

**PİROLÜN ASETONİTRİL ÇÖZELTİSİNDE, PİRİDİN
KARBOKSİLİK ASİTLERİN VARLIĞINDA,
ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU VE ELDE
EDİLEN POLİPİROL FİMLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

**ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF PYRROLE IN
ACETONITRILE SOLUTION PRESENCE OF PYRIDINE
CARBOXYLIC ACIDS AND CHARACTERIZATION OF
OBTAINED POLYPYRROLE FILMS**

DERYA KIZILELMA

PROF. DR. KADİR PEKMEZ
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2020

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- o tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- o görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- o başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- o atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- o kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- o ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.



27/07/2020

Derya KIZILELMA

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin / raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma ama iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “ *Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir.



27/07/2020

Derya KIZILELMA

ÖZET

PIROLÜN ASETONİTRİL ÇÖZELTİSİNDE, PİRİDİN KARBOKSİLİK ASİTLERİN VARLIĞINDA, ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU VE ELDE EDİLEN POLİPIROL FİMLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Derya KIZILELMA

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Temmuz 2020, 213 sayfa

En çok çalışılan iletken polimerlerden biri olan polipirol, pirol monomerinin yükseltgenmesiyle sulu ve susuz çözeltilerde kimyasal ya da elektrokimyasal yolla kolaylıkla elde edilebilir. Elektrokimyasal polimerizasyonla polipirol elde etmek için uygun bir yöntemle; sabit akımla veya potansiyel taraması yoluyla pirol monomerini yükseltgeyip pirol radikali oluşturarak polimerizasyon başlatılır.

İlk kez bu çalışmada piridin karboksilik asit türevleri varlığında polipirolün elektropolimerizasyonu gerçekleştirildi. Bu amaçla nikotinik asit, pikolinik asit, quinaldik asit, izonikotinik asit, 2,4 piridindikarboksilik asit, 2,5 piridindikarboksilik asit, 2,6 piridindikarboksilik asit, 3,4 piridindikarboksilik asit ve 3,5 piridindikarboksilik asit kullanıldı.

Öncelikle dönüşümlü voltametri tekniği (potansiyodinamik) ile uygun polimerizasyon koşulları belirlendi. Polimerizasyon, asetonitril çözeltisi içinde,

TBABF₄ destek elektroliti varlığında, farklı gerilim aralıklarında, farklı pirol derişimlerinde ve her bir piridin karboksilik asit türevinin farklı derişimleri denenerek yapıldı. Polimerizasyon çözeltisi asetonitril ve TBABF₄ destek elektrolit dışında %1 su ilavesi ile hazırlandı. Aynı koşullarda hazırlanmış polimerizasyon çözeltisine farklı derişimlerde Cu(I) iyonu ilavesi ile de polipirol elde edildi. Kullanılan piridin karboksilik asit türevlerinin ve Cu(I) iyonunun, polipirol oluşumu üzerindeki inhibasyon ve katkılama olaylarının, film kalınlığı ve iletkenlik özelliklerinin değışimleri üzerine etkileri araştırıldı.

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile elde edilen farklı özelliklerdeki polimerlerin elektrokimyasal davranışları incelendi. Piridin karboksilik asit varlığında elde edilen polipirol filmlerin karakterizasyonu, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Ayırmalı X-Işınları Spektroskopisi (EDX), X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Dört Uçlu İletkenlik Ölçüm Metodu, Raman Spektroskopisi, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Li batarya katot malzemesi olarak şarj deşarj testleri kullanılarak yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Polipirol, piridin karboksilik asit, elektropolimerizasyon

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF PYRROLE IN ACETONITRILE SOLUTION PRESENCE OF PYRIDINE CARBOXYLIC ACIDS AND CHARACTERIZATION OF OBTAINED POLYPYRROLE FILMS

Derya KIZILELMA

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

July 2020, 213 pages

Polyprol, which is one of the most studied conductive polymers, can be easily obtained by chemical or electrochemical methods in aqueous and anhydrous solutions by oxidation of the pyrrole monomer. With a suitable method for obtaining polypyrrole by electrochemical polymerization; Polymerization is initiated by raising the pyrrole monomer with constant current or potential sweeping and forming the pyrrole radical.

For the first time in this study, the electropolymerization of the polypyrrole was carried out in the presence of pyridine carboxylic acid derivatives. For this purpose, nicotinic acid, picolinic acid, quinaldic acid, isonicotinic acid, 2.4 pyridindicarboxylic acid, 2.5 pyridindicarboxylic acid, 2.6 pyridindicarboxylic acid, 3.4 pyridindicarboxylic acid and 3.5 pyridindicarboxylic acid were used.

First of all, suitable polymerization conditions were determined by cyclic voltammetry technique (potentiodynamics). The polymerization was carried out in the acetonitrile solution in the presence of TBABF₄ support electrolyte,

at different voltage ranges, at different pyrrole concentrations, and by trying different concentrations of each pyridine carboxylic acid derivative. The polymerization solution was prepared by adding 1% water except acetonitrile and TBABF₄ support electrolyte. Polypyrrole was obtained by adding Cu (I) ions in different concentrations to the polymerization solution prepared under the same conditions. The effects of the pyridine carboxylic acid derivatives and the Cu (I) ion used on the changes in the film thickness and conductivity properties of the inhibition and additive events on the formation of polypyrrole were investigated.

Electrochemical behaviors of polymers with different properties obtained by alternating voltammetry method were investigated. Characterization of polypyrrole films obtained in the presence of pyridine carboxylic acid, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy (EDX), X Rays Photoelectron Spectroscopy (XPS), Four-Probe Conductivity Measurement Method, Raman Spectroscopy, EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) and Li battery was made using charge discharge tests as cathode material.

