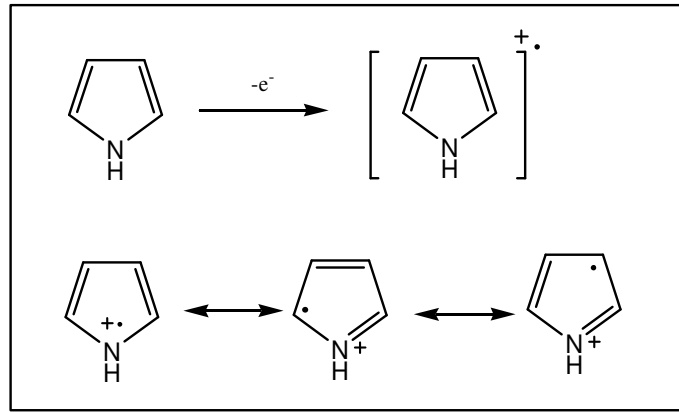
Elektrokimyasal polimerizasyonda, filmler genelde elektrolit çözeltisi varlığında uygun monomerin anodik yükseltgenmesiyle çalışma elektrodu üzerinde toplanır. Sabit gerilim (potansiyostatik), sabit akım elektrolizi (galvanostatik) ve dönüşümlü potansiyel tarama metotları içeren değişik elektrokimyasal teknikler kullanılabilir (Sadki et al. 2000)

Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu, ilk olarak Diaz ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Literatürde en fazla karşılaşılan mekanizma, elektron aktarımı ile başlar ve bir dizi kimyasal reaksiyon ve elektron aktarım reaksiyonlarıyla devam eder. İlk adımda pirol monomeri, bir elektron kaybederek elektrot yüzeyinde katyon radikaline yükseltgenir. Daha sonra, elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu (A) veya radikal birleşme reaksiyonu ile (B), meydana gelen yapıdan iki protonun eliminasyonu sonucu bir dimer oluşmaktadır. Aromatik dimer ve daha büyük molekül ağırlığına sahip oligomerler, aynı reaksiyon mekanizması gereğince polimeri oluşturmaktadır. Her iki polimerizasyon mekanizması da radikal katyon ara ürünü üzerinden gerçekleşmektedir. Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması Şekil 2.5'de gösterilmiştir.

Polimerizasyon ilk olarak pirol monomerinin elektrot yüzeyinde yükselgenmesiyle başlar. Elektroliz hücresine uygulanan potansiyel, çalışma elektrotu yüzeyine yakın çözelti içindeki pirol monomerin karbon atomları arasındaki π bağının kopararak bir elektronun çıkmasını sağlar. Monomerin yapısında fonksiyonlu bir grup yani radikal katyon oluşur (Şekil 2.6).



Şekil 2.5 Piyolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması (Aydın 2002).

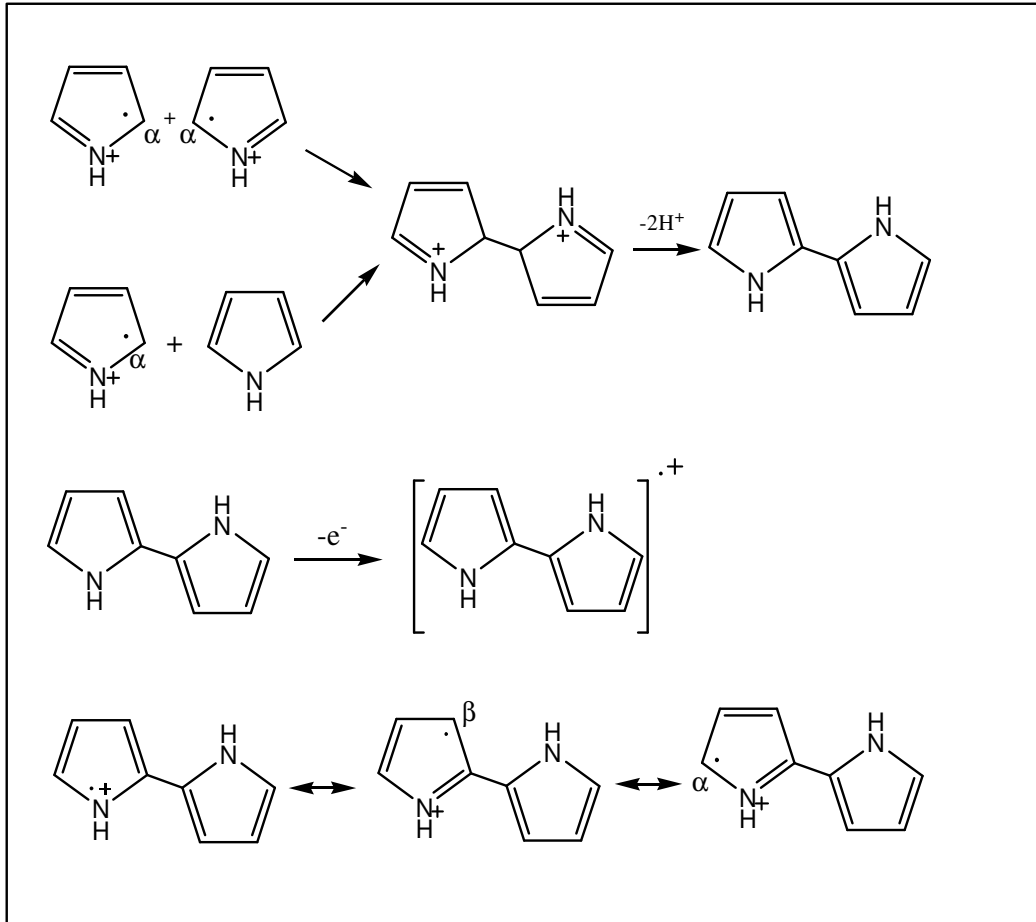


Şekil 2.6 Radikal katyonun oluşması ve rezonans halleri (Karayünlü 2002).

Oluşan radikal katyon, çalışma elektrotu yüzeyine tutunur ve en fazla paylaşılmamış elektron yoğunluğuna sahip çözelti içindeki radikal katyonla α -pozisyonları arasında bağ yaparak dihidromer dikatyon yapısını oluşturur. Eğer radikal katyon çözeltideki monomerle bağ yapacaksa, monomerin karbon atomları arasındaki π bağı koparak fonksiyon gruplu monomer oluşur. Bu fonksiyonel gruplu monomer, elektrot yüzeyine tutunmuş radikal katyon ile bağ yaparak dimeri ve hidrojen atomu atılarak da kararlı yapıdaki dimeri oluşturur (Şekil 2.7). Hidrojen iyonları karşıt elektroda (katoda) giderek hidrojen gazı olarak hücre dışına atılır.

Aynı zamanda radikal katyonlar kendi reaktivliklerine bağlı olarak farklı reaksiyonlara yönelirler.

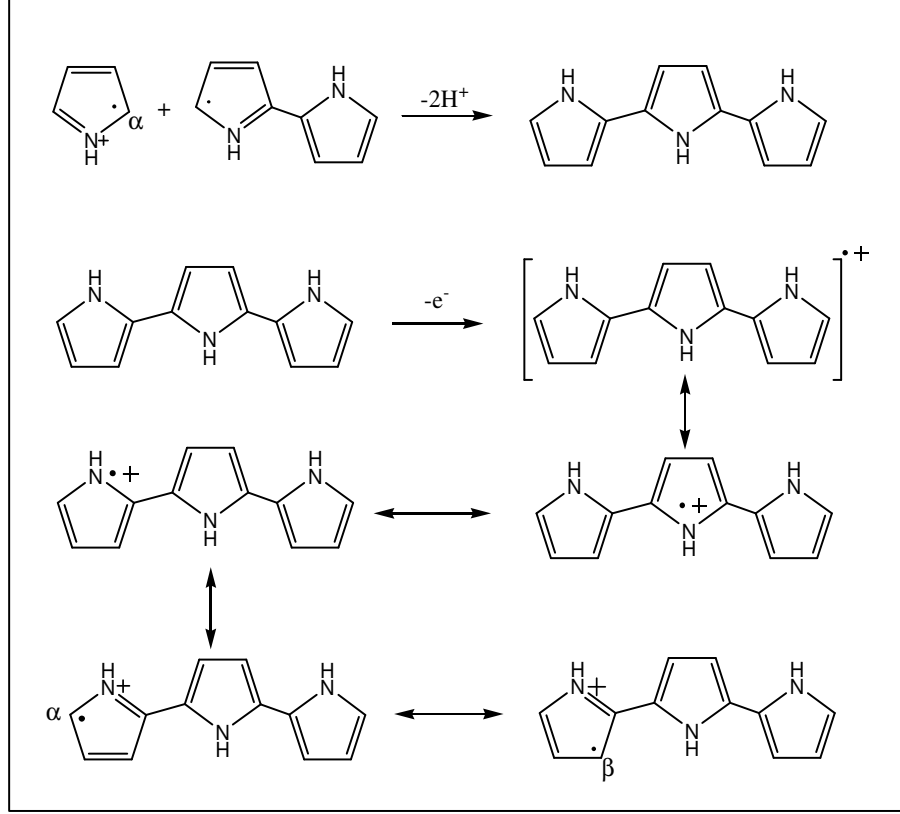
- Radikal katyonlar bir dereceye kadar kararlı olduğunda çözeltiye difüze olabilir ve düşük molekül ağırlıklı çözünebilir ürünler oluşturmak için tepkimeye girerler.
- Radikal katyonlar çok kararsız olduğunda elektrotun yakınında çözücü veya anyonla hızlıca tepkimeye girer ve düşük molekül ağırlıklı çözünebilir ürünler oluştururlar.



Şekil 2.7 Kararlı dimerin oluşumu, yükseltgenmesi ve rezonans halleri (Karayünlü 2002).

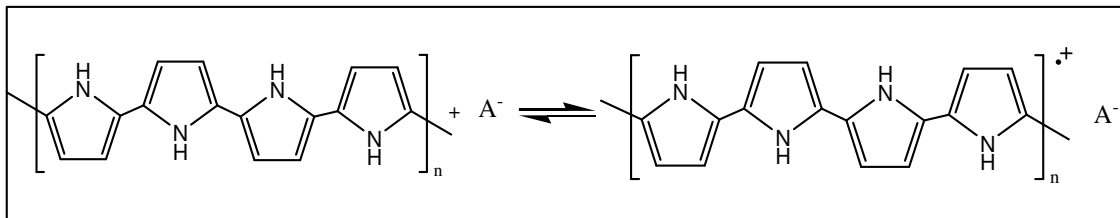
Oluşan dimerin yükseltgenme gerilimi monomerin yükseltgenme geriliminden daha düşük olduğundan uygulanan gerilimde kolaylıkla yükseltgenir. Dimerin α -pozisyonu çok reaktif bölge olduğundan radikal katyon bu konumda birleşerek trimer dikatyonu oluşturmak üzere tepkimeye girer. Oluşan trimer α ve β -pozisyonlarından oligomerlerle birleşme reaksiyonuna uğrayabilir. β -pozisyonu sterik olarak engellendiğinde α -birleşmesi üstün olacaktır. Oligomer zinciri büyüdükçe α - birleşmesi yanında β -bağlarının oluşum sayısı da artar. β -birleşmesi

polipirolün zayıf kristalinitesinin sorumlusudur. β -konumu kapalı olan poli (3,4-dimetilpirol), yalnızca α - birleşmesi gösterir ve daha iyi kristaliniteye sahip olur. Trimer radikal katyonunun oluşumu, yükseltgenmesi ve rezonans halleri Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



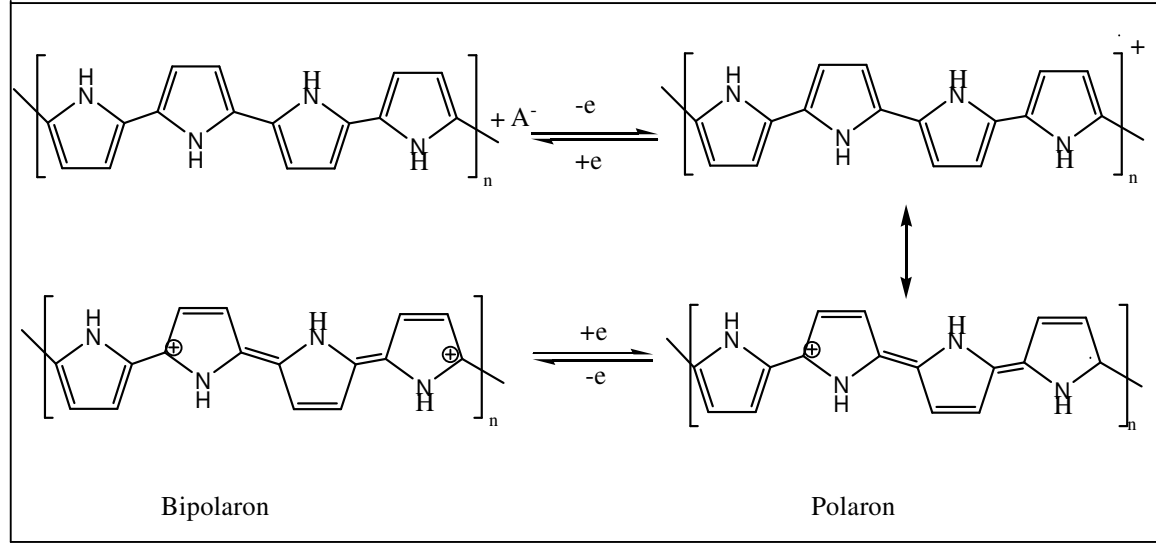
Şekil 2.8 Kararlı trimerin oluşumu, yükseltgenmesi ve rezonans halleri (Karayünlü 2002).

Bu şekilde radikal-monomer ya da radikal-radikal reaksiyonlarıyla dimer, trimer, oligomer oluşumu sonucu çalışma elektrotu üzerinde nötral yapıda yalıtkan polipirol film oluşur. Ancak film yükseltgendikten sonra ortaya çıkan yapı yüksek iletkenlik gösterir. Polimer zinciri her 3-4 pirol biriminde bir $+$ yük taşır ve anyonla dengededir. Katkılanmış polimerin yapısı Şekil 2.9’da gösterilmiştir. A elektrolit anyonunu gösterir.



Şekil 2.9 Katkılanmış polipirolün yapısı (Aydın 2002).

Pirol monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu elektrot yüzeyini kaplayan polipirol, uygulanan potansiyele bağlı olarak elektron kaybeder ve polaron konumuna dönüşür. Polaron konumundaki filmin bir elektron kaybetmesiyle bipolaron yapısı oluşur. Polipirol'ün redoks mekanizması Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



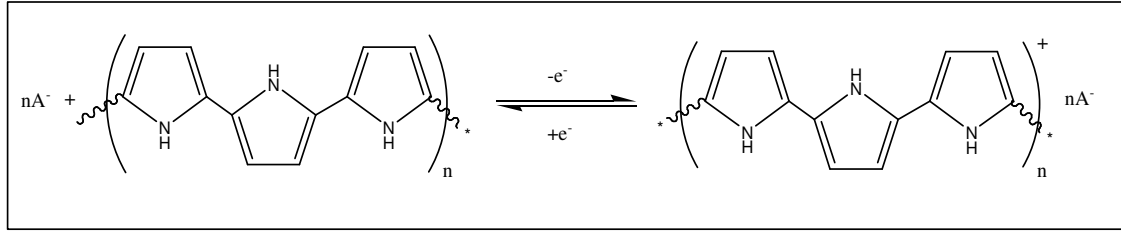
Şekil 2.10 Polipirolün yükseltgenme-indirgenme mekanizması (Aydın 2002).

Elektrokimyasal polimerizasyon tekniği ile elde edilen polipirol film tabakasının yapısına, elektrotların kimyasal ve fiziksel yapısı, elektrot yüzeyi, uygulanan potansiyel, akım yoğunluğu ve sıcaklık gibi faktörler etki eder.

2.3 POLİPİROLÜN DOPLAMASI

Elektrot yüzeyinde oluşan polipirol yükseltgenerek pozitif yüklü polaron ve bipolaron yapılarını oluşturur. Polipirol üzerinde oluşan pozitif yükler, destek elektrolitin çözünmesiyle meydana gelen anyonlarla karşılanır. Çözelti içindeki elektrolitin katkı anyonları polipirol zinciri ile bağ yaparak ya da polimer zinciri üzerine hapis olarak katılır. Bu işlem “doping” olarak tanımlanır. Kullanılan dopantlar düşük pKa değerine sahip anyonlar olmalıdır. Klorit, perklorat ve sülfonat grupları dopant olarak kullanılan anyonlardan bazılarıdır. Yükseltgenmiş polipirol filmi pozitif yük kazanmış ve bu durumda monomer birimleri arasında elektron hareketi kolay olmuştur. Doping olayı sonunda anyonlar, zincirler arası elektron hareketine yardım etmektedirler (iyonik iletkenlik) (Şekil 2.11). Polipirol film iletkenliğinin (σ_{dc}) doping

(yükleme) süresince yalıtkanlıktan ($\sigma_{dc} \leq 10^{-7}$ S/cm) metalik özelliğe doğru ($\sigma_{dc} \geq 10^2$ S/cm) geçtiği görülmüştür (Joo et al. 2000).



Şekil 2.11 Polipirolün doping reaksiyonu (Aydın 2002).

2.4 POLİPİROLÜN İLETKENLİĞİ VE İLETKENLİĞE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Polipirolün elektrokimyasal sentezinde uygulanan potansiyel, çözücü, sıcaklık, doping yüzdesi, çözelti pH değeri, destek elektrolit ve monomer konsantrasyonu gibi faktörler filmin elektriksel iletkenliğini önemli ölçüde etkiler. Polipirol filminin değişik anyonlarla (BF_4^- , BF_6^- , ClO_4^- , SO_4^- gibi) doping yapılması sonucunda iletkenlik değerinin farklı olduğu gözlenmiştir (Salmon et al. 1982). Bir polimeri iletken hale dönüştürmek için polimerin %10-50 arasında dopant ilave etmek gerekir. Dopant miktarı daha da artırılırsa, yüksek iyonik kuvvetler oluşmakta ve iletken polimerlerin işlenebilme güçlükleri ortaya çıkmaktadır (Syed and Dinesan 1991).

Elektropolimerizasyon sıcaklığının, polimerizasyon hızına, filmlerin iletkenliğine, redoks ve mekanik özelliklerine önemli etkisi vardır. Polipirol filminin yapısı ve iletkenliği üzerine etkisi incelenmiş ve yüksek sıcaklıklarda hazırlanan filmlerin daha düşük iletkenliğe sahip olduğu ölçülmüştür (Ouyang and Li 1996). Yüksek sıcaklıkta, polimer radikali üzerinde nükleofilik saldırı gibi yan reaksiyonlar yapısal hatalı oluşumlara ve düşük iletkenliğe neden olur. Polimerizasyonda kullanılan destek elektrolit konsantrasyonunun polimerin iletkenliği üzerine etkisi vardır.

2.5 POLİPİROLÜN KULLANIM ALANLARI

Kimyasal ya da elektrokimyasal olarak sentezlenen polipirol iletken film, fotoelektrokimyasal hücrelerde, elektrotromik aletlerde, iyon seçici elektrot, şarj olabilen pil ve sensör yapımında kullanılır.

Güneş ışığını toplayarak diğer enerji türlerine çevirmek amaçlı kullanılan sistemler fotoelektrokimyasal hücrelerdir. İletken polimerler fotoelektrokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kimyasal etkenlere dayanıklı ve yüksek iletkenliği olan polipirol ve politiyofen gibi elektrotlar bu uygulamalarda kullanılır (Heinze et al. 1990).

Polipirol filminin korozyona karşı kaplama malzemesi olarak kullanımını ele alan çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Blackwood et al. polipirol/polianilin kaplamanın, suni deniz suyu içinde çelik materyali korozyona karşı mükemmel koruduğunu, Lakaze et al. yumuşak çelik üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenmiş polipirolün kataforez boyama altında temel kaplama olarak otomotiv endüstrisinde uygulanabileceğini göstermiştir (Tüken 2006).

Yükseltgenme hallerine bağlı olarak hacim değişikliği görülen iletken polimerler elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirirler. Yükseltgenme değişiminin verdiği şekil değiştirmeye çalışan poliasetilen ve polipirol tabanlı aktivatörler konusunda çalışmalar yapılmıştır. Son yıllarda polipirol filmler, çeşitli iminosensör, iyon değişkenleri, erişim düzenekleri (disk), DNA ve sıvı sensörlerin yapımında kullanılır (Li et al. 2006). Polianilin ve polipirol gibi polimerlerin iletkenlik ve sensör özelliğinin, polimerleşme sırasında polimer matrikse metal partiküllerin konulmasıyla geliştirilebileceği yapılan çalışmalarda görülmüştür.

Son yıllarda teknolojik olarak büyük önemi olan nanobileşiklerin yapımında yüksek iletkenliğinden dolayı polipirol filmler tercih edilmektedir. Bu bileşiklere PPy/Pt, PPy/Ag, PPy/Ti ve PPy/Pd örnek olarak verilebilir. Nanobileşikler, morfolojisi ve fizikokimyasal özelliklerinden dolayı benzer koşullar altında oluşan saf polipirol filmlerine göre üstün elektriksel ve elektrokimyasal özellikler göstermektedir. PPy/Au nanobileşikleri, saf polipirol filmlerine göre daha kararlı yapıda oldukları için enerji depolama sistemlerinde, kimyasal ve biyolojik algılayıcılar ile elektronik cihazlarda geniş ölçüde kullanılırlar (Li et al. 2006)

İletken polimerler batarya elektrotu yapımında, elektrokimyasal sensörlerde ve elektrokatalizör yapımında da kullanılmaktadır. Polianalin ve polipirol en çok metalik (Pt, Pb, Ru, Pd, Rh, Au) ya da bimetalik (Pt/Pd, Pd/Rh, Pt/Sn gibi) katalizörlerde destekleyici olarak kullanılmaktadırlar (Jovanovic et al. 2005).