Keywords: Polypyrrole, pyridine carboxylic acids, electropolymerization

TEŞEKKÜRLER

Doktora tezi süresince bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren, manevi desteğini üzerimden eksik etmeyen, elinden geldiğince yanımda olmaya çalışan değerli hocam Prof. Dr. Kadir Pekmez'e;

Çalışmalarım sırasında elektrokimyasal empedans spektroskopisi konusunda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Prof. Dr. Nuran Özçiçek Pekmez'e;

SEM ve EDX ölçümleri sırasında yardımlarını esirgemeyen Erhan Karaca'ya ve Elektrokimya Araştırma Grubumuzdaki tüm arkadaşlarıma;

Her koşulda bana destek veren ve sevgilerini bu güne kadar hiçbir zaman üzerimden eksik etmeyen, benim bu günlere gelmemde en büyük desteği gösteren, özellikle tez sürecimde tüm zamanlarını bana programlayan canım anneme ve babama;

Çalışma sürecinin yoğun ve stresli anlarında bana destek olan eşime ve bu süreçte benimle birlikte belki de en çok çabayı sarfeden, sevgisi ve ilgisiyle bir büyükten daha çok mutluluğum için çabalayan bitanecik canım kızıma;

Çok teşekkür ederim...

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜRLER.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxvi
1. GİRİŞ	1
2. İLETKEN POLİMERLER	3
2.1. İletken Polimerlerin Katkılanması	5
2.2. İletken Polimerlerin İletkenliği.....	6
2.3. İletken Polimerlerin Sentezi.....	7
2.3.1. İletken Polimerlerin Kimyasal Sentezi	8
2.3.2. İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi.....	8
2.4. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	10
3. POLİPİROL	11
3.1. Polipirolün Katkılanması	12
3.2. Polipirol Sentezi.....	14
3.2.1. Polipirolün Kimyasal Sentezi.....	15
3.2.2. Polipirolün Elektrokimyasal Sentezi.....	16
3.3. Polipirol Oluşumuna Suyun Etkisi.....	17
3.4. Polipirol Oluşumuna Asitli Çözeltilerin Etkisi	18
3.5. Polipirol Oluşumuna Cu (I) İyonunun Etkisi	19
3.6. Polipirol Oluşumuna Piridin Etkisi	20
3.7. Polipirol Oluşumuna Kovalent Bağlı Karboksilik Asit Grubu Etkisi	21
3.8. Piridin Karboksilik Asitlerin Cu İyonu ile Olası Kompleks Yapıları.....	22
4. LİTYUM İYON BATARYALAR.....	24
5. DENEYSEL TEKNİK VE YÖNTEMLER	28
5.1. Dönüşümlü Voltametri.....	28

5.2. X ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	30
5.3. Raman Spektroskopisi.....	31
5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	33
5.5. Enerji Ayırmalı X Işını Spektroskopisi (EDX).....	34
5.6. Dört Uçlu (Four Probe) İletkenlik Ölçüm Tekniği.....	34
5.7. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	35
6. DENEYSEL ORTAM	39
6.1. Kullanılan Cihazlar	39
6.2. Elektrokimyasal Hücre	39
6.3. Elektrotlar	40
6.4. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler	40
6.5. Çalışma Sırasında Kullanılan Maddelerin Kimyasal Yapıları.....	41
7. DENEYSEL ÇALIŞMA	42
7.1. Pirolün Elektrokimyasal Polimerizasyonu	42
7.1.1. Pirolün Nikotinik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	46
7.1.2. Pirolün Pikolinik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	51
7.1.3. Pirolün Quinaldik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	55
7.1.4. Pirolün İzonikotinik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	59
7.1.5. Pirolün 2,4 Piridindikarboksilik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	64
7.1.6. Pirolün 2,5 Piridindikarboksilik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	68
7.1.7. Pirolün 2,6 Piridindikarboksilik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	73
7.1.8. Pirolün 3,4 Piridindikarboksilik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	77
7.1.9. Pirolün 3,5 Piridindikarboksilik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	82
7.2. Pirolün, Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonunun Karşılaştırılması.....	86

7.3. Pirolün, Piridin Karboksilik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonuna Artan Derişimde Cu(I) İyonunun Etkisi.....	91
7.4. Pirolün Grafit Disk Elektrot Üzerinde Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	99
7.4.1. Pirolün, Piridin Karboksilik Asit Varlığında Grafit Disk Elektrot Üzerinde Elektrokimyasal Polimerizasyonu	101
7.5. Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerin Raman Spektroskopisi İle Analizi.....	103
7.6. Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi İle Karakterizasyonu	110
7.6.1. Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerin Eşdeğer Devreleri	111
7.6.2. Pirol Çözeltisi ve Piridin Karboksilik Asitler ile Cu(I) İyonu Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerin Empedans Spektrumları	114
7.6.3. Farklı Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerinin Elektrokimyasal Empedans Spektrumlarının Karşılaştırılması.....	122
7.6.4. Farklı Piridin Karboksilik Asitlerin ve Cu(I) İyonunun Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerin Eşdeğer Devreler ile Çakışma Parametreleri	129
7.7. Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerin Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi ve Elektriksel İletkenliğinin Ölçülmesi ...	135
7.7.1. Polipirol Filmlerin XPS Analizi.....	135
7.7.2. Polipirol Filmlerin Elektriksel İletkenliklerinin Ölçümü	143
7.7.3. Polipirol Filmlerin SEM Analizi	146
7.7.4. Polipirol Filmlerin EDX Analizi.....	155
7.8. Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerin Şarj Deşarj Analizleri	159
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	164
KAYNAKLAR.....	168
EKLER	173
ÖZGEÇMİŞ	213

ÇİZELGELER

Çizelge 1. Farklı koşullarda hazırlanmış polipirol filmlerinin iletkenliği [27] ..	21
Çizelge 2. Çeşitli yaygın şarj edilebilir piller ve iletken polimer kullananlar için karşılaştırmalı parametreler: [5].....	26
Çizelge 3. Pirolün, 0.1M TBABF ₄ / asetonitril (AN) çözeltisinde ve %1 oranında su eklendikten sonra farklı gerilim tarama aralıklarında potansiyodinamik yöntemle ile elde edilen polipirol filmlerinin son döngü voltamogramlarına ait anodik akım yoğunluklarının karşılaştırılması	45
Çizelge 4. Elektropolimerizasyonla farklı ortamlarda piridin karboksilik asit türevleri ve Cu(I) iyonu varlığında biriktirilmiş polipirol filmlerine ait Raman spektrumlarından elde edilen farklı gerilme ve titreşimlere ait Raman kaymaları (cm ⁻¹), g=gerilme, b=bükülme, ddb=düzlem dışı bükülme, dib=düzlem içi bükülme, Pyr.h. def : Pirol halka deformasyonu (Kırmızı: şiddetli, mavi: orta şiddetli, siyah: zayıf pik)	108
Çizelge 5. Piridin karboksilik asit varlığında elde edilen polipirol filmlerin OCP değerleri	111
Çizelge 6. Ppy çözeltisinde, piridin karboksilik asitlerin varlığında yaklaşık 10 mC olacak şekilde elde edilen polipirol filmlerin elektrokimyasal polimerizasyonu 0.1M TBABF ₄ destek elektroliti ile %1 su içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin R _s (Q ₁ (R _{por} (Q ₂ R _{ct})))Q ₃ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar	132
Çizelge 7. Polipirol filmlerin XPS analizi sonu elde edilen ve teorik olarak hesaplanan atomik oranlarının karşılaştırılması	139
Çizelge 8. Pirol, Pirol/PA, Pirol/INA, Pirol/3,5prddiCOOH ve Pirol/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen iletken polimer filmlerinin C 1s ve N 1s XPS kısmi tarama sonucu dekonvole edilen alan değerleri.....	142
Çizelge 9. Farklı çözeltilerde hazırlanan polipirol filmlerin kuru iletkenlik (S/cm) değerleri	143
Çizelge 10. Polipirol filmlerinin EDX analiz sonuçları	157

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Yalıtkan, yarı iletken ve metalik iletken arasındaki farkı açıklayan enerji diyagramı [5].....	7
Şekil 2.2. Katkılama mekanizmasına bağlı olarak iletken polimerlerin bazı uygulama alanları [14].....	10
Şekil 3.1. a)nötr polipirolün, b)kısmi katkılanmış polipirol olan polaronun ve c)tam katkılanmış polipirol olan bipolaronun elektronik yapıları [10].....	13
Şekil 3.2. a)nötr polipirolün, b)polaronun ve c)bipolaronun elektronik enerji seviye diyagramları [10].....	13
Şekil 3.3. Polipirol sentezi için pirol monomerinin yükseltgenmesi [12]	14
Şekil 3.4. Polipirolün yükseltgenme indirgenme döngüsü [12].....	15
Şekil 3.5. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması [10]	16
Şekil 3.6. Pirolün, piridin varlığındaki elektrokimyasal polimerizasyonu [26].	20
Şekil 3.7. Nikotinic asitin Cu^{2+} ile kompleksi [29].....	22
Şekil 3.8. Pikolinik asitin Cu^{2+} ile kompleksi [33]	23
Şekil 4.1. Doping / undoping (negatif) ve deinterkalasyon / interkalasyon (pozitif) elektrotlarda lityum iyon bataryalar prensibi [35]	24
Şekil 5.1. Dönüşümlü voltametri için örnek bir voltamogram [41].....	29
Şekil 5.2. Rayleigh ve Raman saçılımının esası	32
Şekil 5.3. Dört uçlu iletkenlik ölçüm tekniğinin şematik gösterimi	34
Şekil 5.4. Üstte, elektrotun negatif olarak yüklendiği elektriksel bir arayüz vardır; karşı katyonlar, seçilen yüzey boyunca hizalanır. Altta, her arabirim bileşenine karşılık gelen elektrik devresi elemanları bulunur. Kısaltmalar: C_d , çift katmanlı kondansatör; CE, karşı elektrot; IHP, iç Helmholtz düzlemi; OHP, dış Helmholtz düzlemi; R_p , polrizasyon direnci; R_s , çözelti direnci; WE, çalışma elektrodu; Z_w , Warburg empedansı [54].....	37
Şekil 6.1. Elektrokimyasal çalışma hücresi	39

Şekil 7.1. 0.1 M Pirolün, 0.1M TBABF ₄ ile %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	42
Şekil 7.2. 0.1 M Pirolün, 0.1M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF ₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s).....	43
Şekil 7.3. 0.1 M Pirol (—) ve 0.1 M Pirol ile 2 mM Cu(I) iyonu (—), 0.1M TBABF ₄ ile %1 su içeren asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile 20 döngüde elde edilen polipirol fimlerinin son döngü anodik akım yoğunluğuna göre gerilim tarama (-0.8 / +1.0 V, -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V) aralıklarına bağlı olarak değişimi	44
Şekil 7.4. 0.1 M Pirol (—) ve 0.1 M Pirol ile %1 su (—), 0.1M TBABF ₄ / asetonitril çözeltisi içinde -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında gerilim taraması yöntemi ile 20 döngüde elde edilen polipirol fimlerinin son döngü voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s).....	45
Şekil 7.5. 0.1M TBABF ₄ ile %1 su ve bu çözeltiliye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF ₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM nikotinik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (iç grafikte akım aralığı duyarlı hale getirilerek piklerin daha net görülmesi sağlanmıştır) (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	46
Şekil 7.6. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M nikotinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	47
Şekil 7.7. Artan derişimde nikotinik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	48
Şekil 7.8. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M nikotinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim	

taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	48
Şekil 7.9. Artan derişimde nikotink asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	50
Şekil 7.10. 0.1 M TBABF ₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF ₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM pikolinik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	51
Şekil 7.11. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M pikolinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	52
Şekil 7.12. Artan derişimde pikolinik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	53
Şekil 7.13. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pikolinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	53
Şekil 7.14. Artan derişimde pikolinik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	54
Şekil 7.15. 0.1 M TBABF ₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF ₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM quinaldik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	56