BÖLÜM 3

DENEYSEL KISIM

3.1 KİMYASAL MADDELER

Pirol (C_4H_5N) : Kullanılmadan önce vakum altında damıtıldı.

Tetraetilamonyum tetrafloroborat [$(C_2H_5)_4N(BF_4)$] : Saflaştırılmadan kullanıldı.

Lityum perklorat ($LiClO_4$) : Saflaştırılmadan kullanıldı.

Fosforik Asit (H_3PO_4) : Saflaştırılmadan kullanıldı.

Nitrik Asit (HNO_3) : Saflaştırılmadan kullanıldı.

Hidroklorik Asit (HCl) : Saflaştırılmadan kullanıldı.

Sülfürik Asit (H_2SO_4) : Saflaştırılmadan kullanıldı.

Deneyleerde kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck firmasından alınmıştır.

3.2 KULLANILAN CİHAZ VE SİSTEMLER

3.2.1 Potansiyostat

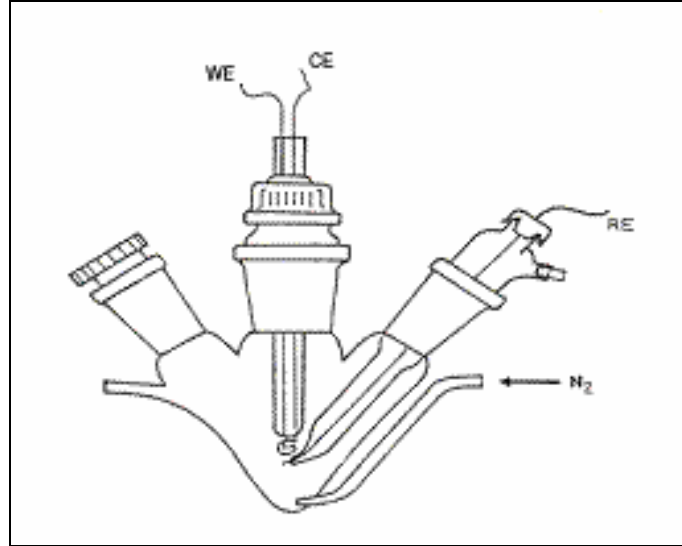
Elektrokimyasal polimerizasyon, sabit potansiyel elektrolizi ve dönüşümlü voltametri tekniği ile bilgisayar kontrollü Potentioscan Wenking Pos 88 potansiyostatı kullanılarak gerçekleştirildi. Kullanılan potansiyostatın çalışma ve karşı elektrotlar arasındaki maksimum potansiyeli ± 80 volt, duyarlı olduğu maksimum akım ise 1.2 A değerine kadardır.

3.2.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) Sistemi

Elektrokimyasal polimerizasyonun da kullanılan monomer, çözücü, elektrolit ve polimer bileşiklerinin elektrokimyasal davranışları ve değişik asit çözeltilerindeki polimer örnekleri dönüşümlü voltametri tekniği (CV) ile incelendi. Polimer, monomer, çözücü-destek elektrolit

sisteminin yükseltgenme ve indirgenme tepe gerilimleri Şekil 3.1 de görülen 10 cm³ hacimli CV hücresi kullanılarak ölçülen voltamogramlardan belirlendi.

Dönüşümlü voltametri elektrot sisteminde, 1 cm uzunluğunda platin tel çalışma elektrotu, 3 cm uzunluğunda platin telin çalışma elektrotuna spiral şeklinde sarılmasıyla oluşturulan karşıt elektrot ve ince gümüş tel referans elektrot olarak kullanıldı.



Şekil 3.1 CV hücresi (Karban 2005)

Dönüşümlü voltamogramların eldesinde çözücü olarak distile su, elektrolit olarak fosforik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit ve nitrik asit kullanıldı.

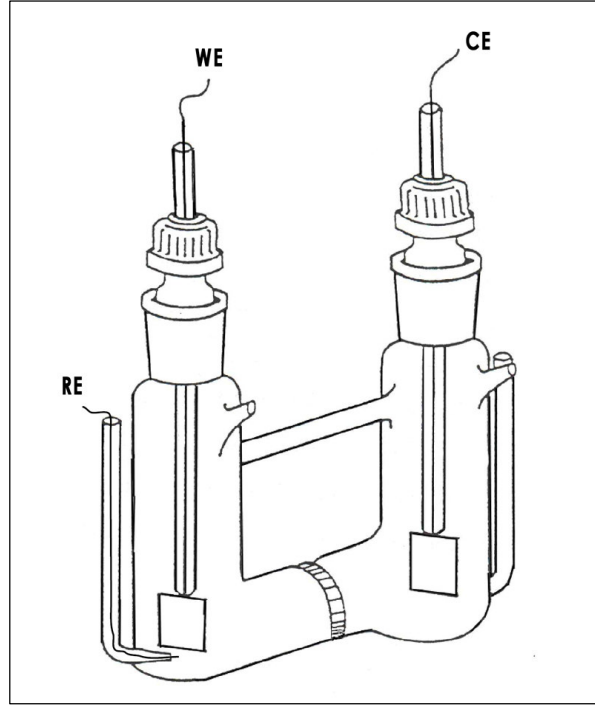
3.2.3 Elektroliz Sistemi

Elektrokimyasal polimerizasyon işlemleri için üç elektrotlu 50 cm³ ve 100 cm³ hacimli H-tipi elektroliz hücreleri kullanıldı (Şekil 3.2). Bu hücrelerde 2 cm² ve 6 cm² yüzey alanına sahip platin levha çalışma ve karşıt elektrot, gümüş tel referans elektrot olarak kullanıldı.

3.2.4 Termogravimetrik Analiz

Sabit potansiyel elektrolizi kullanılarak elde edilen polimer örneklerinin termal davranışlarının incelenmesinde Orta Doğu Teknik Üniversitesi bölümünde bulunan Perkin

Elmer Pyris 1 termogravimetrik analiz cihazı kullanıldı. Analizler, N₂ gaz ortamında (20 ml/dakika) 25 °C- 900 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/ dk ısıtma hızında ölçülerek belirlenmiştir.



Şekil 3.2 Üç elektrotlu elektroliz hücresi (Karban 2005).

3.2.5 Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR)

Elde edilen polimer örneklerinin FTIR spektrumları KBr ile pelet yapılarak çekildi. Spektrumların alınmasında bilgisayar kontrollü Jasco FT/IR-300E model FTIR cihazı kullanıldı.

3.2.6 İletkenlik Ölçüm Sistemi

Çalışma elektrotu üzerinde film halinde elde edilen polimer örneklerinin iletkenlikleri dört-nokta yöntemi ile ölçüldü. Bu amaçla kullanılan elektrometre, Kiethley entegre devresine sahip Iceblue Instruments 4-Probe resistance Measurement Unit 9801-MX iletkenlik ölçüm cihazıdır.

3.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polimer örneklerinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan SEM fotoğrafları ODTÜ üniveritesi Metalurji-Malzeme Mühendisliği bölümünde JEOLJSM 6400 model Scanning Electron Microscope(SEM) cihazı ile çekilmiştir.

3.3 DENEYSEL ÇALIŞMA

3.3.1 Dönüşümlü Voltametri İncelemeleri

Şekil 3.1 deki CV hücresi kullanılarak -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığının da 50 mV/s tarama hızıyla farklı asit çözeltileri içindeki monomer sistemlerine ait ikili ve çoklu dönüşümlü voltomogramlar alındı. Çözücü olarak distile su, elektrolit olarak sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve fosforik asit kullanıldı.

3.3.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon işlemi Şekil 3.2’de gösterilen H tipi elektroliz hücresinde yapıldı. Elektroliz işlemine başlamadan önce çalışma ve karşıt elektrot olarak kullanılan Pt levha elektrotlar yakılarak temizlendi ve sabit tartıma getirilerek tartıldı. Tartım işlemi 0.1 mg hassasiyette ve maksimum 210 gr tartabilen Sartorius BP 210 S model terazi ile yapıldı. Farklı konsantrasyondaki elektrolit, sıcaklık, potansiyel ve sürelerde polipirrol örnekleri sentezlendi. Elde edilen örnekler için verim hesabı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ verim} = \frac{\text{polimer ağırlığı}}{\text{monomer ağırlığı}} \times 100 \quad (3.1)$$

Elektrokimyasal polimerizasyon işlemleri 0.8 V ve 1.1 V’luk sabit bir potansiyel uygulanarak gerçekleştirildi. Çözücü olarak su, elektrolit olarak tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEAFB), lityum perklorat(LiClO₄), sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve fosforik asit kullanıldı. Yukarıdaki işlemler verimin elektrolit konsantrasyonu, sıcaklık, süre ve destek elektrolit ile değişiminin incelenmesinde uygun koşullar için yinelenildi.

3.3.3 Undop İşlemi

Polimer örnekleri 1 M NaOH içerisinde bir hafta bekletildi. Daha sonra süzülüp distile su ile yıkanarak 125 °C de etüvde kurutulan örnekler iletkenlik ölçümü ve FTIR spektrumları için kullanıldı.

3.3.4 Çözünürlük Testleri

Çözünürlük testleri için kullanılacak polimer örneklerinden 5 mg alınarak 5 ml çözücü içinde ara sıra karıştırılmak suretiyle 2 hafta süresince bekletildi. Çözücü olarak kloroform, karbon tetraklorür, asetonitril, formik asit, dimetil formamit, dimetil sülfoksit, diklorometan, toluen, benzen ve etil asetat kullanıldı.

3.3.5 İletkenlik Ölçümleri

Sabit potansiyel elektrolizi ile hazırlanan polipirol film örneklerinin iletkenlik ölçümleri oda sıcaklığında dört-nokta tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Örnekler üzerine yerleştirilen 4 adet altın elektrotlardan ikisine uygulanan farklı akım değerlerine karşılık gelen potansiyel farkları diğer elektrotlardan okundu (Şekil 3.3). Film halindeki polimer örneklerin kalınlıkları mikrometre yardımı ile ölçüldü. Polimer örneklerimizin iletkenlik değerleri hesaplamalarında aşağıdaki eşitlik kullanıldı (Syed and Dinesan 1991).

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \frac{I}{V} \quad (3.2)$$

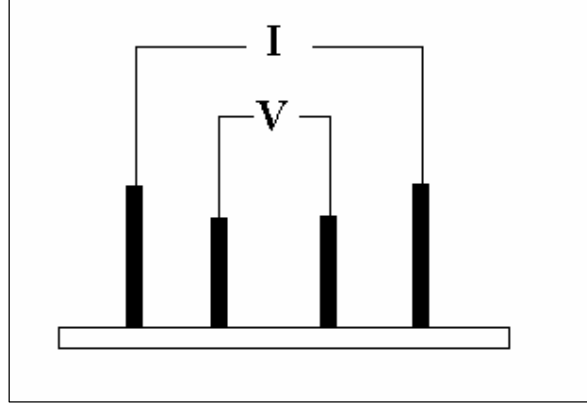
Bu eşitlikte;

σ : Öz İletkenlik (S/cm)

d : Numunenin kalınlığı (cm)

i : Sürülen akım (Amper)

V : Ölçülen potansiyel farkı (Volt)



Şekil 3.3 Dört nokta iletkenlik ölçüm sisteminin şematik görünüşü.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMOGRAMLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Elektrolitler (TEAFB, LiClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HCl), çözücü (H_2O), pirol ve polimer sistemlerinin elektrokimyasal davranışları, dönüşümlü voltamogramları ile incelendi. Çalışma oda sıcaklığında yapıldı.

4.1.1 H_2SO_4 – Pirol Dönüşümlü Voltamogramı

0.1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde 0.1 M pirolün -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla çekilen ikili ve çoklu voltamogramlar Şekil 4.1 de gösterilmiştir. İkili (a) ve çoklu (b) voltamogramlar incelendiğinde 1.05 V'ta gözlemlenen tek pik pirol monomerinin yükseltgenmesi ile oluşan radikal katyonlara aittir. Zamanla pikin şiddeti azalarak 0.8 V'ta kaydığı, bunun da radikal katyonların zamanla dimer, trimer ve oligomerleri ve daha sonra da Pt elektrot üzerinde polipirol filmini oluşturduğunu gösterir.

4.1.2 HCl - Pirol Dönüşümlü Voltamogramı

0,1 M HCl çözeltisi içerisindeki 0,1 M pirolün -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla çekilen ikili (a) ve çoklu (b) voltamogramlar Şekil 4.2 de gösterilmektedir. Voltamogramlarda 1.05 V'ta gözlemlediğimiz tek pik, pirol monomerinin bir elektron kaybederek katyon radikale dönüştüğünü gösterir. Çoklu tarama voltamogramında 1,05 V'ta görülen pikin şiddetinin azalması sonucu, monomer konsantrasyonu azalarak Pt elektrot üzerinde polimer film oluşur.

4.1.3 HNO₃ - Pirol Dönüşümlü Voltamogramı

0.1 M HNO₃ çözeltisi içerisindeki 0.1 M pirolün -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla çekilen ikili (a) ve çoklu (a) voltamogramı incelenmiştir (Şekil 4.3). -0.2 V ile 1.2 V arasında tarama sonucu alınan dönüşümlü voltamogramda polipirol filminin oluşumu ve büyümesi görüldü. Çoklu voltamogramda görülen 1.05 V civarındaki pik, yükseltgenmiş pirol moleküllerinin çözeltideki varlığını göstermektedir. Diğer elektroliz çözeltilerinde olduğu gibi buradaki pik de 0.8 V değerine kaymıştır. Sonuçta, radikal kanyonlar birleşme reaksiyonu ile Pt elektrot üzerinde polipirol filmini oluşturur.

4.1.4 H₃PO₄ - Pirol Dönüşümlü Voltamogramı

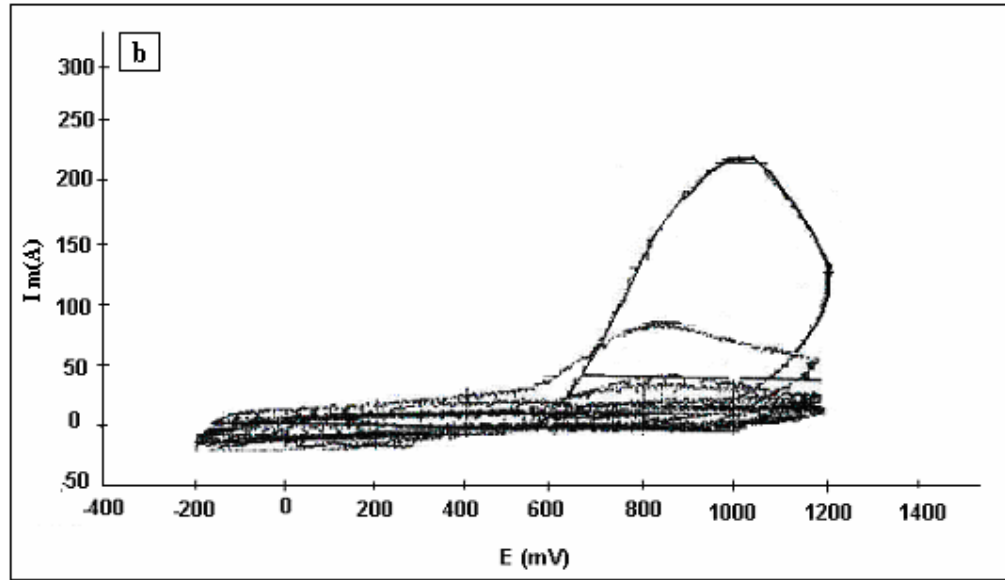
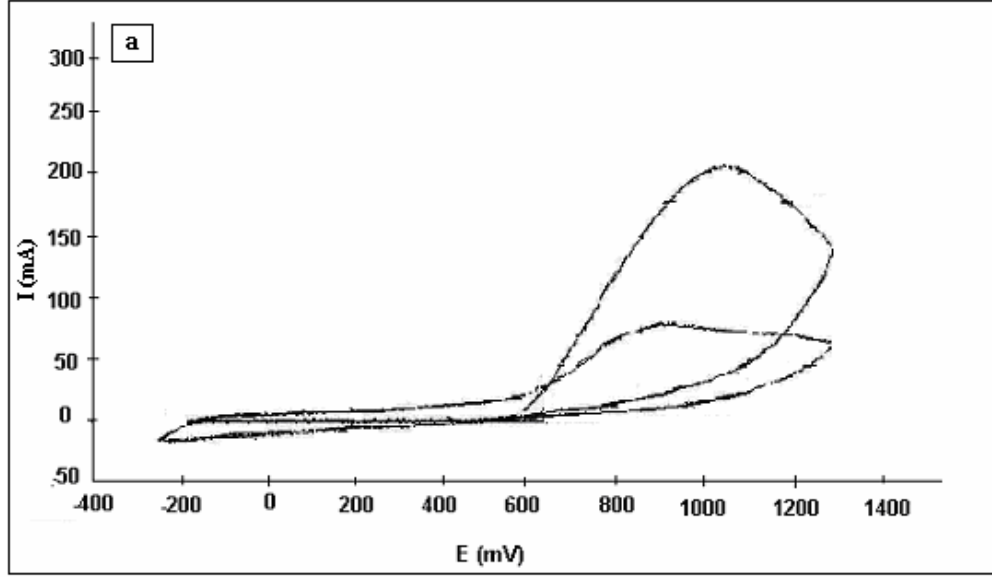
0.1 M H₃PO₄ çözeltisi içinde 0.1 M pirol eklenerek hazırlanan sisteme -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla çekilen ikili (a) ve çoklu (b) voltamogramlar Şekil 4.4 de gösterilmiştir. Bu voltamogramlar HNO₃, H₂SO₄ ve HCl çözeltilerinde elde edilen voltamogramlardan farklılık göstermektedir. Voltamogramlarda görülen 1.05 V civarındaki pik, H₃PO₄ çözeltisi içeren sistemden elde edilen voltamogramlarda 1.10 V ile 1.20 V arasında görüldü. Çoklu tarama voltamogramları incelendiğinde ise akıma ait pik şiddetinin azalması pirol monomerinin Pt elektrot üzerinde polipirol olarak kaplandığını göstermektedir.

İkili (a) ve çoklu (b) voltamogramlarda dönüşüm sayısı ile beraber monomerin yükseltgendiği gerilimde akım şiddetinin düştüğü görülmüştür. Bu da ortamdaki monomer konsantrasyonunun azaldığını ve polimere dönüştüğünü göstermektedir.

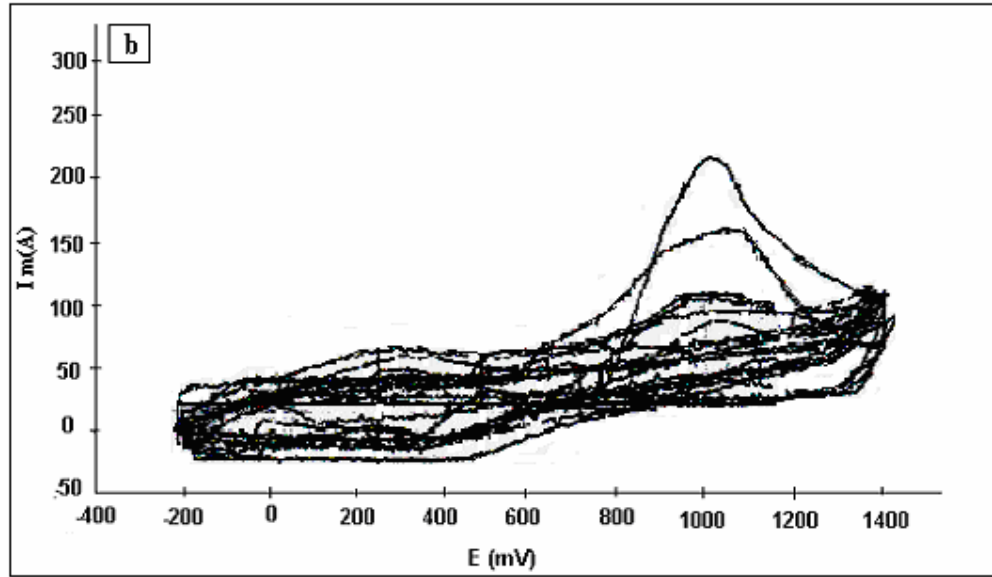
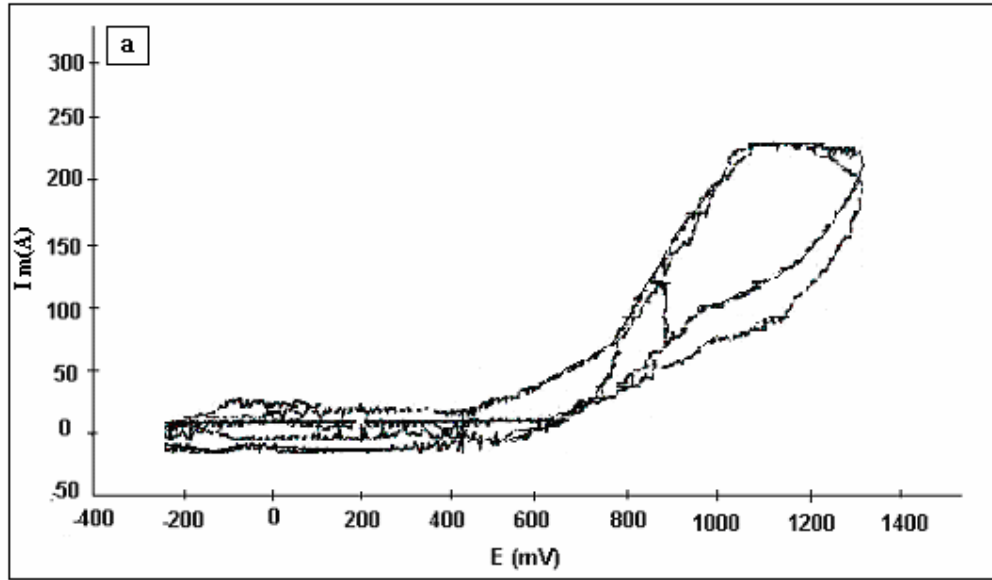
4.2 POLİMER VERİMİ

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel elektroliz metodu ile gerçekleştirildi. Çalışmalar sonucunda elde edilen polimerlerin verim hesapları yapıldı. Bu çalışmada çalışma ve karşıt elektrot olarak 2 cm²'lik platin levha, referans elektrot olarak da gümüş tel ve 50 cm³'lik elektroliz hücresi kullanıldı.

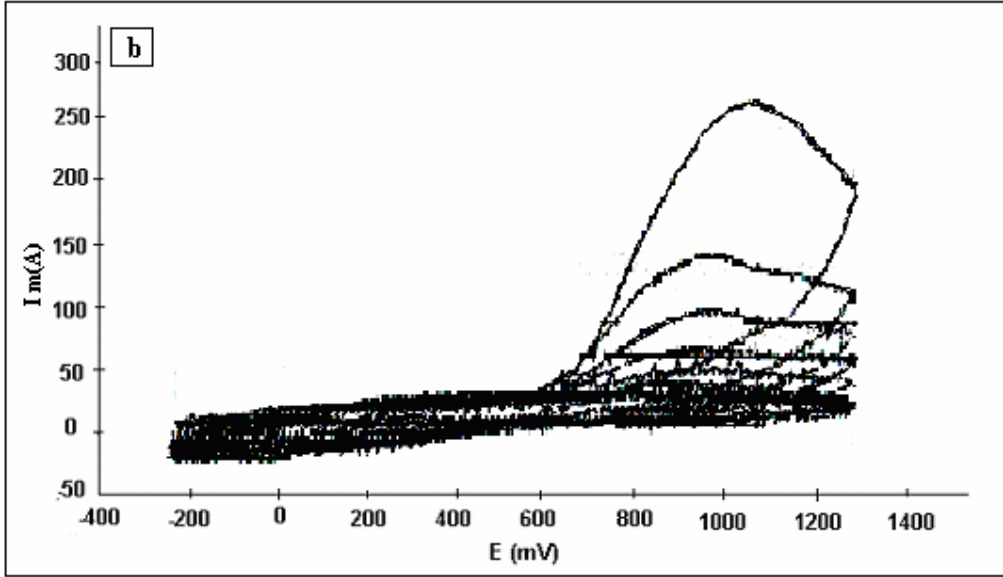
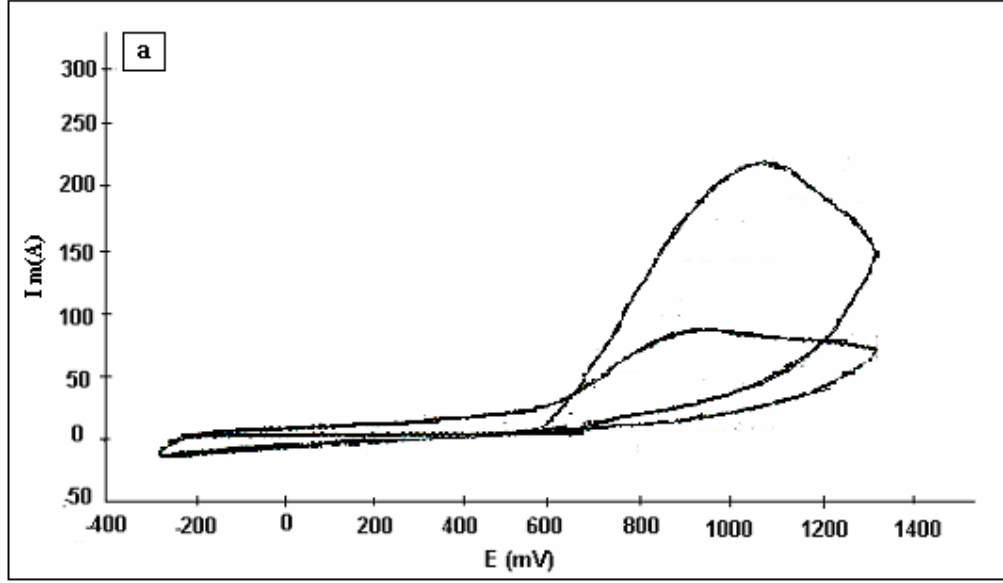
Asit konsantrasyonu, destek elektrolit, süre ve sıcaklık gibi parametrelerin polimerizasyon verimi üzerine etkileri incelendi.



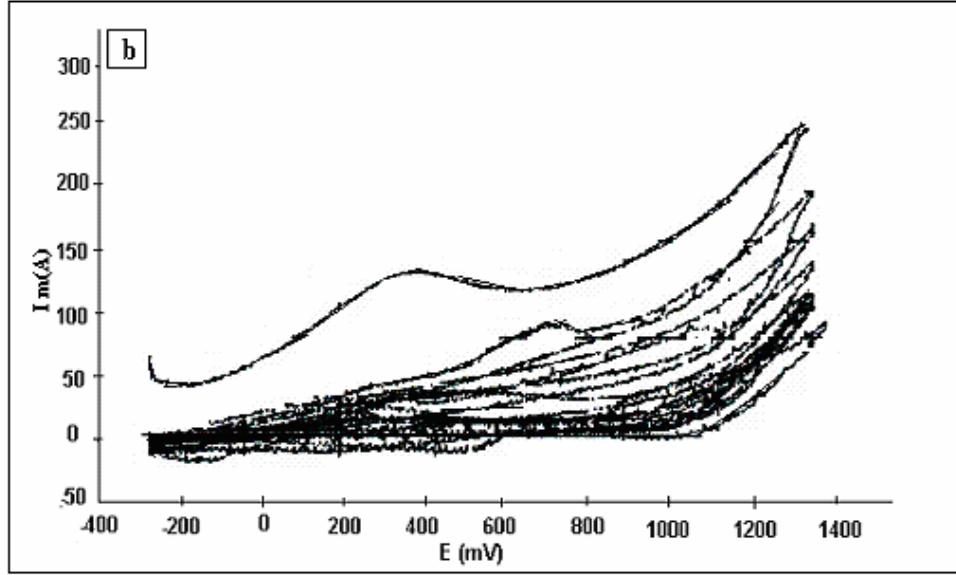
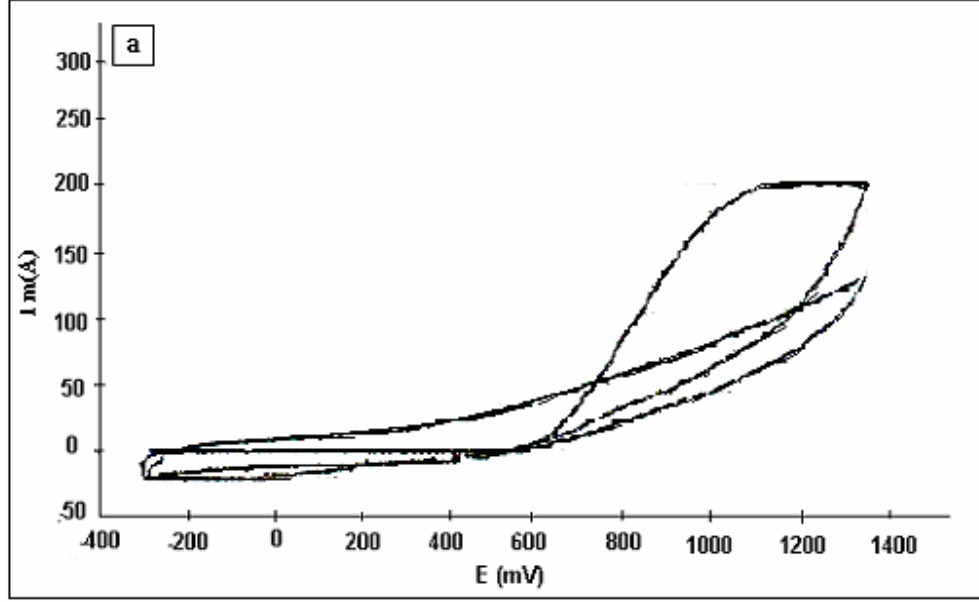
Şekil 4.1 0.1 M pirol monomerinin 0.1 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisi içinde -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığında 50 mV/sn tarama hızında ikili (a) ve çoklu (b) dönüşümlü voltamogramları.



Şekil 4.2 0.1 M pirol monomerinin 0.1 M HCl elektrolit çözeltisi içinde -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığında 50 mV/sn tarama hızında ikili (a) ve çoklu (b) dönüşümlü voltamogramları.



Şekil 4.3 0.1 M pirol monomerinin 0.1 M HNO₃ elektrolit çözeltisi içinde -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığında 50 mV/sn tarama hızında ikili (a) ve çoklu (b) dönüşümlü voltamogramları.



Şekil 4.4 0.1 M pirol monomerinin 0.1 M H_3PO_4 elektrolit çözeltisi içinde -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığında 50 mV/sn tarama hızında ikili (a) ve çoklu (b) dönüşümlü voltamogramları.

4.2.1 Asit Konsantrasyonunun Polimerizasyon Verimi Üzerine Etkisi

1 M ve 0.1 M asit derişimlerinde ve 0.1 M'lık pirol (50 ml çözelti için 0.36 ml pirol) ortamında, oda sıcaklığında, literatürde belirtildiği üzere (Otero and Padilla 2004) +0.8 V potansiyel altında 2 saat süre ile sabit potansiyel elektroliz metodu ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Farklı elektrolit çözeltilerinde elde edilen polipirol örneklerinin verimleri Çizelge 4.1 de gösterilmiştir.

Sabit potansiyel elektrolizi ile gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerizasyon neticesinde elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında 0.1 M'lık asit derişiminde polimerizasyon veriminin yüksek olduğu görüldü.

Çizelge 4.1 0.1 M ve 1 M'lık elektrolitler kullanılarak 0.8 V gerilimde ve 2 saat süreyle elde edilen polimer örneklerinin % verimleri.

Kullanılan Elektrolitler	Polipirol Örneklerinin % Verimleri	
	0.1 M	1 M
HCl	20.4	19
H ₂ SO ₄	31.6	4.4
HNO ₃	27.3	3.1
H ₃ PO ₄	2.0	0.052

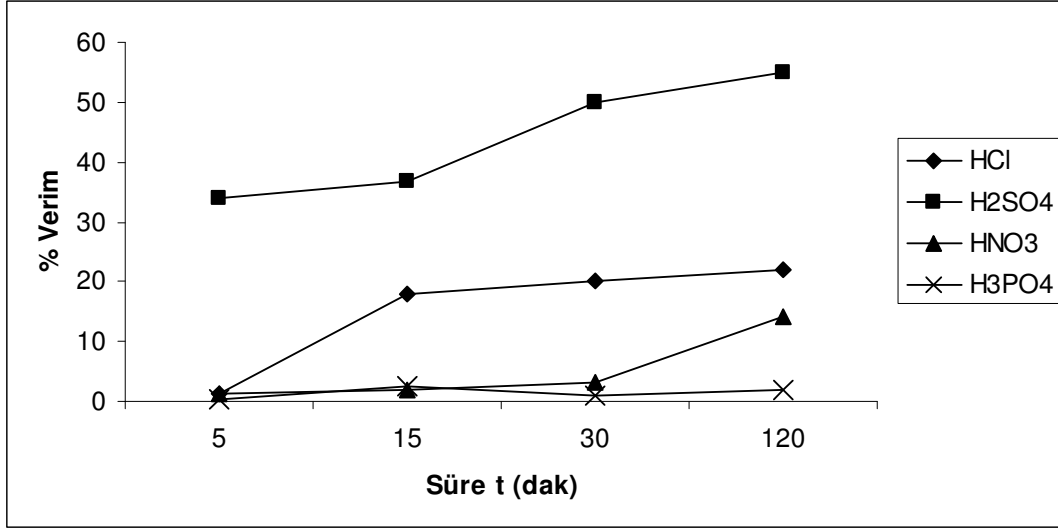
4.2.2 Polimerizasyon süresinin polimer verimi üzerine etkisi

0.1 M farklı elektrolit ve 0.1 M pirol monomerinden oluşturulan sistem 0.8 V sabit potansiyel altında, farklı sürelerde (5 dak, 15 dak, 30 dak, 2 h) polimerleştirildi. Farklı süreler için 0.1 M'lık elektrolit ve 0.1 M pirolden oluşan sistemde elde edilen polimer örneklerinin verimleri hesaplandı. Şekil 4.5 deki grafikte süre artışı ile polimerizasyon veriminde artma olduğu görüldü.

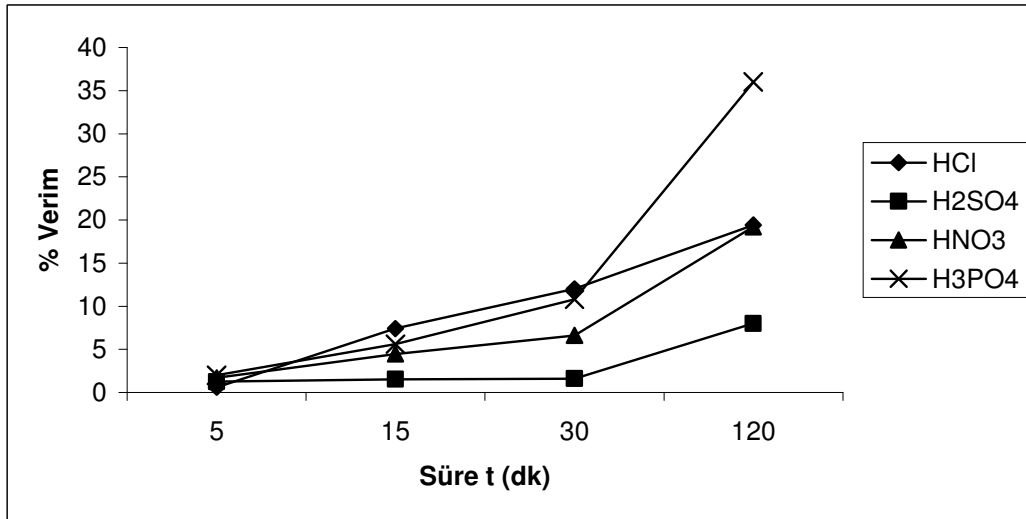
4.2.3 Kullanılan bazı destek elektrolitlerin polimer verimi üzerine etkisi

0.1 M farklı asit elektrolitleri ve 0.1 M pirol içeren sisteme, 0.1 M lityum perklorat (LiClO₄) ve tetraetilamonyum tetrafloroborat(TEAFB) elektrolitleri eklendi. Bu elektrolitlerin

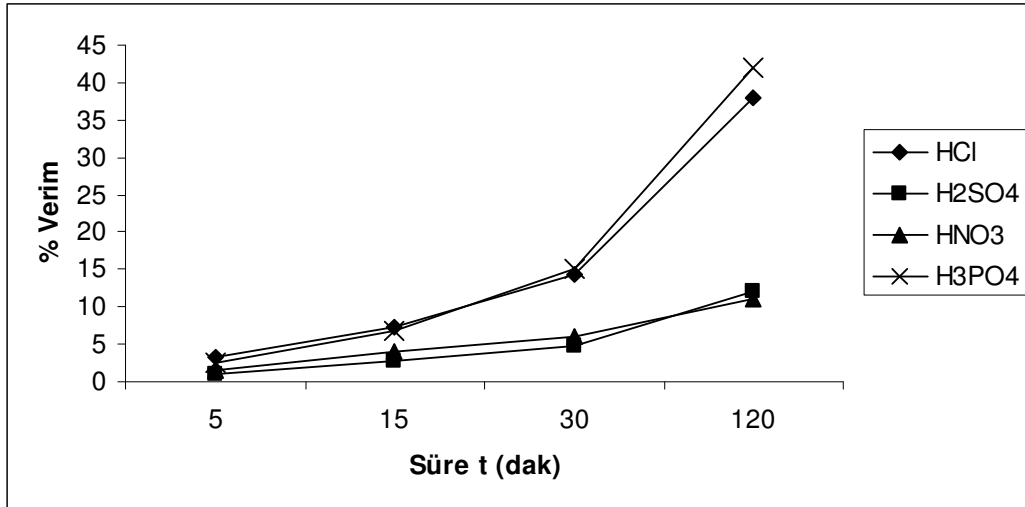
varlığında farklı sürelerde (5 dak, 15 dak, 30 dak ve 2 h) gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerizasyon için elektrolitlerin polimerizasyon verimi üzerine etkileri incelendi (Şekil 4.6, 4.7). Eklenen elektrolitlerin polimerizasyon verimini arttırdığı görülmüş olup, iletkenlik değerleri üzerindeki etkisinden ilerleyen bölümlerde bahsedilecektir.



Şekil 4.5 Farklı sürelerin polimerizasyon verimi üzerine etkisi.



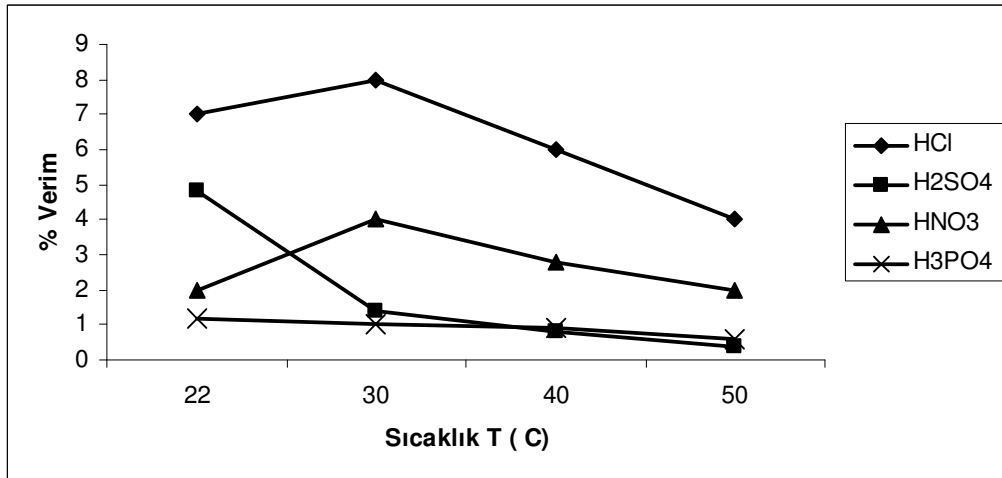
Şekil 4.6 TEAFB elektrolitin polimerizasyon verimi üzerine etkisi.



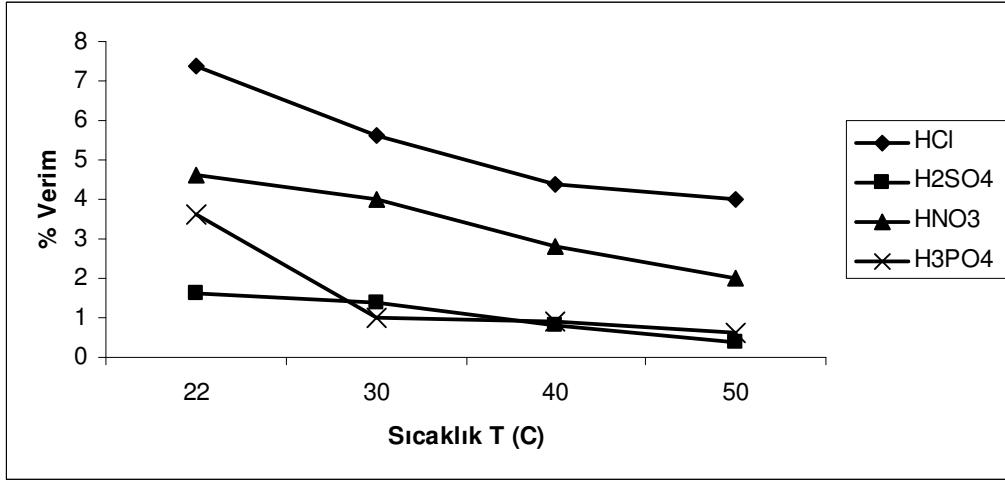
Şekil 4.7 LiClO₄ elektrolitin polimerlerizasyon verimi üzerine etkisi.