Şekil 7.16. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M quinaldik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	57
Şekil 7.17. Artan derişimde quinaldik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	57
Şekil 7.18. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M quinaldik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	58
Şekil 7.19. Artan derişimde quinaldik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	58
Şekil 7.20. 0.1 M TBABF ₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF ₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM izonikotinic asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	60
Şekil 7.21. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M izonikotinic asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	61
Şekil 7.22. Artan derişimde izonikotinic asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	62
Şekil 7.23. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M izonikotinic asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde	

gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	62
Şekil 7.24. Artan derişimde izonikotinic asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	63
Şekil 7.25. 0.1M TBABF ₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF ₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM 2,4 piridindikarboksilik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	65
Şekil 7.26. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M 2,4 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	65
Şekil 7.27. Artan derişimde 2,4 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	66
Şekil 7.28. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M 2,4 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	67
Şekil 7.29. Artan derişimde 2,4 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	67
Şekil 7.30. 0.1 M TBABF ₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF ₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM 2,5 piridindikarboksilik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	69

Şekil 7.31. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M 2,5 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	70
Şekil 7.32. Artan derişimde 2,5 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	70
Şekil 7.33. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M 2,5 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	72
Şekil 7.34. Artan derişimde 2,5 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	72
Şekil 7.35. 0.1M TBABF ₄ ile %1 su ve bu çözeltiliye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF ₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM 2,6 piridindikarboksilik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s).....	74
Şekil 7.36. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M 2,6 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	74
Şekil 7.37. Artan derişimde 2,6 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	75
Şekil 7.38. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M 2,6 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi	

içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	76
Şekil 7.39. Artan derişimde 2,6 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol varlığında asetonytril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	76
Şekil 7.40. 0.1M TBABF ₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF ₄ varlığında asetonytril çözeltisi içinde 20 mM 3,4 piridindikarboksilik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	78
Şekil 7.41. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M 3,4 piridindikarboksilik asit varlığında asetonytril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	79
Şekil 7.42. Artan derişimde 3,4 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonytril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	79
Şekil 7.43. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M 3,4 piridindikarboksilik asit varlığında asetonytril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	80
Şekil 7.44. Artan derişimde 3,4 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol varlığında asetonytril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	81
Şekil 7.45. 0.1M TBABF ₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF ₄ varlığında asetonytril çözeltisi içinde 20 mM 3,5 piridindikarboksilik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	82

Şekil 7.46. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M 3,5 piridindikarboksilik asit varlığında asetonytril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	83
Şekil 7.47. Artan derişimde 3,5 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonytril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	84
Şekil 7.48. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M 3,5 piridindikarboksilik asit varlığında asetonytril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	84
Şekil 7.49. Artan derişimde 3,5 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol varlığında asetonytril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	85
Şekil 7.50. 0.1M TBABF ₄ ve %1 su varlığında asetonytril çözeltisi içinde 100 mM piridin karboksilik asitlerin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	86
Şekil 7.51. 0.1M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF ₄ varlığında asetonytril çözeltisi içinde 100 mM piridin karboksilik asitlerin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	87
Şekil 7.52. Artan derişim sonucu 0.1 M pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M piridindikarboksilik asitler varlığında asetonytril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	88
Şekil 7.53. Artan derişim sonucu 0.1 M piridindikarboksilik asitler ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonytril çözeltisi içinde gerilim	

taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	88
Şekil 7.54. Artan derişim sonucu 0.1 M pirol ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M piridindikarboksilik asitler varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	90
Şekil 7.55. Artan derişim sonucu 0.1 M piridindikarboksilik asitler ve 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	90
Şekil 7.56. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF ₄ , %1 su, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	92
Şekil 7.57. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF ₄ , %1 su, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol, 0.1 M nikotinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	92
Şekil 7.58. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF ₄ , %1 su, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol, 0.1 M pikolinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	93
Şekil 7.59. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF ₄ , %1 su, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol, 0.1 M quinaldik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	93
Şekil 7.60. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF ₄ , %1 su, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol, 0.1 M izonikotinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	94

Şekil 7.61. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF ₄ , %1 su, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol, 0.1 M 2,4 piridindikarboksilik asit varlığında asetonytril çözeltilisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	95
Şekil 7.62. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF ₄ , %1 su, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol, 0.1 M 2,5 piridindikarboksilik asit varlığında asetonytril çözeltilisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	96
Şekil 7.63. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF ₄ , %1 su, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol, 0.1 M 2,6 piridindikarboksilik asit varlığında asetonytril çözeltilisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	96
Şekil 7.64. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF ₄ , %1 su, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol, 0.1 M 3,4 piridindikarboksilik asit varlığında asetonytril çözeltilisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	97
Şekil 7.65. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF ₄ , %1 su, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M pirol, 0.1 M 3,5 piridindikarboksilik asit varlığında asetonytril çözeltilisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması.....	98
Şekil 7.66. 0.1 M Pirolün, 0.1M TBABF ₄ ile %1 su varlığında asetonytril çözeltilisi içinde gerilim taraması yöntemi ile FB grafit disk elektrot üzerinde elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s).....	99
Şekil 7.67. 0.1 M Pirolün, 0.1M TBABF ₄ destek elektroliti, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF ₄ varlığında asetonytril çözeltilisi içinde gerilim taraması yöntemi ile FB grafit disk elektrot üzerinde elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	100
Şekil 7.68. 0.1 M Pirol (—) ve 0.1 M Pirol ile 2 mM Cu(I) (—), 0.1M TBABF ₄ destek elektroliti ile %1 su içeren asetonytril çözeltilisi içinde gerilim taraması yöntemi ile FB grafit disk elektrot üzerinde 20 döngüde elde edilen	

polipirol filmlerinin son döngü anodik akım yoğunluğuna göre gerilim tarama (-0.8 / +1.0 V, -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V) aralıklarına bağlı olarak değişimi	101
Şekil 7.69. 0.1M TBABF ₄ , %1 su ve 0.1 M piridin karboksilik asitler varlığında asetonyitril çözeltisi içinde 0.1 M pirol ile gerilim taraması yöntemi kullanılarak FB grafit disk elektrot üzerinde elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması	102
Şekil 7.70. Polipirol filmlerin Raman spektrumları	104
Şekil 7.71. Ppy/NA ve Ppy/Cu/NA çözeltilerinde elde edilmiş polipirol filmlerinin Raman spektrumları	105
Şekil 7.72. Ppy/PA ve Ppy/Cu/PA çözeltilerinde elde edilmiş polipirol filmlerinin Raman spektrumları	105
Şekil 7.73. Ppy/3,5prddiCOOH ve Ppy/Cu/3,5prddiCOOH çözeltisinde elde edilmiş polipirol filmlerinin Raman spektrumları	106
Şekil 7.74. Eşdeğer devre gösterimi	110
Şekil 7.75. Piridin karboksilik asitler varlığında Ppy ve Ppy/Cu çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin EIS ile elde edilen eşdeğer devreleri	112
Şekil 7.76. Pirol çözeltisi içinde -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonyitril çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Nyquist grafiği	113
Şekil 7.77. Pirol/Cu(I) çözeltisi içinde -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonyitril çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Nyquist grafiği	113
Şekil 7.78. Pirol/Cu/NA çözeltisi içinde -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonyitril çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Nyquist grafiği	114