4.2.4 Sıcaklığın Polimer Verimi Üzerine Etkisi

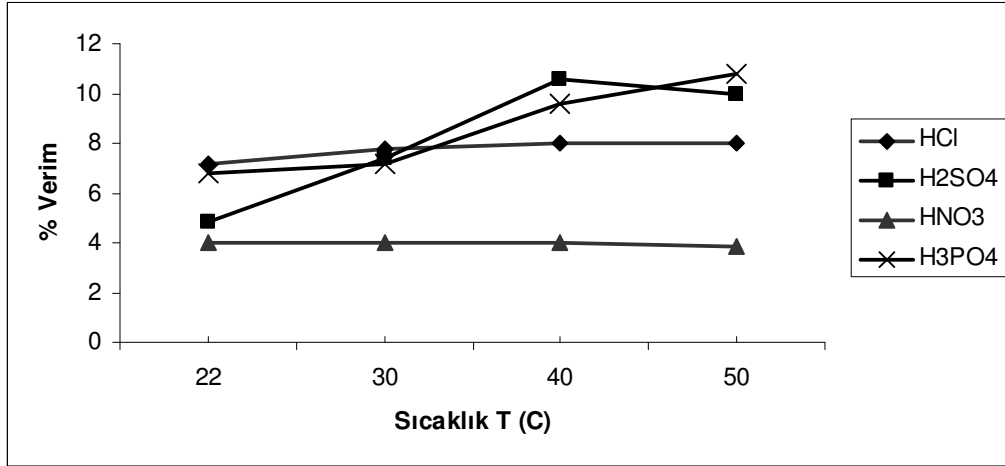
Sabit potansiyel elektroliz metodu kullanılarak 0.1 M farklı asit elektrolitleri ve 0.1 M piroiden oluşan sisteme TEAFB ve LiClO₄ elektrolitleri eklenerek farklı sıcaklıklarda (22 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C) ve eşit sürelerde (15 dak) polimerleşme gerçekleştirildi. Asit, TEAFB ve LiClO₄ elektrolit sistemlerinde farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerin verimleri hesaplanarak grafikleri çizildi (Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10).



Şekil 4. 8 Farklı asit elektrolit sisteminde polimerzasyon veriminin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4. 9 TEAFB ortamında polimerzasyon veriminin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.10 LiClO₄ ortamında polimerzasyon veriminin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile polimer veriminin azaldığı, Şekil 4.10 da LiClO₄ kullanılarak elde edilen polimer veriminin ise sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Bu sonuç, polimerizasyon sırasında oluşan ara ürünlerle bağdaştırılabilir. Polimerizasyon sırasında oluşan ara ürünler çok kararlı ise çözeltiye difüzlenererek polimer veriminde azalmaya neden olur (Karayünlü 2002).

4.3 POLİMER ÖRNEKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

4.3.1 Fourier Transform İnfrared Spektrumu

Çalışmalarımızda monomer olarak kullanılan pirol molekülüne ait IR spektrumunda, 3500 cm^{-1} ve 3186 cm^{-1} civarındaki geniş titreşim bandı N-H ve aromatik C-H grubunu (Fusalba and Belanger 1999), 1540 cm^{-1} de pirol halkasındaki gerilme titreşimlerini (Tian et al. 2006), 2400 cm^{-1} ve 1360 cm^{-1} de görülen bantlar C-N grubuna ait gerilme titreşimini gösterir. Bu sinyaller pirol için karakteristik sinyallerdir.

Kullanılan farklı asit ve elektrolitler varlığında sentezlenen tüm polipirol örneklerinin IR spektrumlarına ait sinyallerde, 1620 cm^{-1} ve 1360 cm^{-1} civarında gözlenen pikler C=N ve C-N titreşimlerine, 620 cm^{-1} N-H düzlemsel halka dışı, 1055 cm^{-1} -1084 cm^{-1} arasındaki titreşimler de düzlemsel halka içi C-H deformasyon titreşimine aittir (Tian et al. 2006). Bu değerler literatürde belirtilmiş polipirole ait karakteristik sinyallerdir.

HCl içerisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerizasyon neticesinde elde edilen polipirol numunelerine ait IR spektrumu Şekil 4.11 da gösterilmiştir. 3415 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} 2409 cm^{-1} 1624 cm^{-1} , 1549 cm^{-1} ve 1397 cm^{-1} civarında gözlemlenen sinyaller pirol halkasından gelen karakteristik piklerdir. 627 cm^{-1} ve 1114 cm^{-1} civarındaki piklerin varlığı polimerleşme sırasında oluşan düzlemsel halka dışı N-H ve halka içi C-H bağlarının deformasyonunu gösterir.

H₂SO₄ içerisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerizasyon neticesinde elde edilen polipirol numunelerine ait IR spektrumu Şekil 4.12 de gösterilmiştir. Pirol halkasına ait karakteristik pikler 3414 cm^{-1} , 2980 cm^{-1} , 2392 cm^{-1} , 1626 cm^{-1} , 1533 cm^{-1} ve 1370 cm^{-1} de, düzlemsel halka içi C-H ve halka dışı N-H deformasyon titreşimleri 1115 cm^{-1} ve 619 cm^{-1} de görüldü. Bu sinyaller dışında 1055 cm^{-1} değerinde gözlemlenen sinyal bize polimer zinciri üzerine bağlanan SO⁻² iyonlarının varlığını göstermektedir.

HNO₃ içerisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerizasyon neticesinde elde edilen polipirol numunelerine ait IR spektrumu Şekil 4.13 de gösterilmiştir. Bu spektrumda 3417 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2358 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} ve 1524 cm^{-1} de görülen sinyaller sırasıyla N-H, aromatik C-H, C=N ve C=C bağlarına ait absorpsiyon piklerine, 622 cm^{-1} ve 1116 cm^{-1} de görülen

sinyaller ise polipirol yapısından gelen düzlemsel halka dışı N-H ve halka içi C-H deformasyon piklerine aittir. 1386 cm^{-1} değerinde gözlemlenen sinyal de bize polimer zinciri üzerine bağlanan NO^{-3} iyonlarının varlığını göstermektedir (Karban 2005).

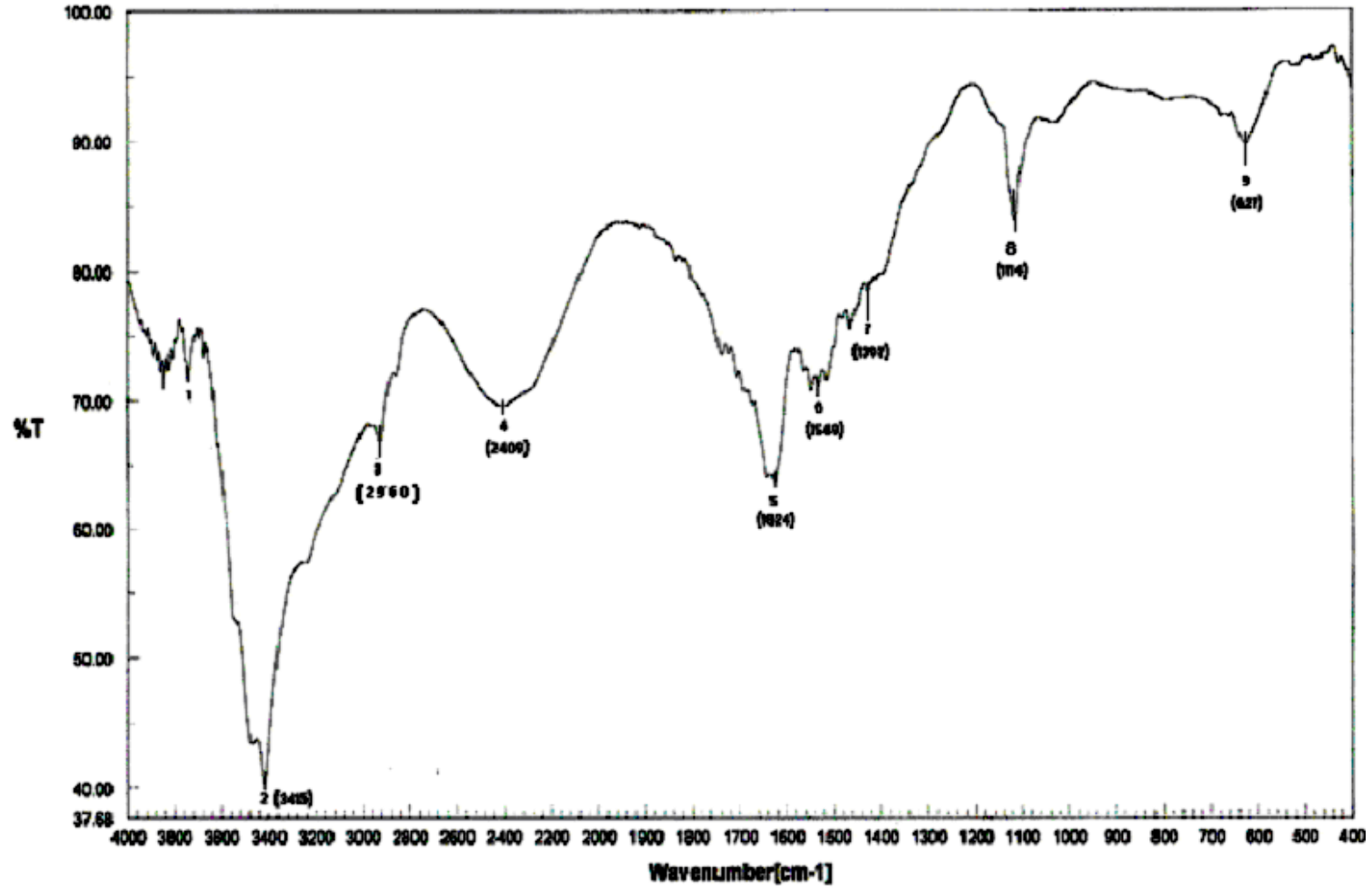
H_3PO_4 içerisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerizasyon neticesinde elde edilen polipirol numunelerine ait IR spektrumu Şekil 4.14 de gösterilmiştir. Pirol halkasına ait N-H absorpsiyon piki 3412 cm^{-1} de, polipirolün yapısında bulunan C=N ve C-N absorpsiyon pikleri 1621 cm^{-1} ve 2397 cm^{-1} de görülmektedir. 623 cm^{-1} ve 1116 cm^{-1} de görülen sinyaller ise düzlemsel halka dışı C-H ve halka içi C-H gerilmelerini aittir.

Ortama eklenen LiClO_4 ve TEAFB elektrolitlerin polipirol numunesine ait karakteristik piklerin değerlerini etkilemediği, ancak şiddetlerini arttırdığı görülmüştür. Bu olay bize eklenen elektrolitlerin oluşan polimer örneklerini daha polar bir hale getirdiğini gösterir. Polimer örneklerinin daha polar olması demek üzerindeki yük dağılımının dengesizleşmesi ve elektronların hareketliliğinin artması ile iletkenliğinin yükselmesidir (Çizelge 4.2).

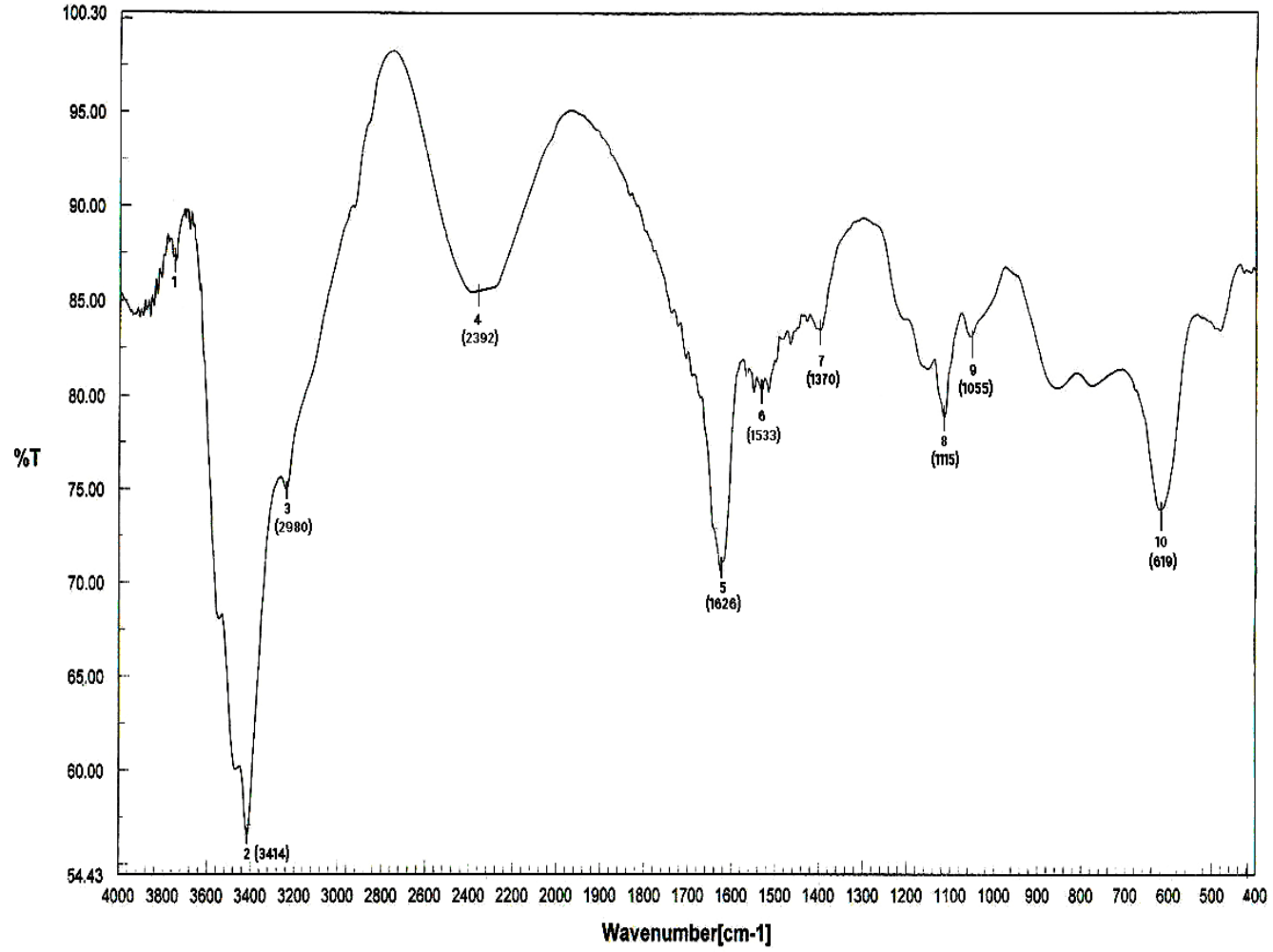
4.3.2 Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Termogravimetrik analizler kullanılarak sabit potansiyel elektroliz metodu ile elde edilen polimerik örneklerin ısısal dönüşümü, geçiş ve kararlılıkları incelenmiştir. Polimer örnekleri N_2 gazı atmosferinde (20 ml/dakika), $25\text{ }^\circ\text{C}$ - $900\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık arasında, $10\text{ }^\circ\text{C/dakika}$ ısıtma hızında ölçülerek belirlenmiştir. Analiz sonuçları Şekil 4.15, 4.20' de gösterilmiştir.

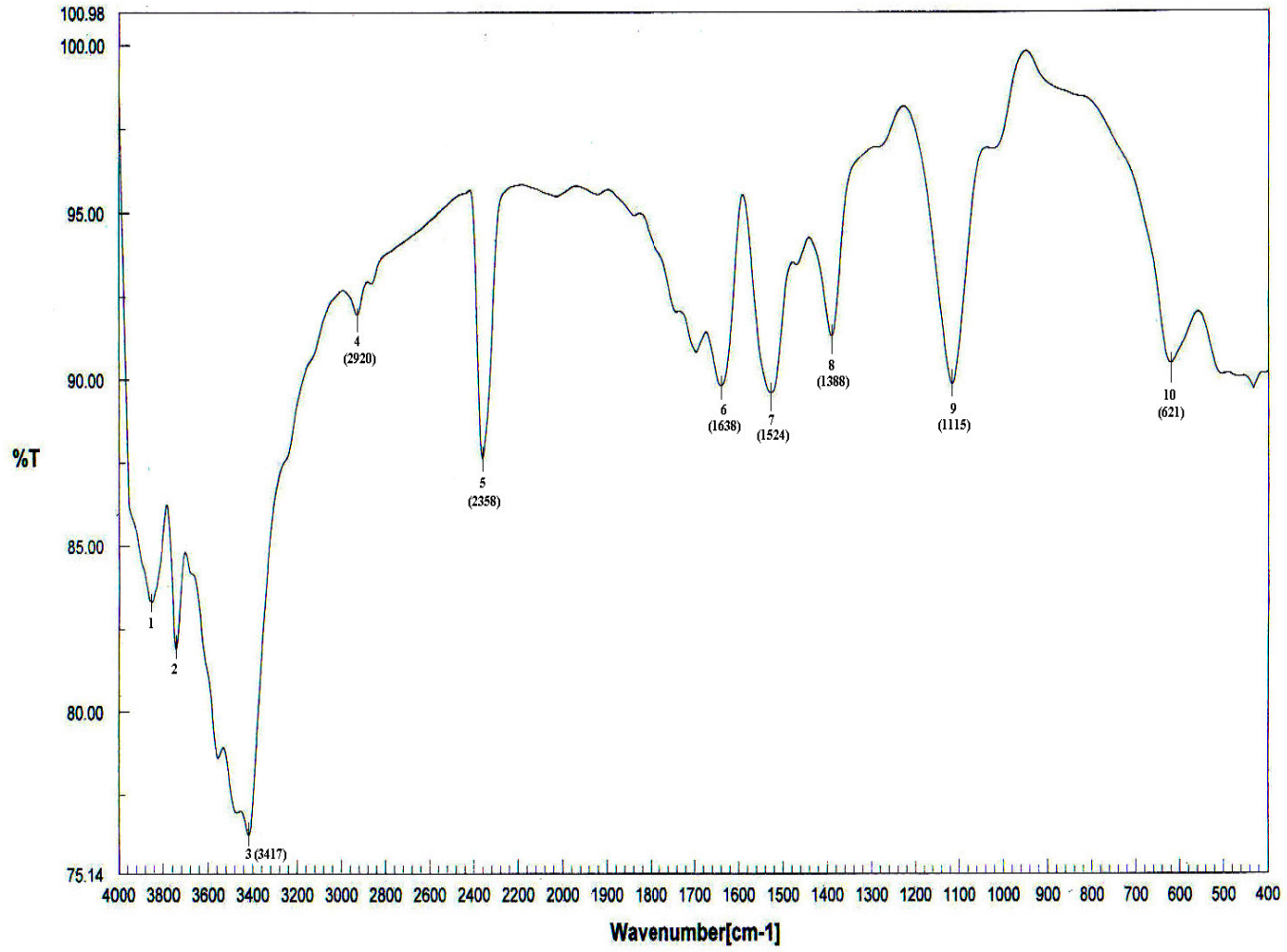
Polimer örneklerinde gözlenen ilk kütle kaybı $25\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında gerçekleşmiştir. Bu kayıp, polimerik malzeme içerisindeki su ve serbest asitler gibi uçucu maddelerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. İlk kayıpların % 5-10 arasında değiştiği görülmüştür. Polimer örneklerindeki ikinci belirgin kütle kaybı, $200\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında gerçekleşmiş olup, bu kayıplar polimer zinciri üzerindeki dopantların uzaklaşması ile açıklanabilmektedir (dedoping). Farklı kütle kayıpları ile polimer örneklerinin doplama miktarları belirlenmiştir. $400\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında gerçekleşen kütle kaybı ise polipirol zincir yapısının bozulduğunu göstermektedir.



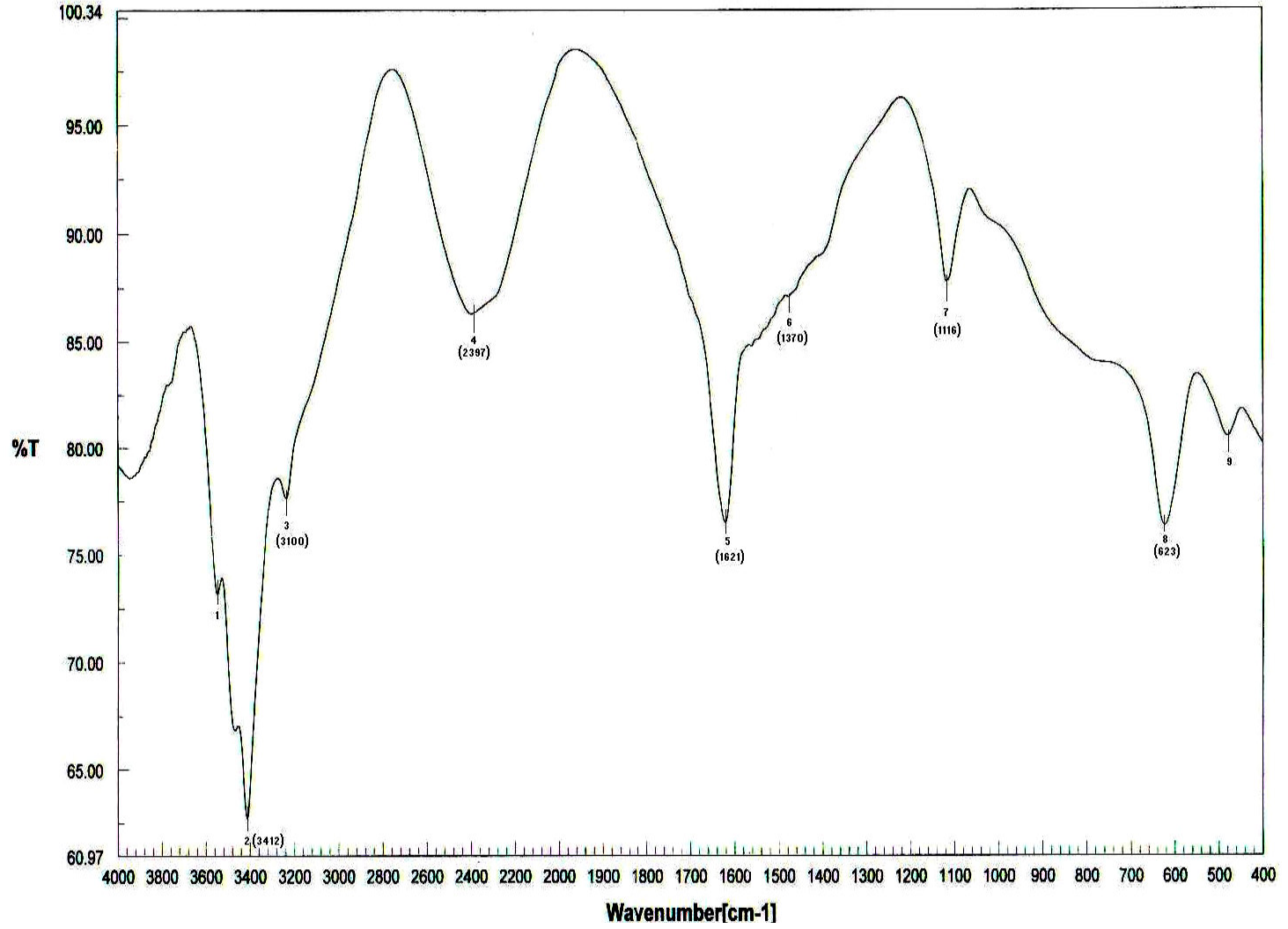
Şekil 4.11 HCl çözeltisinde sentezlenen polipirole ait IR spektrumu.



Şekil 4.12 H₂SO₄ çözeltisinde sentezlenen polipirole ait IR spektrumu.



Şekil 4.13 HNO₃ çözeltisinde sentezlenen polipirole ait IR spektrumu.



Şekil 4.14 H₃PO₄ çözeltisinde sentezlenen polipirole ait IR spektrumu.

Sabit potansiyel elektrolizi ile farklı asit, TEAFB ve LiClO_4 ortamında 15 dak. ve 2 saat süreli polimerizasyon sonucunda elde edilen örneklerin TGA eğrileri Şekil 4.15, 4.20’de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 200-300 °C aralığında en çok kütle kaybı iletkenlik değerinin en yüksek olduğu HCl ve H_2SO_4 ortamında sentezlenen örneklerle aittir. Farklı sürelerde üretilen polimer örneklerinin kütle kayıplarının % değerinin yaklaşık olarak aynı olduğu görülmüştür. En yüksek termal kararlılık değeri ise HCl ve H_2SO_4 ortamında sentezlenen örneklerle aittir. Bunları sırasıyla H_3PO_4 ve HNO_3 ortamında sentezlenen polimer örnekleri izlemektedir. Bu sonuçlar iletkenlik değerleri ile TGA analizi sonuçlarının birbirini desteklediğini göstermektedir. Aynı zamanda bu sonuçlar verim hesaplamaları ile de örtüşmektedir.

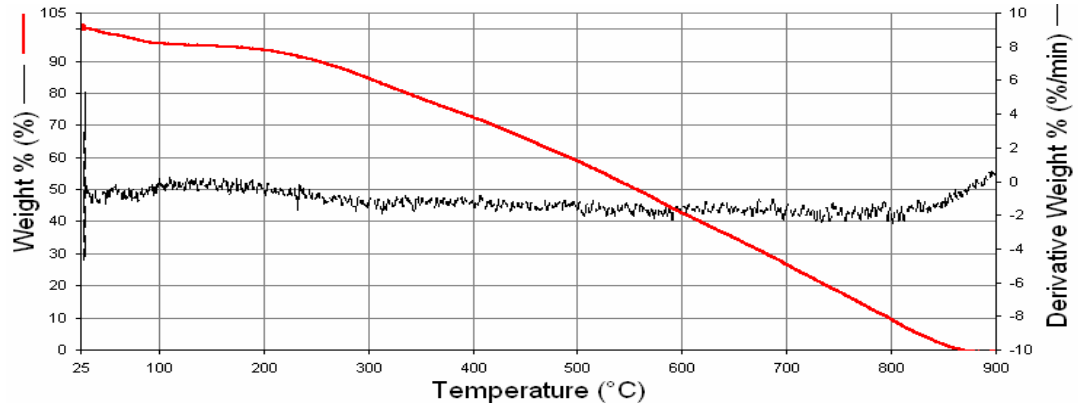
TGA analizi sonucunda elde edilen tüm polimer örnekleri için yüksek termal kararlılık gösterdiği söylenebilir. Belirgin kütle kayıplarının gözlemlendiği 200- 400 °C aralığında gerçekleştirilen işlemler sonucunda 2 saatte elde edilen polimer örneklerimizin % 35-60, 15 dakikada elde edilen örneklerde ise % 0-60’lık bir kısmının bozunmadığı termogramlarda görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda polimerizasyon süresinin termal özelliği üzerinde fazla bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

4.3.3 İletkenlik Ölçümleri

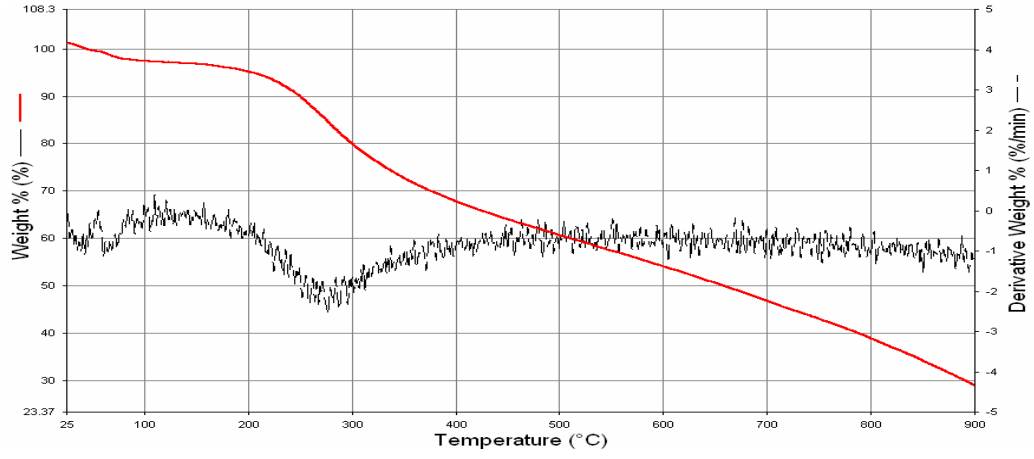
Sabit potansiyel elektrolizi ile elde edilen polimer örneklerinin iletkenlik değerleri, dört-nokta tekniği ile ölçülmüştür. Örneklerle ait iletkenlik değerleri Çizelge 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’da gösterilmiştir.

LiClO_4 ve TEAFB destek elektrolit varlığında elde edilen örneklerin iletkenlik değerlerinin asit çözeltisinde elde edilenlere göre daha yüksek olduğu ve kullanılan tuzların anyonunun doping etkisi, polipirol filmlerin iletkenliğini değişik şekilde etkilediği görülmüştür (Çizelge 4.2). Ayrıca elde edilen polipirol filmlerin kırılkan yapıda olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar bize kullanılan destek elektrolitlerin polipirol filmlerin iletkenliğini etkilediği ve fiziksel yapısını da değiştirdiğini göstermektedir. Polimeri iletken hale dönüştürmek için polimerin kütlece %10- 50 aralığında dopant içermesi gerekir. Dopant miktarı daha da artırılırsa, yüksek iyonik kuvvetler oluşmakta ve iletken polimerlerin işlenebilme güçlükleri ortaya çıkmaktadır (Syen and Dinesan 1991).

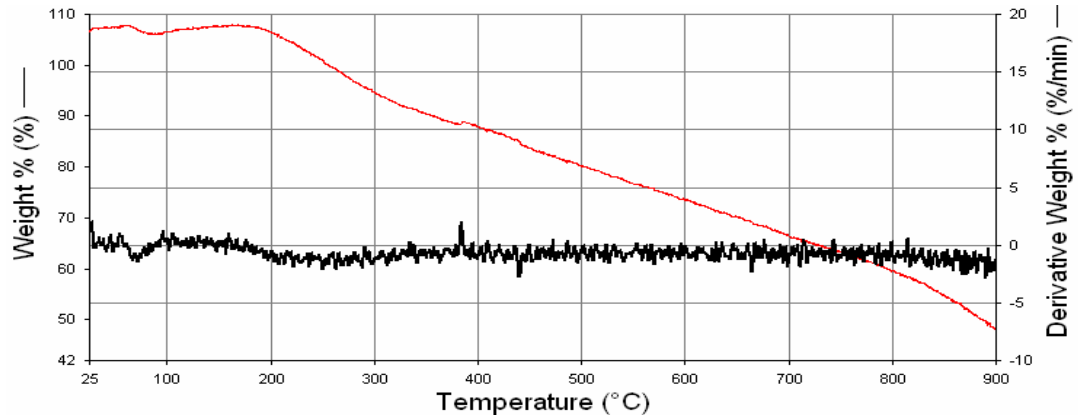
HCl



H₂SO₄

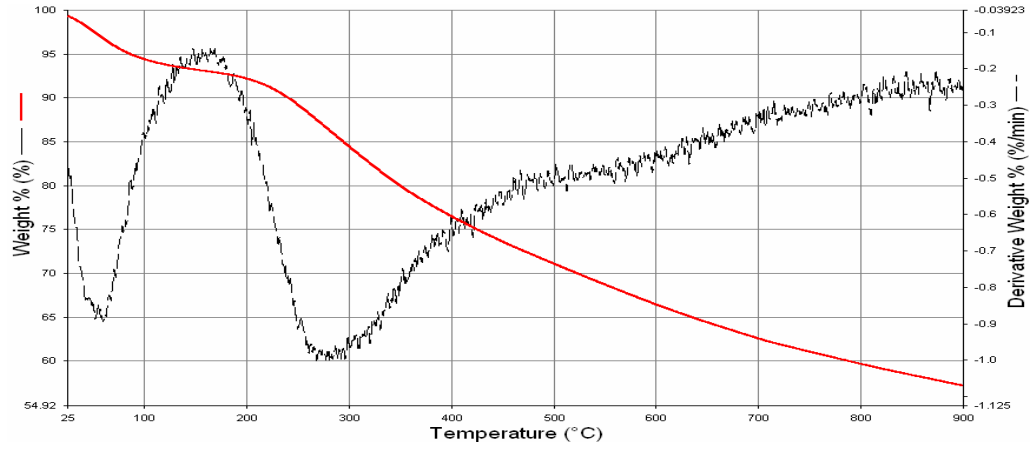


HNO₃

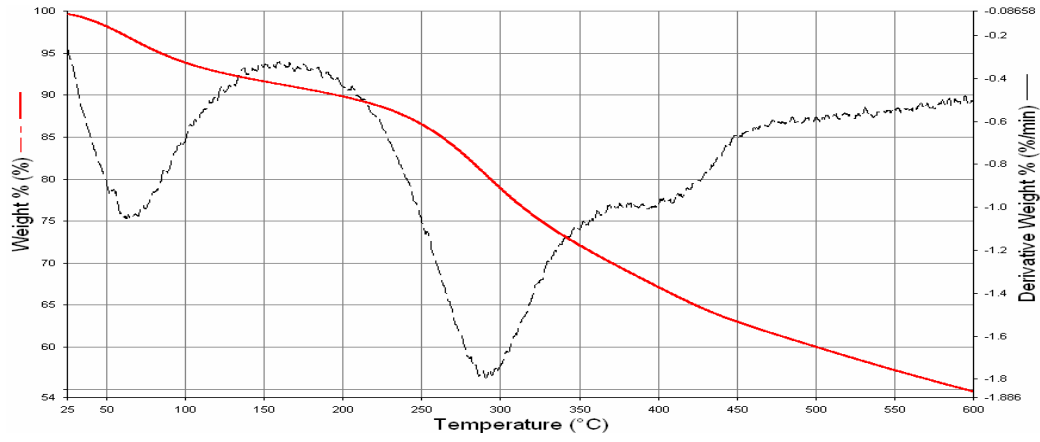


Şekil 4.15 0.1 M asit ortamında 15 dak. süreli polimerizasyon örneklerine ait termogramlar.

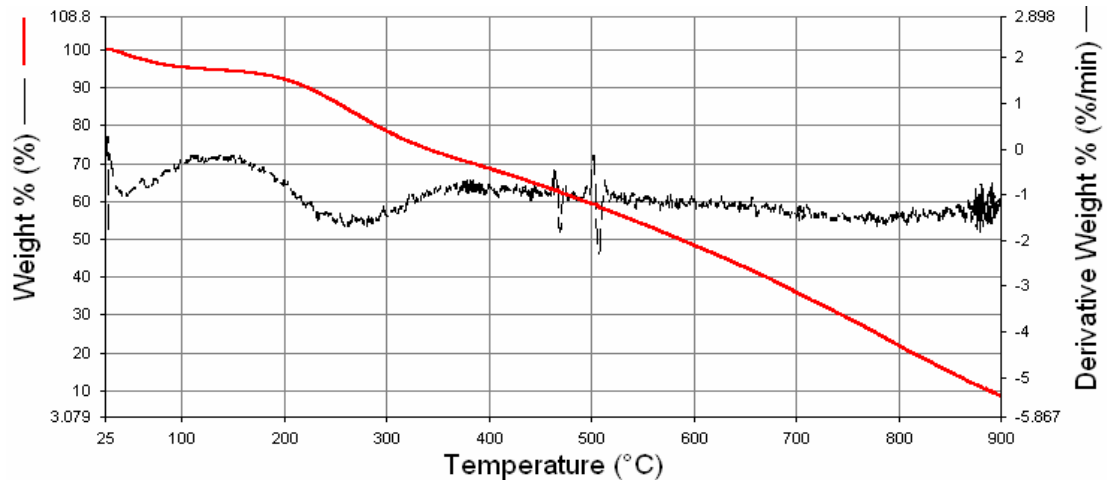
HCl



H₂SO₄

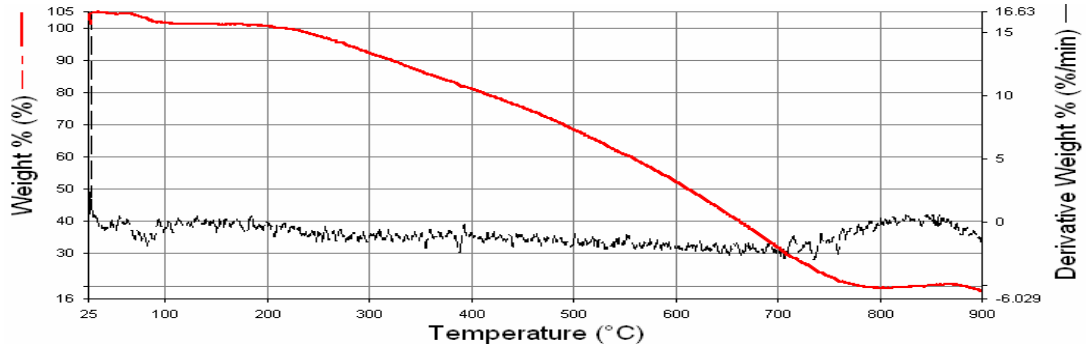


HNO₃

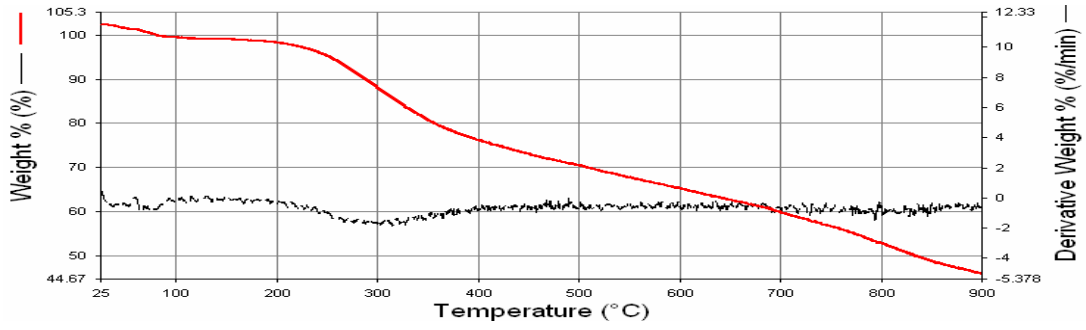


Şekil 4.16 0.1 M asit ortamında 2 saat. süreli polimerizasyon örneklerine ait termogramlar.

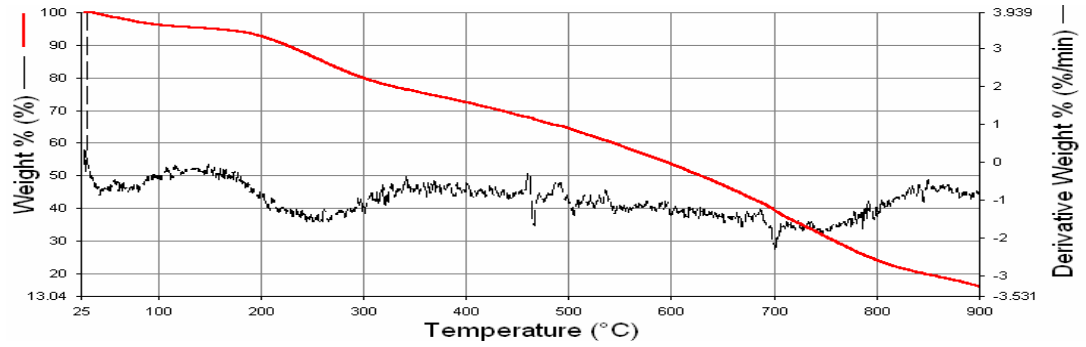
HCl



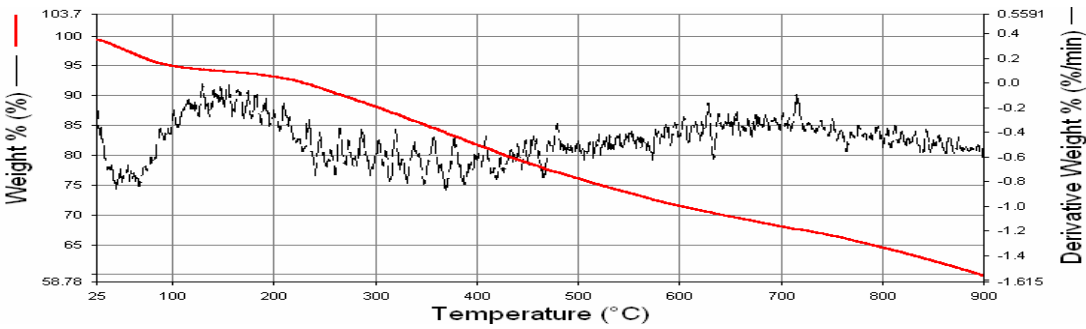
H₂SO₄



HNO₃

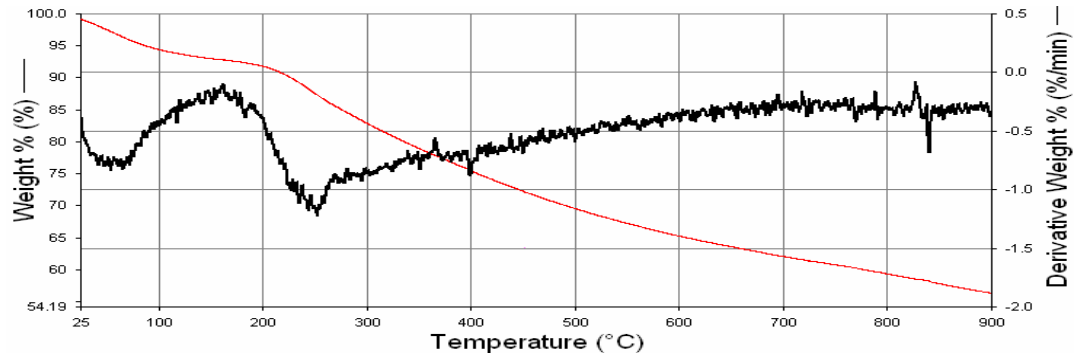


H₃PO₄

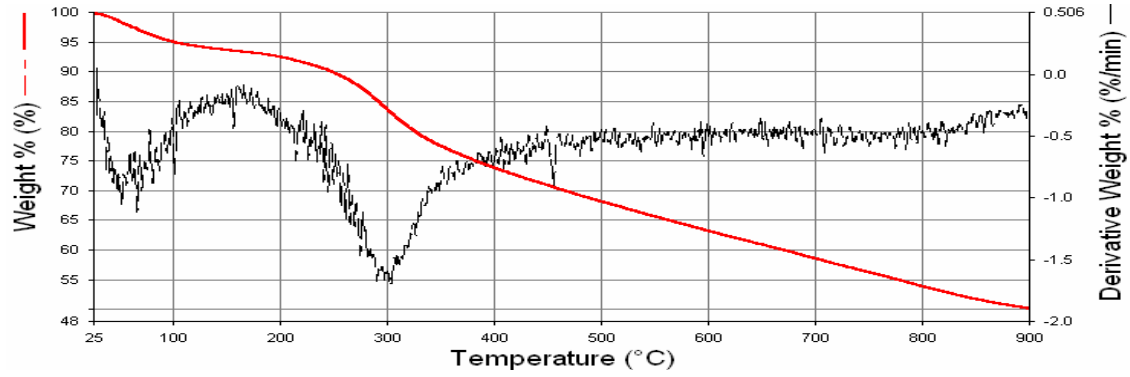


Şekil 4.17 TEAFB varlığında 15 dak süreli polimerizasyon örneklerine ait termogramlar.