Şekil 7.79. PiroI ve PiroI/Cu çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiroI filmlerin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltilisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiğı.	115
Şekil 7.80. PiroI ve PiroI/Cu çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiroI filmlerin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltilisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiğı	115
Şekil 7.81. PiroI/NA ve PiroI/Cu/NA çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiroI filmlerin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltilisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiğı.	116
Şekil 7.82. PiroI/NA ve PiroI/Cu/NA çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiroI filmlerin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltilisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiğı	116
Şekil 7.83. PiroI/PA ve PiroI/Cu/PA çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiroI filmlerin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltilisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiğı.	117
Şekil 7.84. PiroI/PA ve PiroI/Cu/PA çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiroI filmlerin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltilisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiğı	117
Şekil 7.85. PiroI/3,5prddiCOOH ve PiroI/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiroI filmlerin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltilisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiğı.....	119
Şekil 7.86. PiroI/3,5prddiCOOH ve PiroI/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiroI filmlerin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltilisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiğı	119

Şekil 7.87. Pirol çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında - 0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z'' - Z') grafiği	122
Şekil 7.88. Pirol çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında - 0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği	123
Şekil 7.89. Pirol/Cu(I) çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z'' - Z') grafiği.....	123
Şekil 7.90. Pirol/Cu(I) çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği	124
Şekil 7.91. Pirol çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında - 0.8 / +1.2 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z'' - Z') grafiği	124
Şekil 7.92. Pirol çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında - 0.8 / +1.2 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği	125
Şekil 7.93. Pirol/Cu(I) çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z'' - Z') grafiği.....	126
Şekil 7.94. Pirol/Cu(I) çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M	

TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği	126
Şekil 7.95. Pirol çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında - 0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiği	127
Şekil 7.96. Pirol çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında - 0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği	128
Şekil 7.97. Pirol/Cu(I) çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiği.....	128
Şekil 7.98. Pirol/Cu(I) çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği	129
Şekil 7.99. Pirol, Pirol/PA, Pirol/INA, Pirol/3,5prddiCOOH ve Pirol/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen iletken polimer filmlerinin XPS tam tarama spektrumları	136
Şekil 7.100. Pirol, Pirol/PA, Pirol/INA, Pirol/3,5prddiCOOH ve Pirol/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen iletken polimer filmlerinin C 1s XPS kısmi tarama spektrumları.....	140
Şekil 7.101. Pirol, Pirol/PA, Pirol/INA, Pirol/3,5prddiCOOH ve Pirol/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen iletken polimer filmlerinin N 1s XPS kısmi tarama spektrumları.....	141
Şekil 7.102. 0.1 M TBABF ₄ , %1 su ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I)	

varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	147
Şekil 7.103. 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 100 mM nikotinic asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	148
Şekil 7.104. 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 100 mM pikolinik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	148
Şekil 7.105. 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 100 mM quinaldik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	149
Şekil 7.106. 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 100 mM izonikotinic asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	150
Şekil 7.107. 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 100 mM 2,4prddiCOOH ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	151
Şekil 7.108. 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 100 mM 2,5prddiCOOH ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I)	

varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	152
Şekil 7.109. 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 100 mM 2,6prddiCOOH ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	153
Şekil 7.110. 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 100 mM 3,4prddiCOOH ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	154
Şekil 7.111. 0.1 M TBABF ₄ , %1 su, 100 mM 3,5prddiCOOH ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	154
Şekil 7.112. Polipirol filmlerin farklı gerilim aralıklarındaki şarjdeşarj analizleri	160
Şekil 7.113. Polipirol filmlerin farklı gerilim aralıklarındaki şarjdeşarj analizlerinin yakınlaştırılmış hali.....	160
Şekil 7.114. Polipirol filmlerin farklı gerilim aralıklarındaki şarjdeşarj analizlerinin döngü sayılarına göredeşarj kapasiteleri	161
Şekil 7.115. A) Pirol, B) Pirol/NA, C) Pirol/PA ve D) Pirol/INA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin şarjdeşarj analizi.....	162
Şekil 7.116 Pirol, Pirol/NA, Pirol/PA ve Pirol/INA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerinin şarjdeşarj döngü sayılarına göredeşarj kapasiteleri.....	163

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Akım (amper)
V	Volt
E	Potansiyel (Gerilim)
M	Molarite (mol/L)
S	Siemens
mM	Milimolar (mmol/L)
mA	Miliamper
cm	Santimetre
g	Gram
h	Saat
s	Saniye
R_s	Çözelti direnci
R_{por}	Film çözelti arayüzündeki direnç
R_{ct}	Yük transfer direnci
Q	Sabit faz elemanı
C	Kapasitans

Kısaltmalar

Ppy	Polipirol
TBABF ₄	Tetrabütilamonyum tetrafloroborat
HBF ₄	Tetrafloro borik asit
Cu(I)	Cu ⁺ iyonu
NA	Nikotinik asit
PA	Pikolinik asit
QA	Quinaldik asit
INA	İzonikotinik asit
2,4prddiCOOH	2.4 piridindikarboksilik asit
2,5prddiCOOH	2.5 piridindikarboksilik asit