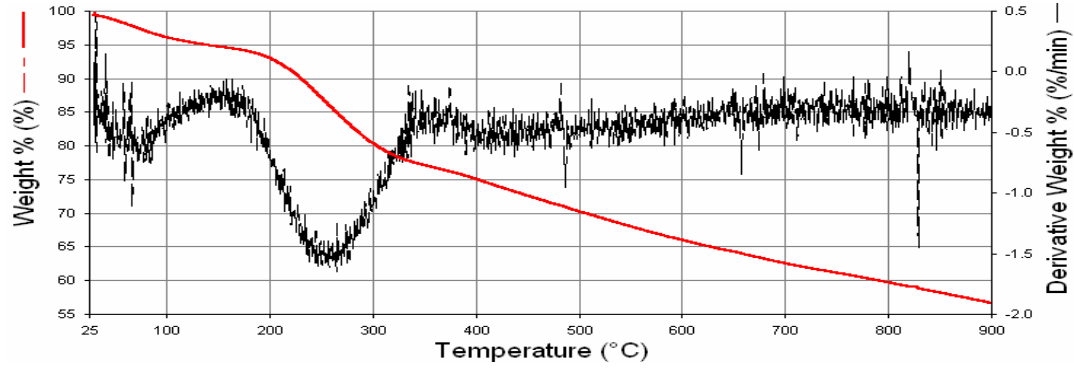
HCl



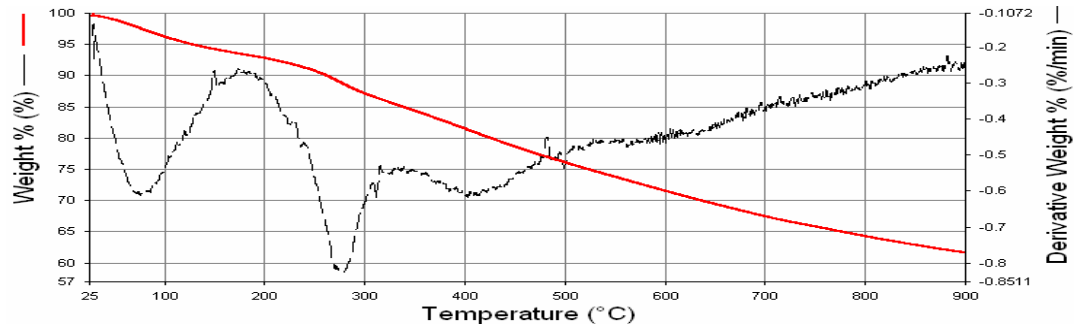
H₂SO₄



HNO₃

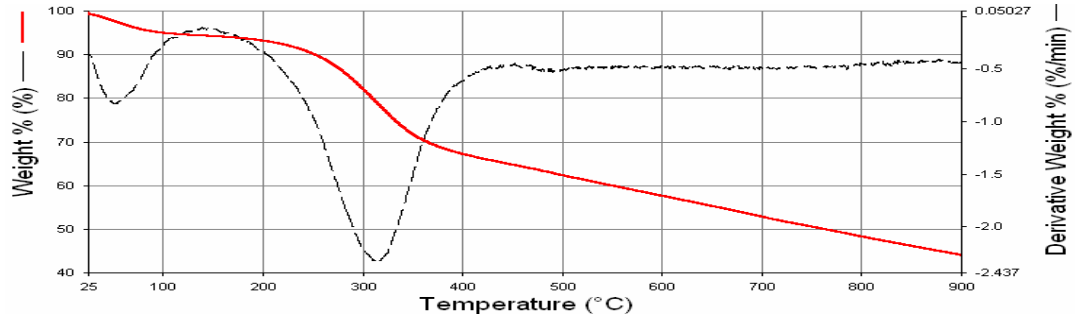


H₃PO₄

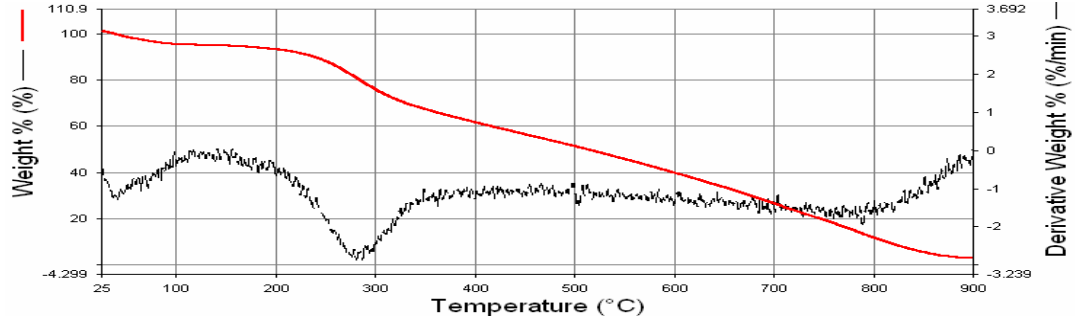


Şekil 4.18 TEAFB varlığında 2 saat süreli polimerizasyon örneklerine ait termogramlar.

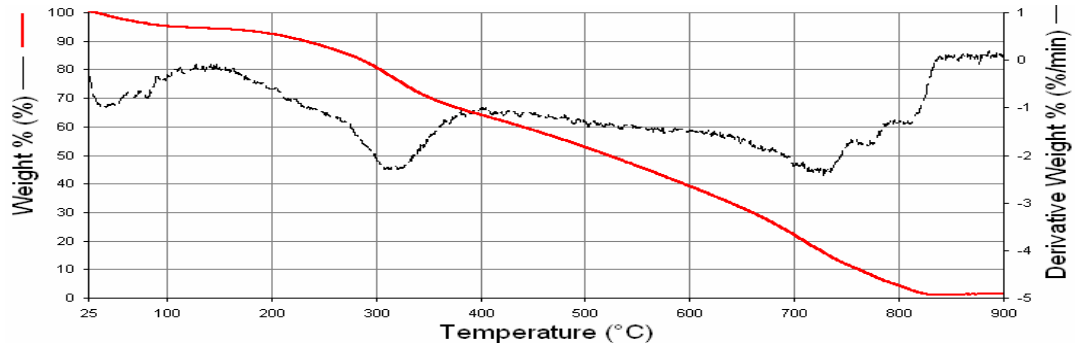
HCl



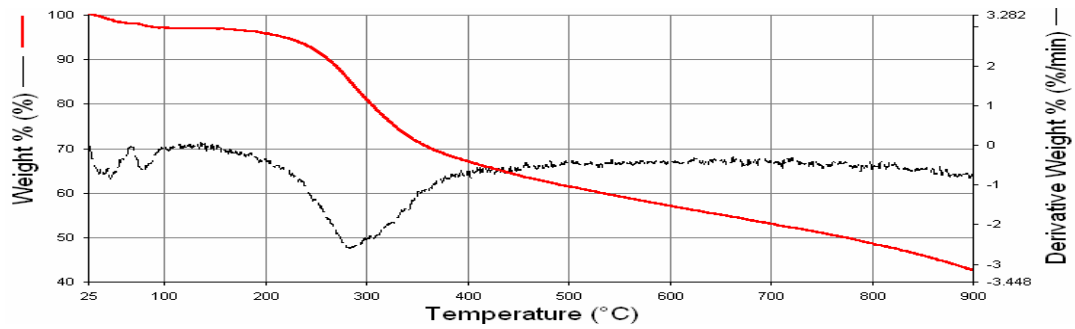
H₂SO₄



HNO₃

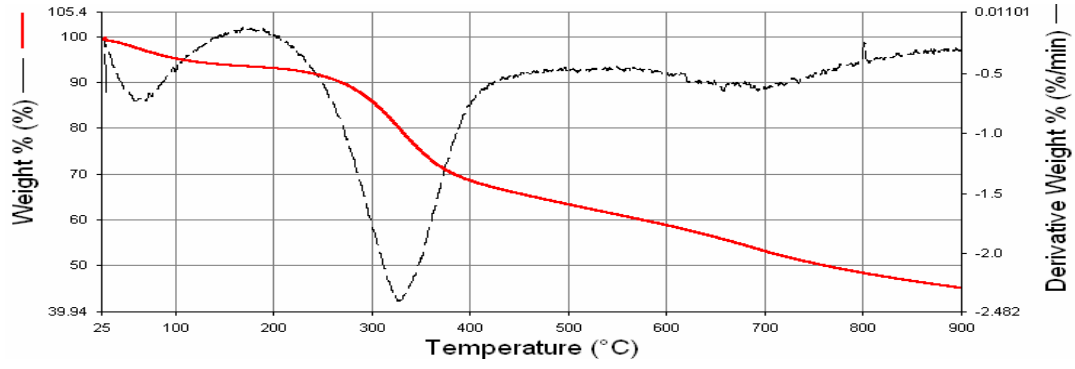


H₃PO₄

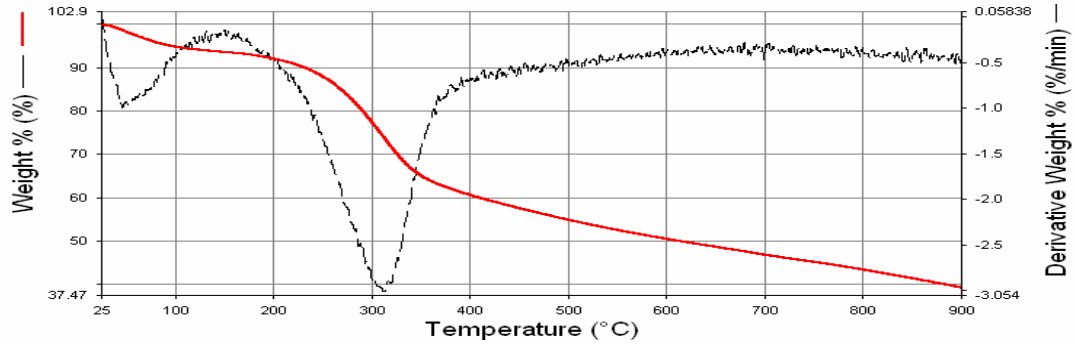


Şekil 4.19 LiClO₄ varlığında 15 dak. süreli polimerizasyon örneklerine ait termogramlar.

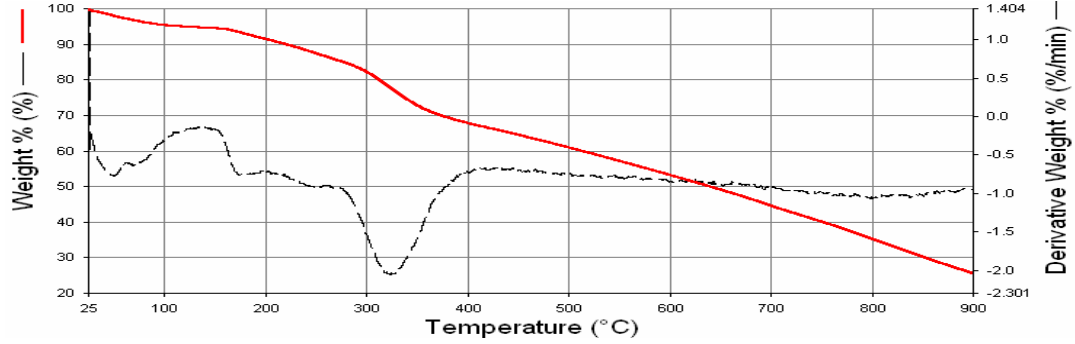
HCl



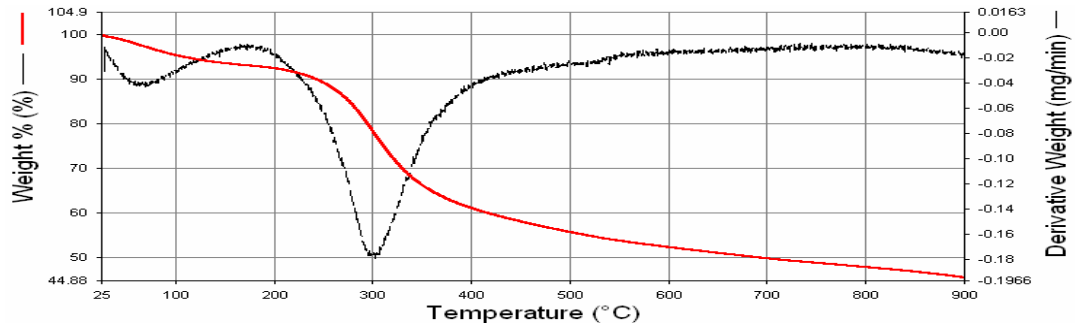
H₂SO₄



HNO₃



H₃PO₄



Şekil 4.20 LiClO₄ varlığında 2 saat süreli polimerizasyon örneklerine ait termogramlar.

Bu sonuçların TGA analiz sonuçları ile desteklendiği ve iletkenlikleri yüksek olan örneklerin kütle kayıplarının % 25- 30 arasında olduğu termogramlarda görülmüştür. H_3PO_4 elektrolit çözeltisinde polipirol film olarak elde edilemediği için iletkenlik ölçümü yapılamamıştır.

Çizelge 4.2 0.1 M pirol ve 0.1 M Farklı elektrolitler kullanılarak 1.1 V gerilimde, 2 saat sürede sentezlenen polipirol örneklerinin öz iletkenlik değerleri.

Kullanılan Elektrolitler	Öz İletkenlik σ (S/cm)
HCl	0.714
H_2SO_4	0.052
HNO_3	0.015
H_3PO_4	-
HCl + TEAFB	4.400
H_2SO_4 + TEAFB	0.328
HNO_3 + TEAFB	0.018
H_3PO_4 + TEAFB	0.344
HCl + $LiClO_4$	8.730
H_2SO_4 + $LiClO_4$	5.238
HNO_3 + $LiClO_4$	2.444
H_3PO_4 + $LiClO_4$	0.995

0.1 M farklı asit elektrolitleri içine $LiClO_4$ ilavesi ile eşit sürelerde (2 saat) gerçekleştirilen polimerizasyon işleminde üretilen polipirol örneklerinin iletkenlik değerleri incelendiğinde, artan sıcaklıkla iletkenlik değerinin düştüğü ve filmlerin düşük mekanik dirence sahip olup, kırılgan yapıda olduğu görüldü (Çizelge 4.3). Bu çalışma bize sıcaklık faktörünün polipirol film iletkenliğini ve polipirol filmin fiziksel yapısını değiştirdiğini gösterir.

Ouyang ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada polipirol filmin yapısı ve iletkenliği üzerine sıcaklığın etkisini incelenmiş ve yüksek sıcaklıkta hazırlanan filmlerin daha düşük iletkenlik gösterdiğini gözlemlemişlerdir (Ouyang and Li 1996). Polipirol üzerine yapılan çalışmalarda, iletkenliğin düşmesinin sebebi, polimerin redoks özelliğinin azalması ve polimer radikali üzerinde nükleofilik saldırı gibi yan reaksiyonların gerçekleşmesidir. Bu da polimerin yapısında hatalı oluşumlara ve düşük iletkenliğe sebep olduğunu gösterir (Karayünlü 2002).

Çizelge 4.3 0.1 M pirol ve 0.1 M elektrolitler kullanılarak farklı sıcaklıklarda 1.1 V gerilimde, 2 saat sürede 0.1 M LiClO₄ destek elektrolit varlığında sentezlenen polipirol örneklerinin öz iletkenlik değerleri (S/cm)

Kullanılan Elektrolitler	Öz İletkenlik σ (S/cm)			
	22 °C	30 °C	40 °C	50 °C
HCl	8.730	3.820	2.560	1.642
H ₂ SO ₄	5.238	1.037	0.544	0.189
HNO ₃	2.444	0.344	0.107	0.089
H ₃ PO ₄	0.995	0.395	0.331	0.219

Çizelge 4.4'te 0.05 M, 0.1 M ve 1 M'lık konsantrasyonlarda sentezlenmiş polipirol filmlerin iletkenlik değerleri verilmiştir. Bu veriler, film iletkenliğinin elektrolit konsantrasyonu ile arttığını gösterir. Satoh et al. tarafından yapılan çalışmalarda da elektrokimyasal polimerizasyonda elektrolit konsantrasyonu arttıkça, iletkenlik değerinin de arttığı gösterilmiştir (Satoh et al.1986).

Literatür bilgilerine göre, elektrolit konsantrasyonu, yükseltgenme esnasında ortaya çıkan katyonik ara ürünün kararlılığını etkilemektedir. Konsantrasyonun düşmesiyle radikal katyonlar daha yüksek aktivite gösterirler. Bu nedenle, sentezlenen polimer kusurlu konjuge yapıya sahip olmakta ve iletkenlik değerinin düştüğü görülmektedir (Rodriguez et al. 1996) H₂SO₄ ve H₃PO₄ elektrolit çözeltilerde 0.1 M ve 0.05 M konsantrasyonda polipirol film olarak üretilemediği için iletkenlik ölçümü yapılamamıştır.

Çizelge 4.4. 0.05 M, 0.1 M ve 1 M'lık elektrolitler ve 0.1 M pirol kullanılarak 1.1 V gerilimde, 2 saat sürede sentezlenen polipirol örneklerinin öz iletkenlik değerleri (S/cm)

Kullanılan Elektrolitler	Öz İletkenlik σ (S/cm)		
	0.05 M	0.1 M	1 M
HCl	1.340	3.300	3.491
H ₂ SO ₄	-	0.052	0.076
HNO ₃	2.1x10 ⁻⁴	0.015	0.053
H ₃ PO ₄	-	-	1.047

Polimerizasyon sırasında sistemden geçen akımın iletkenlikle ve polimer verimi ile ilişkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda sistemden geçen akım değerleri belirli zaman aralıklarında potansiyostattan okundu. 0.8 V ve 1.1 V potansiyel altında yapılan polimerizasyonda sistemden geçen akım değerleri Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Sistemden geçen akım değerleri 6 cm² lik elektrolit yüzeyinde ve 1.1 V potansiyel uygulanarak çalışılan sistemlerde yüksek olup, bu şartlarda üretilen polipirrol filmin iletkenlik ölçümleri için daha elverişli olduğu görülmüştür. Polimerizasyon süresince akım değerinin yüksek olduğu durumda filmlerin iletkenliğinin yüksek, akım değeri düşük olduğu durumda ise filmlerin iletkenliğinin düşük olduğu görüldü (Çizelge 4.3). Bu da bize sistemden geçen akımın yüksek olmasının polimer verimini ve iletkenliğini arttırdığını gösterir.

Yapılan benzeri çalışmalarda düşük akım yoğunluklarında tek boyutlu polipirrol oluşmakta ve bu şekilde oluşan filmlerin iletkenlikleri 0.2 S/cm civarında, yüksek akım yoğunluğunda elde edilen polipirrol filminin iletkenliğinin ise 100 S/cm civarında olduğu gözlenmiştir. Düşük akım yoğunlukları $\alpha - \alpha'$ monomer birimlerinin birleşmesini içerir. Diğer bir durum olan yüksek akım yoğunlukları ise $\alpha - \beta'$ monomer birimlerinin birleşmesini içerdiğini gösterir (Şekil 1.3) (Schmeiber et al. 1999).

Polipirrol film iletkenliğinin kullanılan elektrolit yüzeyine bağlılığını incelemek için, aynı şartlarda farklı elektrot yüzeyinde film üretilerek iletkenlik değeri ölçülmüş olup, 6 cm² ve 2 cm² lik yüzeyde elde edilen filmlerin iletkenlikleri arasında az da olsa fark olduğu, özellikle elektrot yüzeyinin artmasıyla akımda artış olduğu görülmüştür (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5 0.1 M farklı elektrolitler ve 0.1 M pirol kullanılarak 1.1 V gerilimde, 2 saat sürede 6 cm² ve 2 cm² lik elektrot yüzeylerinde sentezlenen polipirrol örneklerinin öz iletkenlik değerleri (S/cm)

Kullanılan Elektrolitler	Öz İletkenlik σ (S/cm)	
	2 cm ²	6 cm ²
HCl	7.330	8.730
HNO ₃	0.180	2.444
H ₂ SO ₄	4.070	5.238
H ₃ PO ₄	0.460	0.995

Polipirol örneklerimizin 1 M NaOH çözeltisi içinde 1 hafta bekletildikten sonra iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 4.6’da gösterilen undop edilmiş polipirol filmlerin iletkenlik değerlerinin 10^{-5} S/cm değerlerine düştüğü görülmüştür. Bu değerler Çizelge 4.2 ile karşılaştırıldığında, elde edilen polimer örneklerimize ait iletkenliğin kullanılan farklı elektrotlar ile arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.6. 1 M NaOH çözeltisinde bekletilen polipirol örneklerinin öz iletkenlik değerleri (S/cm)

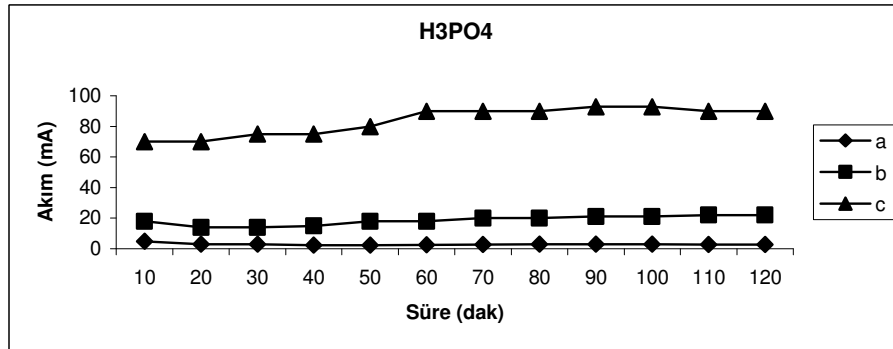
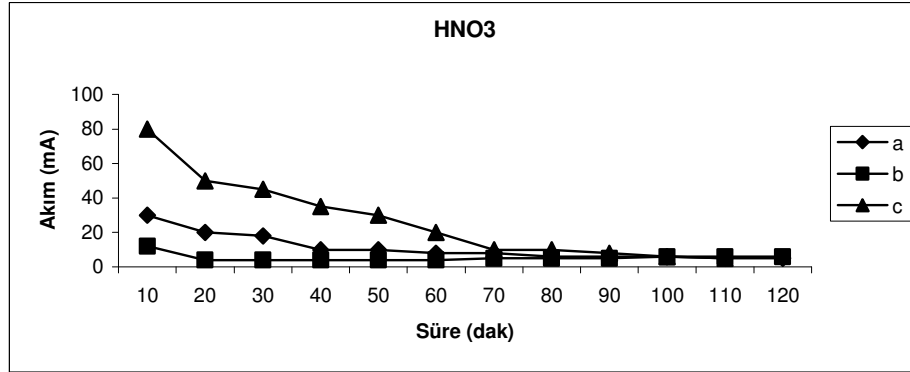
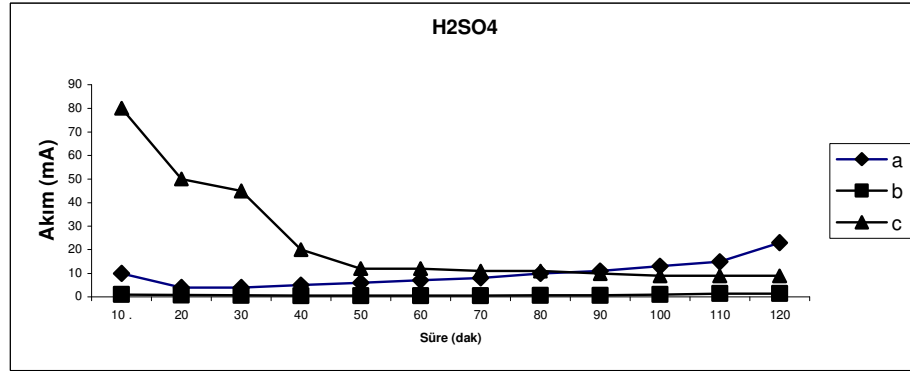
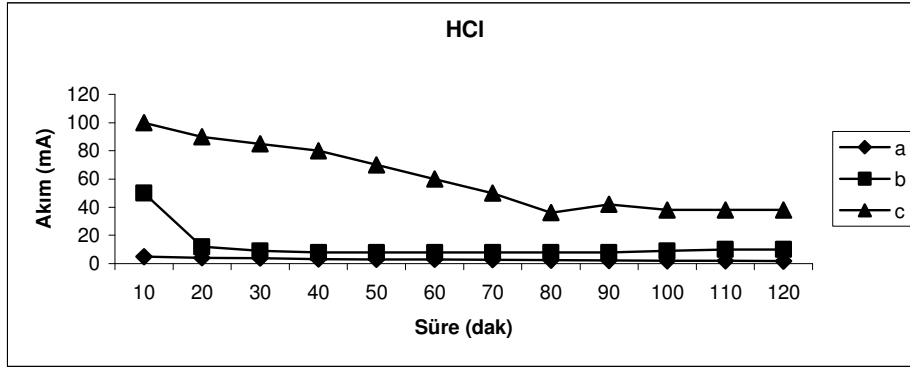
Kullanılan Elektrolitler	Öz İletkenlik σ (S/cm)
HCl	1.1×10^{-3}
HNO ₃	0.16×10^{-5}
H ₂ SO ₄	3.3×10^{-5}
H ₃ PO ₄	1.3×10^{-5}

4.3.4 Çözünürlük

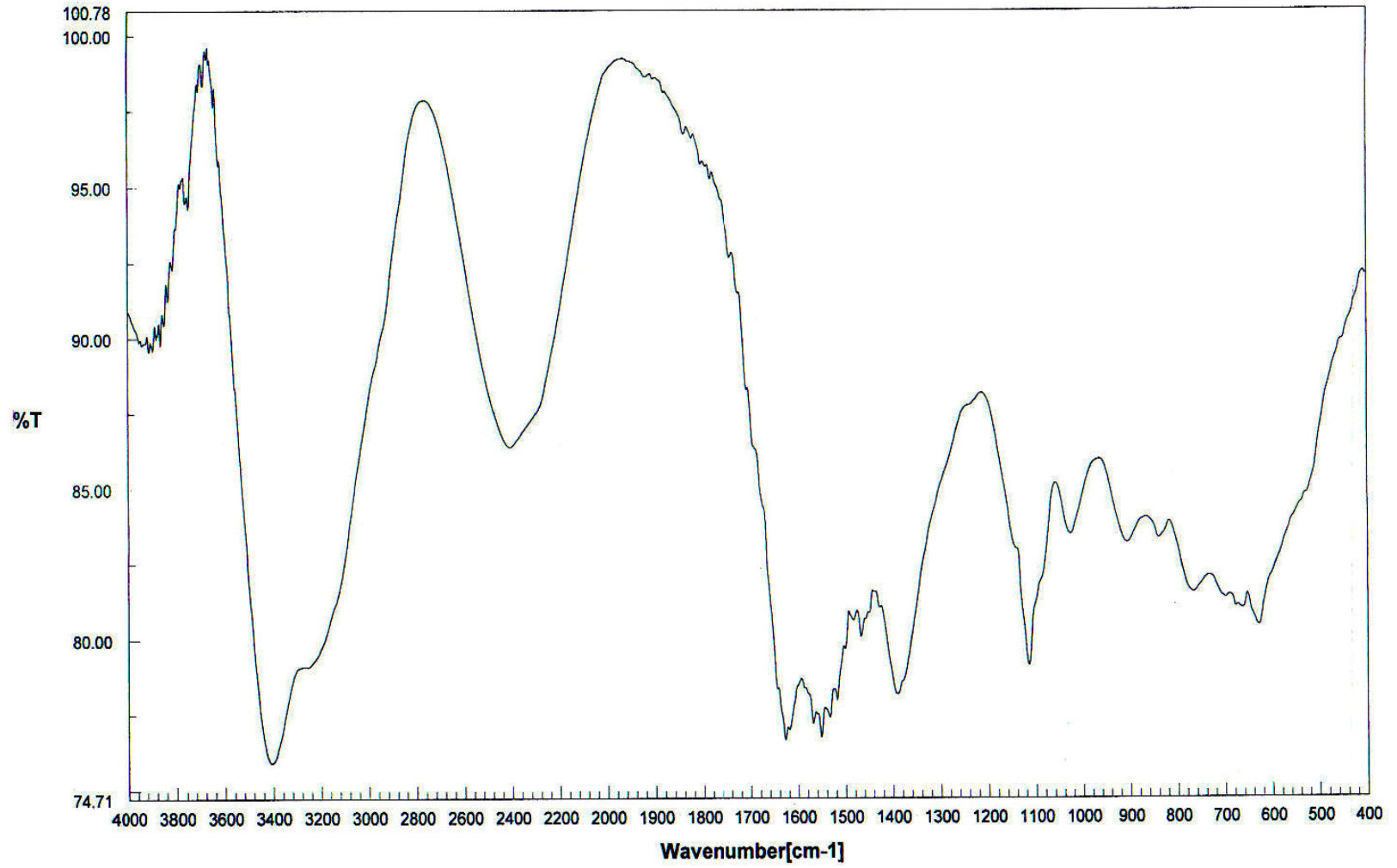
Çözünürlük işlemlerinde 5 mg polipirol örnekleri, 5 ml alınan kloroform, karbon tetraklorür, asetonitril, formik asit, dimetil formamit, dimetil sülfoksit, diklorometan, toluen, etil asetat ve benzen çözücüler içerisinde karıştırmak suretiyle 2 hafta bekletildi. Polipirol numunelerinde çözünürlük özelliği görülmemiştir. Polimer örneklerinin çözünürlük göstermemeleri, bize elde edilen bu örneklerin yoğun çapraz bağlar içerdiğini gösterir.

4.3.5 Undop Etkisi

Farklı varlığında varlığında elektrokimyasal olarak sentezlenen polimer örneklerinin 1 M NaOH ile bir hafta muamele edilmesi sonucunda polipirol tuz formundan, baz formuna dönüşmüştür. Bu dönüşüm elde edilen örneklerin IR ve iletkenlik değerlerini etkilemektedir. Inganas et al. çalışmalarında polipirol filmin iletkenliğinin, alkali çözelti içinde bekletildiğinde büyük ölçüde azaldığını göstermişlerdir (Akiyama et al. 2005). Çizelge 4.5’te gösterilen undoplanmış polipirol örneklerinin iletkenlik değerinin tuz formundaki iletkenlik değerinden farklılık gösterdiği görülmektedir. Bu sonuç bize, polimer örneklerimizin iletkenliğinin polimer yapısına giren polianyonlar tarafından sağlandığını gösterir. Şekil 4.22 de undoplanan örneklere ait IR spektrumu verilmektedir.



Şekil 4.21 Elektrokimyasal olarak 0.8 V'ta 2 cm²'lik elektrot (a), 1.1 V'ta 2 cm²'lik elektrot (b) ve 1.1 V'ta 6 cm²'lik elektrot (c) yüzeyinde sentezlenen polipirrol filmlerinin cihaz tarafından kaydedilen akım-zaman grafikleri.



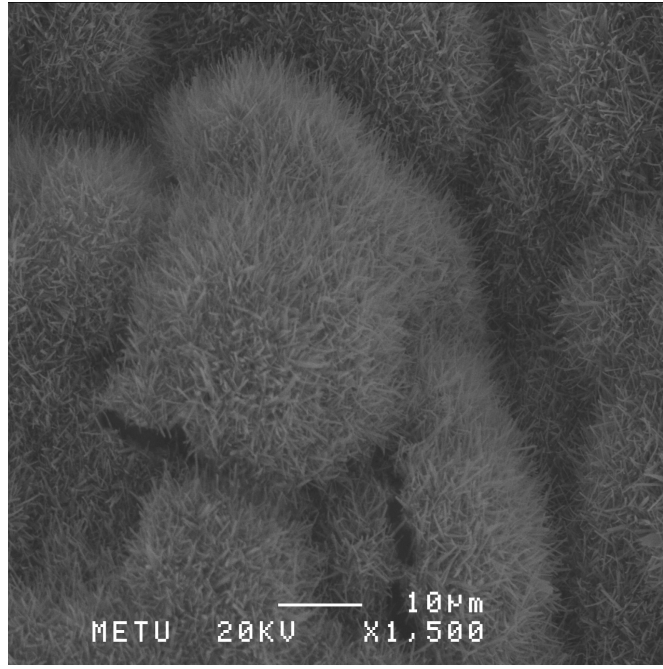
Şekil 4.22 Undoplanmış polipirole ait IR spektrumu.

4.3.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

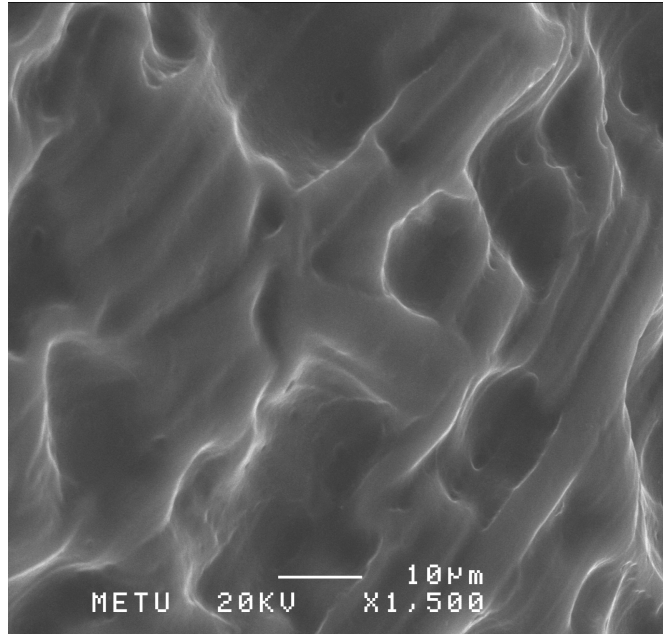
Kullanılan farklı asit elektrolitleri varlığında sentezlenen polipirol örneklerinin SEM ile çekilen fotoğrafları Şekil 4.23 ve 24'de gösterilmiştir. Sülfürik asit ve hidroklorik asit çözeltileri ile hazırlanan elektrolitlerde elde edilen polipirol örneklerimizin SEM fotoğraflarına bakıldığında, yumru şeklinde oluştuğu ve farklılık gösterdiği görülmüştür. Kullanılan elektrolit, çözücü ve uygulanan potansiyel gibi değişkenlerin polimer morfolojisi üzerine etkileri olduğu bilinmektedir. Her iki örnekteki bu farklılığın da kullanılan elektrolitlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Substrata ve tabakalaşma şartlarına bağlı olarak kristal, yumru ve süngerimsi olmak üzere üç farklı morfoloji belirlenmiştir (Warren and Anderson 1987).

Undop edilmiş polipirol örneklerin SEM fotoğrafları (Şekil 4.25, 4.26) incelendiğinde polimer üzerindeki fibril yapının kaybolduğu görülmektedir. Bu da elektrolit çözeltisinden yapıya giren dopantların undop işlemi ile giderildiğini ve yapının bozulduğunu gösterir.

Elektrokimyasal polimerizasyonun ilk aşamasında pirol monomerinin, platin elektrot yüzeyinde hızlı oksidasyonundan dolayı küçük taneli polipirol filmi oluşur. Oluşan radikal pirol monomerinin iletkenliği, Pt elektroddan az olduğundan yavaş oluşan pirol polimerleri daha iri taneli oluşacaktır (Altunsu 1996). Bu Şekil 4.27'de görülmektedir. Platin elektroda göre daha az iletken olan polipirol filminin en alt tabakadan, en üst tabakaya doğru polipirol molekülünün büyüdüğü görülmektedir.

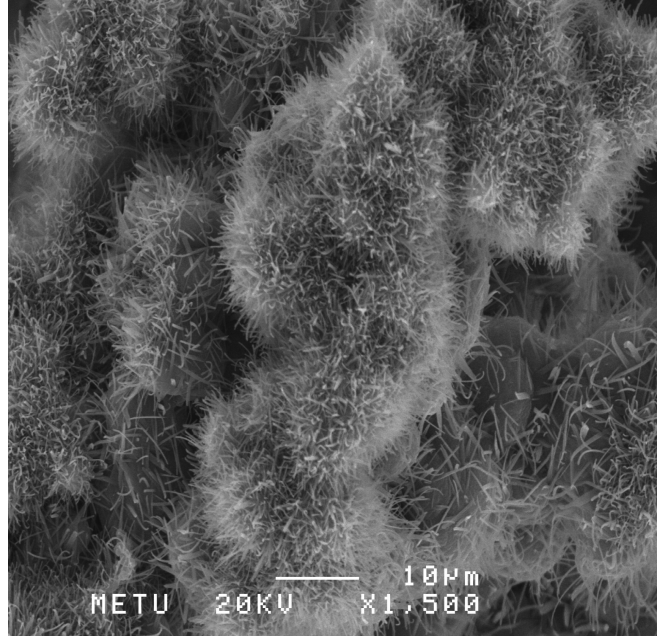


a

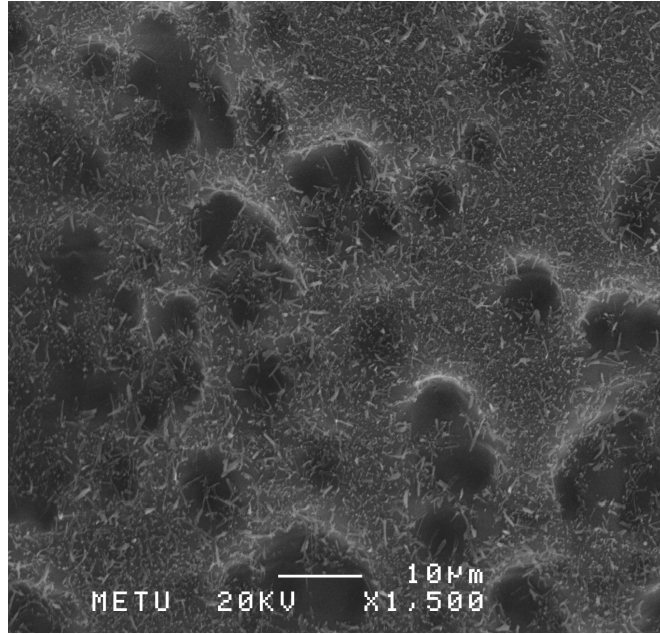


b

Şekil 4.23 0.1 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisi içinde 0.1 M pirolden 1.1 V potansiyelde elde edilen polipirol örneğinin SEM fotoğrafları: a. Çözelti yüzeyi b. Elektrot yüzeyi

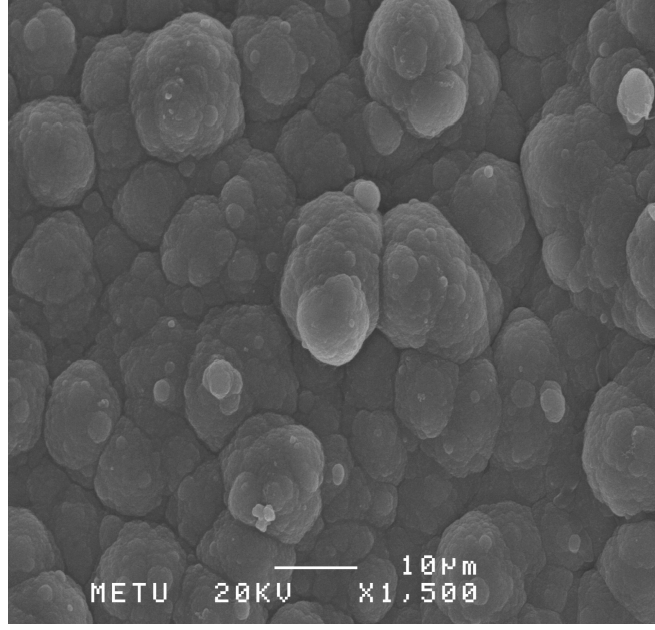


a

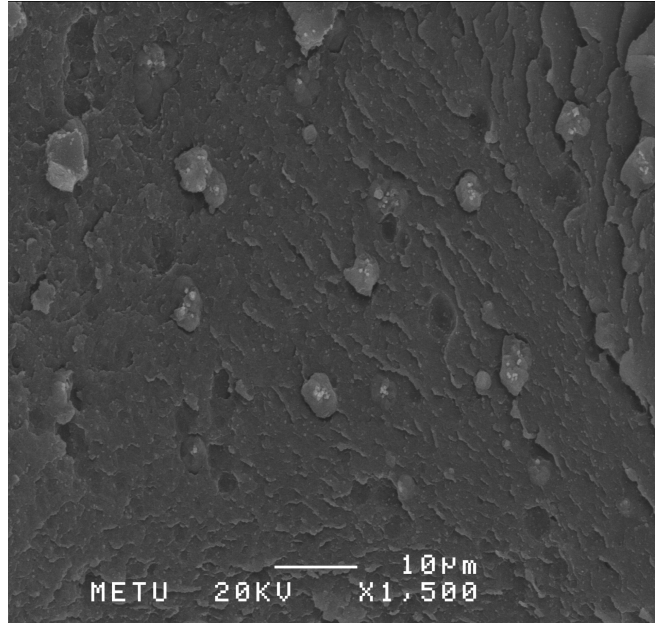


b

Şekil 4.24 0.1 M HCl elektrolit çözeltisi içinde 0.1 M pirolden 1.1 V potansiyelde elde edilen polipirol örneğinin SEM fotoğrafları: a. Çözelti yüzeyi b. Elektrot yüzeyi