2,6prddiCOOH	2.6 piridindikarboksilik asit
3,4prddiCOOH	3.4 piridindikarboksilik asit
3,5prddiCOOH	3,5 piridindikarboksilik asit
Pirol çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol
Pirol/Cu çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 2 mM CuBF ₄ (Cu ⁺), 0.5 mM HBF ₄
Pirol/NA çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 0.1M Nikotinik Asit
Pirol/Cu/NA çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M Nikotinik Asit
Pirol/PA çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 0.1 M Pikolinik Asit
Pirol/Cu/PA çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M Pikolinik Asit
Pirol/QA çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 0.1 M Quinaldik Asit
Pirol/Cu/QA çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M Quinaldik Asit
Pirol/INA çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 0.1 M İzonikotinik Asit
Pirol/Cu/INA çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1M İzonikotinik Asit
Pirol/2,4prddiCOOH çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 0.1 M 2,4 piridindikarboksilik Asit
Pirol/Cu/2,4prddiCOOH çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M 2,4 piridindikarboksilik Asit

Pirol/2,5prddiCOOH çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 0.1 M 2,5 piridindikarboksilik Asit
Pirol/Cu/2,5prddiCOOH çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M 2,5 piridindikarboksilik Asit
Pirol/2,6prddiCOOH çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 0.1 M 2,6 piridindikarboksilik Asit
Pirol/Cu/2,6prddiCOOH çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M 2,6 piridindikarboksilik Asit
Pirol/3,4prddiCOOH çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 0.1 M 3,4 piridindikarboksilik Asit
Pirol/Cu/3,4prddiCOOH çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M 3,4 piridindikarboksilik Asit
Pirol/3,5prddiCOOH çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 0.1 M 3,5 piridindikarboksilik Asit
Pirol/Cu/3,5prddiCOOH çözeltisi	0.1 M TBABF ₄ , %1su, 0.1 M Pirol, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF ₄ , 0.1 M 3,5 piridindikarboksilik Asit

1. GİRİŞ

Monomerler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makro moleküllerin adıdır. Monomerler, polimerizasyon tepkimeleri ile birbirlerine bağlanırlar ve polimer molekülüne dönüşürler [1].

İletken polimerlerle ilgili ilk çalışmalar, 1976'da Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan J. Heeger tarafından doktora sonrası çalışmaları sırasında başlatılmış ve katılanmış polimerin yalıtkan halden iletken hale dönüştüğü gözlenmiştir. Bu bilim insanları çalışmalarından dolayı 2000 yılında Nobel Kimya Ödülü almışlardır [2,3]. İletken polimer filmlerin davranışı, elektrolit, çözücü, uygulanan potansiyel veya akım, monomer derişimi ve zaman gibi polimerizasyon şartları tarafından kontrol edilir. Polimer film oluşum verimine ve kalitesine ise monomer derişimi, sıcaklık, uygulanan potansiyel, elektrot cinsi, pH ve çözücünün etkisi vardır [4,5]. İletken polimerlerin, elektriksel manyetik ve optik özellikleri metallere benzerken işlenebilirlik gibi özellikleri polimerlerle aynıdır [6]. İletken polimerlerin bu iletkenliği, basit kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenme yoluyla veya bazı durumlarda indirgemesiyle, "dopant" olarak adlandırılan bir dizi basit anyonik veya katyonik türlerin katılanması ile sağlanır [5].

Polipirol, pirol monomerinin yükseltgenmesi ile kolaylıkla elde edilir. Sulu ve organik çözücülerde hem kimyasal hem de elektrokimyasal polimerizasyonla kolaylıkla hazırlanabilir. Elektrokimyasal polimerizasyon basit ve hızlıdır [7]. Asetonitrilde pirolün anodik yükseltgenmesi yoluyla bir platin elektrot üzerinde iletken ve yüksek derecede kararlı polipirol filmlerin oluşumu ilk olarak 1979'da bildirilmiştir [8]. Elektrokimyasal olarak elde edilen polipirol, redoks özelliklerinin iyi olması, yükseltgenmiş formunun kararlılığı, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması, film kalınlığı kontrol edilebilir olması, yararlı optik ve elektriksel

özelliklere sahip olmasından dolayı en çok tercih edilen iletken polimerlerden biridir [9].

Bu çalışmada polipirolün elektrokimyasal polimerizasyonu, 9 farklı piridin karboksilik asit türevi ile birlikte TBABF₄ destek elektroliti ve %1 su varlığında dönüşümlü voltametri tekniği ile belirli bir gerilim aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadaki amacımız elektrokimyasal polimerizasyon sırasında, farklı pirol derişimleri, farklı piridin karboksilik asit derişimleri ve ortama ilave edilen Cu (I) iyonunun farklı derişimleri denenerek polipirol oluşumu üzerindeki etkilerini araştırmaktır. Farklı piridin karboksilik asitler varlığında elde edilen polipirol filmlerinin karakterizasyonu ilk aşamada dönüşümlü voltametri (CV), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), enerji ayırmalı X ışınları spektroskopisi (EDX), dört uçlu iletkenlik ölçüm metodu, X ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucu piridin karboksilik asitler varlığında elde edilen polipirolün saf polipiroiden farklı özelliklere sahip olduğu, piridin karboksilik asitlerin yapıya kovalent bağlı olarak veya karşı anyon olarak girdiği önerilmiştir. Bundan dolayı elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak piridin karboksilik asitler ve piridin karboksilik asit / Cu(I) iyonu varlığında elde edilen polipirol filmlerinin empedans davranışları ve Li iyon katot pil aktif malzemesi olarak şarj deşarj özellikleri incelenmiştir.