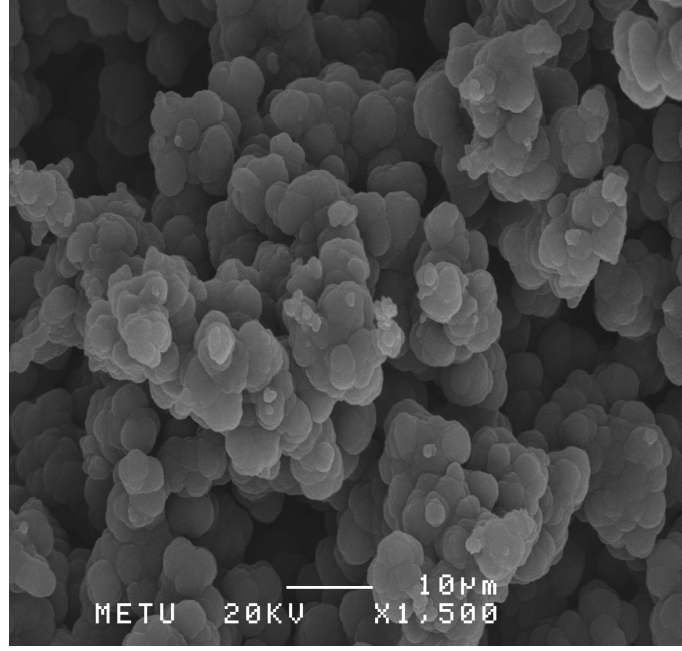


a

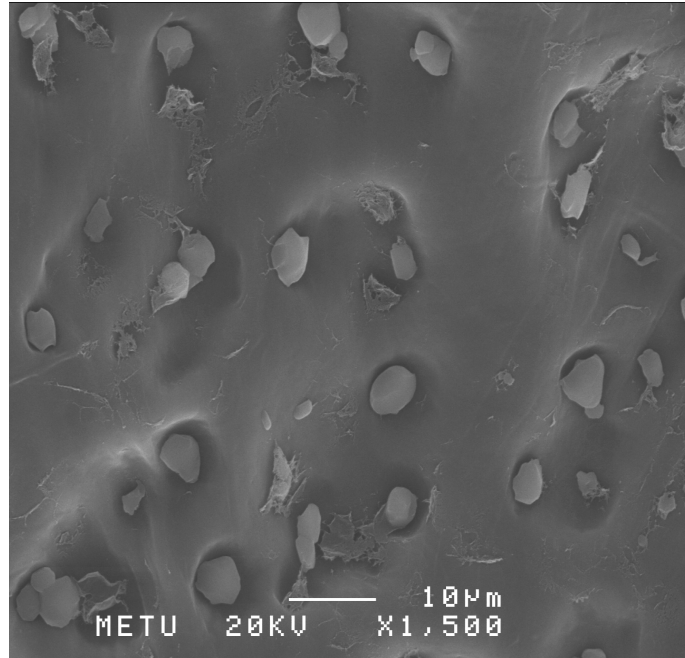


b

Şekil 4.25 0.1 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisi içinde 0.1 M pirolden 1.1 V potansiyelde elde edilen polipirolün undop halinin SEM fotoğrafları: a. Çözelti yüzeyi b. Elektrot yüzeyi

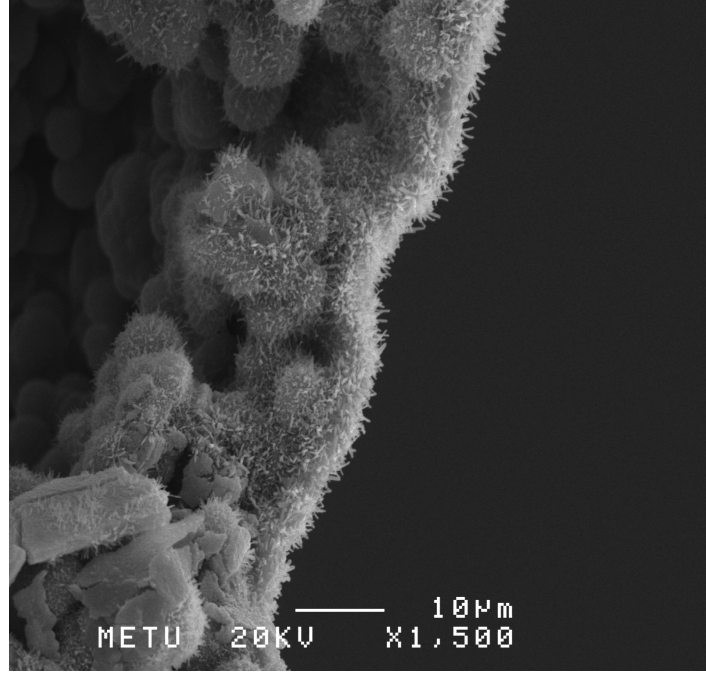


a

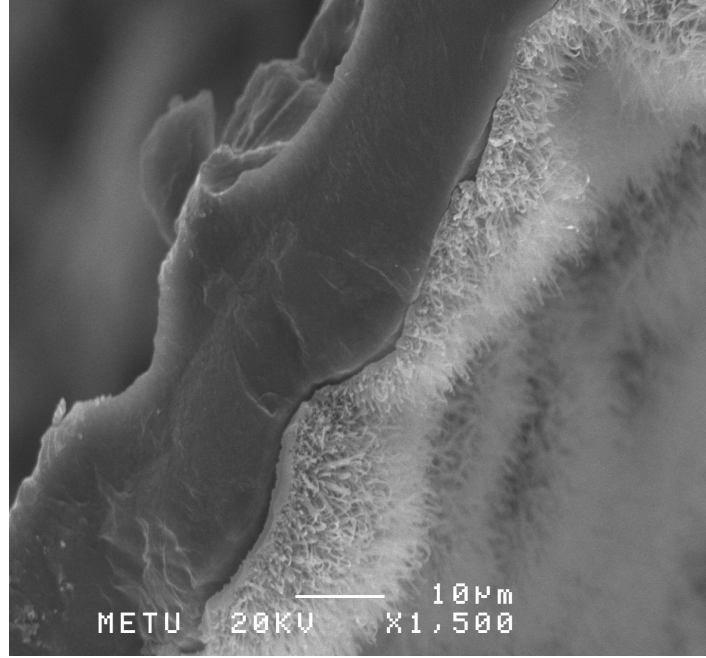


b

Şekil 4.26 0.1 M HCl elektrolit çözeltisi içinde 0.1 M pirolden 1.1 V potansiyelde elde edilen polipirrolün undop halinin SEM fotoğrafları: a. Çözelti yüzeyi b. Elektrot yüzeyi



a



b

Şekil 4.27 0.1 M HCl (a) ve H₂SO₄ (b)elektrolit çözeltileri içinde 0.1 M pirolden 1.1 V potansiyelde elde edilen polipirrol örneklerinin SEM fotoğrafları (ara kesit)

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Pirol, HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ ve ilave elektrolitler LiClO₄ ve TEAFB varlığında, dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyel elektrolizi yöntemleri kullanılarak sulu ortamda elektrokimyasal olarak polimerleştirildi.

Alınan voltamogramlardan pirol monomerinin 0.8 V civarında yükseltgenmeye başladığı ve 1.05 V değerinde maksimuma ulaştığı görüldü. Monomerimiz 0.8 V değerinden itibaren polimerleşmeye başlamıştır.

Sabit potansiyel elektrolizi ile gerçekleştirilen polimerizasyon işlemlerinde 0.8 V ve 1.1 V potansiyel değerleri; dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilen polimerizasyon işlemlerinde -0.2 V ve 1.2 V potansiyel aralığı kullanıldı.

Çalışma koşullarının ve polimerizasyon veriminin belirlenmesi amacı ile destek elektrolit konsantrasyonu, süre ve sıcaklık gibi bazı parametrelerin etkisi incelendi.

0.1 M ve 1 M derişimlerde hazırlanan elektrolitler varlığında gerçekleştirilen polimerizasyonlar neticesinde (H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, HCl kullanılarak) sabit potansiyel elektroliz metodu için yüksek verimin 0.1 M derişimde olduğu görüldü.

Polimerizasyon ortamına eklenen ilave elektrolitlerin (LiClO₄ ve TEAFB) polimerzasyon verimini arttırdığı görüldü.

22 °C (oda sıcaklığı), 30 °C, 40 °C ve 50 °C’de gerçekleştirilen polimerizasyon işlemleri sonucunda farkı asit elektrolitlerinde ve TEAFB ilavesinde gerçekleştirilen polimerizasyon veriminin sıcaklıkla azaldığı, LiClO₄ ilavesinde ise, özellikle sülfirik asit ve fosforik asit

elektrolitleri içerisinde gerçekleştirilen polimerizasyonun veriminin sıcaklıkla arttığı gözlemlendi.

Farklı sürelerde (5dak, 15 dak, 30 dak, 2h) gerçekleştirilen polimerizasyon işlemleri sonucunda polimerizasyon veriminin süre ile birlikte arttığı tespit edildi.

Örneklerin karakterizasyonu amacı ile alınan IR spektrumlarında, tüm örnekler için polipirole ait karakteristik sinyaller gözlemlendi.

IR spektrumlarında 1110 cm^{-1} civarında düzlem içi C-H titreşimlerini gösteren sinyaller, aynı zamanda polimer zinciri üzerindeki elektron delokalizasyonunu da göstermektedir. Bu sinyaller bize polimer örneklerimizin iletkenlikleri hakkında bilgi vermiştir.

TGA analizlerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen örneklerin termal kararlılıklarının oldukça yüksek olmasının yanında, polimer yapısı üzerine bağlanan dopant miktarları ve iletkenlik üzerine etkileri de belirlendi.

Dört-nokta tekniği ile gerçekleştirilen iletkenlik ölçümleri ile polimer örneklerimizin iletkenliğinin 10^1 S/cm seviyelerine yükseldiği gözlemlenirken, undop işlemi sonucunda iletkenlik değerlerinin 10^{-5} S/cm seviyelerine düştüğü görüldü.

Polimerizasyon ortamına eklenen destek elektrolitlerin (LiClO_4 ve TEAFB) polimer film örneklerinin iletkenliklerini artırdığı ölçümlerle tespit edildi.

0.05 M, 0.1 M ve 1 M derişimlerdeki elektrolitler varlığında (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HCl) gerçekleştirilen polimerizasyonlar neticesinde; polipirole filmlerin iletkenlik değerinin sülfirik asit ve nitrik asitli ortamda 1 M'da, hidroklorik asitli ortamda da 0,1 M'da daha yüksek olduğu ölçülmüştür. Fosforik asit varlığında yapılan polimerizasyonda, film elde edilemediği için iletkenlik ölçümü yapılamadı.

22 °C (oda sıcaklığı), 30 °C, 40 °C ve 50 °C'de gerçekleştirilen polimerizasyon işlemleri sonucunda farklı asit elektrolitleri (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HCl) ve LiClO_4 ilavesinde elde edilen polimer örneklerinin iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla azalığı ölçülmüştür.

Polimer örneklerinin iletkenlik değerlerine sistemden geçen akımın, uygulanan potansiyelin ve elektrot yüzeyinin etkilerini incelemek için 0.8 V ve 1.1 V potansiyelde, 2 cm² ve 6 cm²'lik elektrot yüzeylerinde gerçekleştirilen polimerizasyon işlemleri sırasında sistemden geçen akımlar ölçüldü. Akım değerlerinin 6 cm² lik elektrot yüzeyinde ve 1.1 V potansiyel uygulanarak çalışılan sistemde yüksek olduğu görülmüştür. Bu şartlarda üretilen polipirol filmin iletkenlik ölçümleri için daha elverişli olduğu ve iletkenlik değerlerinin yükseldiği görüldü.

Farklı özücüler içerisinde karıştırılarak 15 gün bekletilen polipirol örneklerinde, herhangi bir çözünme olayı görölmedi.

SEM fotoğraflarının değerlendirmesi sonucu elde edilen örneklerin morfolojik yapısının yumru şekilde olduğu, kullanılan elektrolit çözeltisine göre farklılık gösterdiği görüldü. Undop işlemleri sonucunda polimerler üzerindeki fibril yapının kaybolduğu, bunun sonucunda elektrolit çözeltisinden yapıya giren dopantların undop işlemleri ile giderildiği anlaşıldı.

KAYNAKLAR

- Akiyama Y, Kikuchi T, Ueda M, Lida M, Sakairi M and Takahashi H** (2006) Local deposition of polypyrrole on aluminum by anodizing, laser irradiation and electrolytic polymerization and its application to the fabrication of micro-actuators, *Electrochimica Acta*, 51, pp. 4834-4840
- Altunsu H** (1996) Susus ortamda poliakrilamid pirolün elektrokimyasal yöntemle polimerizasyonu. Yüksek Lisans tezi (yayımlanmamış), Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 47 s.
- Appel G, Schmeiber D, Bauer J, Bauer M, Egelhaaf H J and Oelkrug D** (1999) The formation of oligomers in the electrolyte upon polymerization of pyrrole, *Synth. Met.*, 99, pp. 69-77
- Aydın A** (2002) Pirolün Elektrokimyasal Polimerizasyonuna Organik Asit Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans tezi (yayımlanmamış), Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, 61 s.
- Chen W, Li C M, Chen P and Sun C Q** (2006) Elektrosynthesis and characterization of polypyrrole/Au nanocomposite, *Electrochimica Acta*, 52, pp. 2845-2849
- Dede B ve Gülce A** (2006) 3,4-Dietilpirolün Sentezi ve Karakterizasyonu, Süleyman Demirel üniversitesi, *Fen bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10-1, s. 21-24
- Diaz A F, Castillo J I, Logan J A and Lee W Y** (1981) Electrochemistry of Conducting Polypyrrole Films, *J.Electroanal.Chem.*, 129, pp.115-132
- Eftekhari A, Harati M And Pazouki M** (2006) Electrochemical synthesis of polypyrrole macro-tubes on aluminum substrate, *Synthetic Met.*, 156, pp.643-647
- Funt B L and Lowen S V** (1985) Mechanistic Studies of the Electropolymerization of 2,2'-Bithiophene and of Pyrrole of from Conducting Polimers, *Synthetic Met.*, 11, pp.129-137
- Fusalba F and Belanger D** (1999) Electropolymerization of Polypyrrole and Polyaniline-Polypyrrole from Organic Acidic Medium, *J.Phys.Chem.*, 103, pp. 9044-9054
- Genies E.M, Bidan G** (1983) Spectroelectrochemical Study of Polypyrrole Films, *J. Electroanal. Chem.*, 149, s.101-113
- Grossie N, Micheill J C** (1958) Electropolymerization and Phsicochemical Properties of Aniline. *J. Polym.Sci.*, vol.B7, pp.625-626
- Heinze J, Merz A and Schafer H J** (1990) Elektronically conducting polymers, *Topics in Current Chemistry.*, 152, pp. 1-90
- Jin S, Liu X, Zhang W, Lu Y, and Xue G** (2000) Elektrochemical Copolymerization of Pyrrole and styrene, *Macromolecules*, 33, pp. 4805-4808
- Joo J, Lee J K and Lee S Y, Jang K S, Oh E J and Epstein A J** (2000) Physical Characterization of Electrochemically and Chemically Synthesized Polypyrroles, *Macromolecules*, 33, pp.5131-5136

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Jovanovic V M, Terzic S And Dekanski A** (2005) Characterization and electrocatalytic application of silver modified polypyrrole electrodes, *J.Serb. Chem. Soc.*,70(1), pp.41-49
- Karayünlü S** (2002) Polipirol/Sülfolanmış Melamin Formaldehit Filmlerin Elektrokimyasal Olarak Eldesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi (yayımlanmamış), Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kocaeli,85 s.
- Karban Ö** (2005) Anilinin Farklı Elektrolit ve Çözücü Sistemleri İçerisindeki Elektrokimyasal Polimerizasyonu. Yüksek Lisans tezi (yayımlanmamış), ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 86 s.
- Kulikov A V, Bogatyrenko V R, Belonogova I S, Fokeeva L S, Lebedev A V, Echmheva T A and Shunina I G** (2002) ESR Study of Poyaniline Conductivity. *Russian Chem.Bulletin,Int.Ed.*, vol.51:12, pp. 2216-2223
- Kumar D and Sharma R C** (1998) Advances in Conducting Polymers.*Eur.Polym.J.*, Vol.34, No.8, pp.1053-1060
- Lee J Y, Song K T, Kim S Y, Kim Y C, Kim D Y and Kim C Y** (1997) Synthesis and characterization of soluble polypyrrole, *Synthetic Met.*, 84, pp.137-140
- Machida S, Mayata S and Techagumpuch A** (1989) Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole, *Synthetic Met.*, 31, pp.311-318
- Macit H** (1999), İletken Polikarbozölün Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu, Bilim uzmanlık tezi, Yüksek Lisans tezi (yayımlanmamış), ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 82 s
- Mohamadi A, Hasan M, Liedborg B, Lungstrom L and Salaneck W R** (1986) Chemical Vapour Deposition (CVD) of Conducting Polymers polypyrrole, *Synthetic Met.*, 14, pp.189-197
- Ojio T And Miyoto S** (1986) Highly transparent and conducting polypyrrole-poly(vinyl alcohol) composite films prepared by gas state polymerization, *Polymer Journal*, 18, pp. 95-98
- Otero T F and Padilla J** (2004) Anodic shrinking and compaction of polypyrrole blend: electrochemical reduction under conformational relaxation kinetic control, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 561, pp. 167-171
- Ouyang J and Li Y** (1996) Preparation and Characterization of Flexible Polypyrrole Nitrate Films, *Synthetic Met.*,79, pp.121-125
- Özkara Ş, Saraç S ve Sezen E** (2004) İndolün Tiyofen ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu, *İtüdergisi/c*, fen bilimleri, Cilt:2, Sayı:1, 55-60
- Rodriguez J, Otero T F, Grande H, Moliton J P, Moliton A and Trigaud T** (1996) Optimization of the electrical conductivity of polypyrrole films electrogenerated on aluminium electrodes, *Synthetic Met.*, 76,pp. 1-3
- Saçak M** (2002) *Polimer Kimyası*.2.Basım, Gazi Kitapevi Yayınları, Fersa Matbaacılık, Ankara, 525
- Sadki S, Schottland P, Brodie N and Sabouraud G** (2000) The Mechanisms of Pyrrole Electropolymerization. *Chem.Soc.Rev.*, 29, pp.283-293

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Salmo M, Diaz A F, Logan J, Krounbi M and Baorgon J** (1982) Chemical modification of conducting polypyrrole films, *Mol. Cryst. Lig. Cryst.*, 83. pp. 265-276
- Satoh M, Kaneto K and Yoshiono K** (1986) Dependences of electrical and mechanical properties of conducting polypyrrole films of conduction of electrochemical polymerization in an aqueous medium, *Synthetic Met.*, 14, pp. 289-296
- Seanor D A** (1982) Elektrical Properties of Polymers, *Academic Pres Inc.*, s 3, New York, USA
- Shirakawa H, Louis E J, Macdiarmid A G, Chiang C K and Heeger A J** (1977) Electrical conductivity in doped polyacetylene, *J.Chem.Soc.Chem.Cammun.*, pp.578-580
- Smela E and Gadegaard N** (2001) Volume change in polypyrrole studied by atomic force microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(39), pp. 9395-9405
- Sönme G ve Saraç A S** (2002) Akrlamid varlığında pirol oligomerlerinin spektroeletrokimyasalı, *itiüdergisi/c*, fen bilimleri, Cilt:1, Sayı:1, s.23-31
- Syed A A and Dinesan M K** (1991) Review Polaniline-a novel polymeric material, *Talanta*, 38,8, pp. 815-837
- Tian Y, Yang F and Yang W** (2006) Redox behavior and stability of polypyrrole film in sulfuric acid, *Synthetic Met.*, 156, pp. 1052-1056
- Tüken T** (2006) Polypyrrole films on stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, 200, pp.4713-4719
- URL-1** (2007) www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/biliminsanlari/tubitakbilimodulleri/S-432-86.pdf - İletken Polimerler , 25 Ekim 2007
- Uyar T, Toppare L and Hacaloğlu J** (2001) Spectroscopic investigation of oxidation of p-toluene sulfonic acid doped polypyrrole, *Synthetic Metals* 123, pp.335-342
- Uyar T, Toppare L and Hacaloğlu J** (2003) Pyrolysis mass spectrometric analysis of poly(pyrrole-g-(2-(N-pyrrolyl)ethylvinylether), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 68-69, pp.15-24
- Warren L F and Anderson D P** (1987) Polypyrrole films from aqueous electrolytes, *J.Electrochem.Soc.*, 134(1), pp.101-105
- Yoshino K, Hyashi S and Sugimoto R** (1984) Preparation and properties of conducting heterocyclic polymer films by chemical method, *Japanese of Applied Physics*. 23,12, pp. 899-900
- Yuan J Y, Adeloju S B and Wallace G G** (1999) In-situ Electrochemical Studies on the Redox Properties of Polypyrrole in Aqueous Solutions. *European Polymer Journal*, 35, pp. 1761-1772

ÖZGEÇMİŞ

Emel CESUR 1974 yılında Eskişehir ili Sivrihisar ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Sivrihisar Atatürk İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini Sivrihisar Lisesi'nde geçirdikten sonra 1992 yılında Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 1996 yılında mezun olup aynı yıl Rize Zihni Derin İlköğretim Okulu'na Fen Bilgisi öğretmeni olarak atandı. 1997 yılında Çayeli Hasan Yılmaz İlköğretim Okulu'na, 2001 yılında Zonguldak ili Kdz. Ereğli ilçesi Dikmen İlköğretim okuluna, 2007 yılında da Turgut Reis İlköğretim okuluna atandı. 2008 yılında Eskişehir ili Çifteler ilçesi Sakarya İlköğretim Okulu'na atanarak mesleğine devam etti. 2005 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimini yapmaya hak kazandı.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Yunus Emre Mah. Kazım Karabekir Cad. No.7
Sivrihisar/ ESKİŞEHİR

Tel: 0 222 7114656

Cep: 0 505 6913088

e-mail: elacesur@hotmail.com

Emel CESUR