2. İLETKEN POLİMERLER

Organik polimerler elektriksel olarak yalıtkan olarak bilinmektedir. Ancak 1977'deki poliasetilenin katkılanması ile elektriksel iletkenliğinin keşfinden sonra yapılan araştırmalar sonucunda elektriksel iletkenliğe sahip çok sayıda polimer bulunmuştur. Bu ilk çalışmada elektriksel olarak yalıtkan olan poliasetilenin, iyotla kimyasal işleme maruz kalınca (katkılama ile) elektriksel iletkenliği 10^4 S/cm'nin üzerinde olan yüksek iletkenliğe sahip bir malzemeye dönüştüğü görülmüştür. Metalik bakırın elektriksel iletkenliğinin 10^5 S/cm mertebesinde olduğu dikkate alındığında bu önemli bir keşiftir. Elektriksel olarak iletken polimerler, elektrik yüklerini bir elektrik iletkeni veya bir yarı iletken ile aynı ölçüde aktarabilmektedir. Metal benzeri iletkenlikleri veya yarı iletkenliği ve diğer önemli özellikleri nedeniyle, iletken polimerler kısa geçmişlerine rağmen özel endüstriyel uygulamalarda vazgeçilmez roller oynamışlardır. Bununla birlikte, çoğu uygulama için yararlı olan ana özellik, metal benzeri elektriksel özellik değil, birçok ticari uygulama için uygun olan, esneklik, düşük yoğunluk ve yapısal modifikasyon kolaylığı gibi elektriksel iletkenlik ve polimerik özelliklerin kombinasyonudur [10].

İletken polimerler, elektriksel iletkenlik, düşük enerjili optik geçişler, düşük iyonlaşma potansiyeli ve yüksek elektron etkinliği gibi alışılmadık elektronik özelliklerinden sorumlu olan konjuge π -elektron iskeleti içerir. İletken polimerlerin bu genişletilmiş π -konjuge sistemi, polimer zinciri boyunca değişen tek ve çift bağlara sahiptir. Bu tür organik polimerlerde elde edilen elektrik iletkenliğinin katkılama ile daha yüksek değerlere çıkarılabilmesi onların, "sentetik metaller" olarak isimlendirilmesine yol açmıştır. Analitik kimya ve biyolojilama cihazları dahil olmak üzere birçok iletken polimer uygulaması çeşitli araştırmacılar tarafından ortaya çıkarılmıştır. Geleneksel elektrotlar üzerinde yapılan yüzey modifikasyonlarını ile önemli iyileştirmeler gerçekleştirilerek yeni ve ilginç özellikler elde etmişlerdir [11].

Kimyasal sentezle elde edilen modifiye edilmemiş polianilin, polipirol ve politiyofen gibi iletken polimerlerin tüm mekanik özellikler zayıftır. Bunların alışılmış çözücülerdeki çözünürlükleri çok düşüktür, ısıtıldıklarında genellikle bozunma sıcaklıklarına kadar erimez ve dolayısıyla işlenebilir değildirler. Bu nedenle, mekanik işlemede bazı ilerlemeler, iletken polimer karışımlarının, her zamanki işlenebilir polimer materyallerle ve ayrıca kimyasal olarak değiştirilmiş iletken polimer kullanımıyla elde edilir. İnce bir iletken polimer tabakası ile plastik, cam, metal, mikro ve nano poröz materyaller de dahil olmak üzere çeşitli malzemelerin kaplanması veya kompozit haline getirilmesi mekanik olarak işlenebilen iletken polimerlerin elde edilmesine imkan verir [12].

Çeşitli malzemelerin bir iletken polimer ile kaplanması, birkaç olası yaklaşımdan birinin kullanılmasıyla elde edilir:

1.Malzemenin yüzeyine iletken polimer çözeltisinin yayılması, ardından solventin buharlaştırılması: İletken polimer çözeltisi ile istenen tekdüze malzeme yüzey kaplaması ile ilgili zorlukların yanı sıra, temel sorun, birçok iletken polimerin yetersiz çözünürlüğüdür.

2.Monomerlerin elektrotlar halinde elektropolimerizasyonu, sulu veya organik çözeltilerde gerçekleştirilmesi: Polimerizasyon mekanizması ve iletken polimerin geri dönüşümlü yükseltgenme ve indirgenmesi sırasında meydana gelen redoks dönüşümleri hakkındaki bilginin büyük bir kısmı elektropolimerizasyon prosedürünün kullanılmasıyla elde edilmiştir.

3.Amonyum peroksidisülfat, Fe^{3+} iyonu, permanganat veya bikromat anyonları veya hidrojen peroksit gibi nispeten güçlü kimyasal yükseltgeyiciler ile sağlanan kimyasal polimerizasyonu: Bu yükseltgeyiciler, monomerlerin uygun çözelti içinde yükseltgenmesini mümkün kılar ve kullanılan monomerlerin kimyasal olarak aktif katyon radikallerine yol açar.

4.Doğrudan yüzey üzerinde sağlanan kimyasal polimerizasyon: Bu durumda, kaplanacak olan yüzey ya bir monomer ya da bir yükseltgeyici madde ile

zenginleştirilir ve bundan sonra sırasıyla bir yükseltgeyici ya da monomer çözeltisi ile muamele edilir. Bu işlemin önemli bir avantajı, polimerizasyonun neredeyse sadece yüzeyde gerçekleşmesidir, buna karşın çözelti içinde yığınsal bir polimerizasyon gerçekleşmez [12].

2.1. İletken Polimerlerin Katkılanması

Organik polimerler, ya elektriksel olarak yalıtkan ya da yarı iletkenlerdir. Bu polimerler katkılandıkları zaman tamamen farklı özellikte olan iletken polimerlere dönüşürler. Katkılanarak elde edilmiş iletken polimerler bazen **sentetik metal** olarak isimlendirilir [13]. İletken polimerler, kimyasal veya elektrokimyasal yolla katkılanabilir. Kimyasal katkılama işleminde katkılama derecesinin kontrolü zordur. Elektrokimyasal katkılamada, katkılama seviyesi karşıt elektrot ile iletken polimer arasına uygulanan voltaj ile belirlenebilir [3]. Elektrokimyasal katkılamada π -elektronlarının delokalizasyonundan dolayı, polimer zincirinde yükseltgenme ve indirgenmeler kolaylıkla gerçekleşir. Katkılama sırasında anotta yükseltgenme olurken aynı zamanda dopant anyon çözeltiden polimere katılır. Bu yükseltgenme esnasında bir elektron çıkarak pozitif yüklü boşluklar (polaronlar) meydana gelir ve bu boşluklara çözeltideki karşı anyonlar girmektedir. Bu işlem genellikle susuz çözeltilerde ve sabit akım veya sabit potansiyelde gerçekleşir [2,14].

Katkılama (doping) iki şekilde gerçekleşir:

p-tipi katkılama: Organik polimerin konjuge π bağı içeren zincir yapısında kısmi yükseltgenme gerçekleşirse polimerde pozitif yükler meydana gelir. Yük nötralizasyonunu sağlamak için çözeltiden anyonlar polimer zincirine katılır.

n-tipi katkılama: Organik polimerin konjuge π bağı içeren zincir yapısında kısmi indirgenme gerçekleşirse polimerde negatif yükler meydana gelir. Yük nötralizasyonunu sağlamak için çözeltiden bu kez katyonlar polimer zincirine katılır.

Kendiliğinden katkılı polimerler kovalent bağlı negatif yüklü karşı iyonlar içerir. Bununla birlikte, kendiliğinden katkılı polimerler içinde katyonik bölgeler katkı maddesi olarak hareket eder ve polimer yapısına girer [13,15].

2.2. İletken Polimerlerin İletkenliği

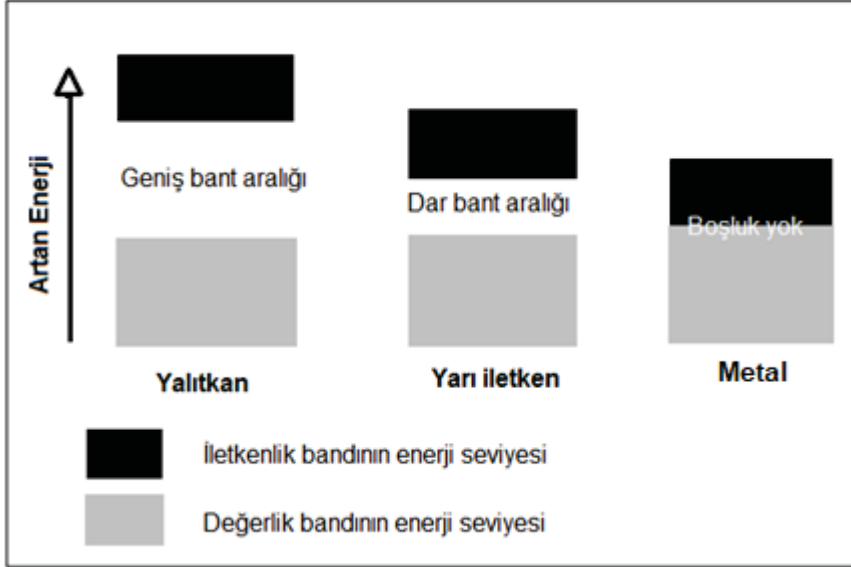
Bir maddenin elektrik akımını geçirebilmesi için maddeyi oluşturan taneciklerin (atom, molekül vb) elektronlarını kolayca birbirlerine aktarabilmesi gereklidir. Metallerin yapısı elektron denizi içerisinde dağılmış metal katyonlar şeklinde düşünülebilir ve böyle bir ortamda elektronlar kolayca hareket ederek, iletkenlik için gerekli yolu oluştururlar. Bu nedenle metallerin elektriksel iletkenlikleri yüksektir. Polimerlerin ve seramiklerin yapılarında bulunan elektronların veya iyonların hareketleri ise kısıtlıdır. Geleneksel polimerler elektriksel olarak yalıtkan olmalarının yanında kolay işlenebilmeleri nedeniyle de uzun yıllar kablo kaplama gibi alanlarda kullanılmışlardır [1].

İletken polimerlerin elektriksel iletkenliği için, bir konjuge zincir boyunca yük transferi gereklidir. Daha yüksek metalik iletkenlik, elektronların eklendiği veya daha genel olarak konjuge sistemden çıkarıldığı katkılama olarak bilinen bir işlemle sağlanabilir [16]. Elektriksel olarak yalıtkan yada yarı iletken olan organik iletken polimerlerin iletkenliği yaklaşık 10^{-10} - 10^{-5} S.cm⁻¹ aralığında olmasına rağmen katkılандığı zaman bu değer $1 - 10^4$ S.cm⁻¹ aralığına kadar yükseltilebilmektedir [13].

Malzemeler oda sıcaklığında iletkenlik özelliklerine göre üç farklı kategoride sınıflandırılabilir: Yalıtkanlar, Yarı iletkenler ve İletkenler.

Tüm bu materyallerde bireysel moleküler elektronik durumların üst üste binmesi elektronik bantlar üretir. Elektronları bir değerlik bandı oluşturmak için üst üste gelirken, bu seviyelerin hemen yukarısındaki elektronik seviyeler de bir iletim bandı oluşturmak için birleşir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, iki band seviyesi arasında gösterilen bandgap olarak adlandırılan bu enerji boşluğu mevcuttur. Bu boşluk büyükse, elektronların iletim bandına uyarılması zordur ve oda

sıcaklığında bir yalıtkandır. Boşluk küçükse, elektronlar, ısı uyarımı, titreşimsel uyarıma ya da fotonlar tarafından uyarıma gibi yollarla uyarılabilir ve elektriksel iletkenliğe neden olurlar [5].



Şekil 2.1. Yalıtkan, yarı iletken ve metalik iletken arasındaki farkı açıklayan enerji diyagramı [5].

2.3. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerlerin sentezi için çeşitli yöntemler mevcuttur. İletken polimerlerin hazırlanması için gerekli ilk basamak monomer birimlerinin yükseltgenmesini içerir. Yükseltgenme sonucu oluşan kation radikallerinin birleşmesi ile di-kasyonlar sonraki basamakta bu yapıların oluşumunun tekrarlanması ve proton kaybı sonucu iletken polimerik yapılar elde edilir. Kimyasal sentez için yükseltgeyici bir reaktife ihtiyaç varken elektrokimyasal yöntemde yükseltgemek için elektrot yüzeyinde gerilim uygulanır [6,11].

Elektrokimyasal polimerizasyon ve filmlerin doğrudan bir elektrot yüzeyine biriktirilmesi, kimyasal olarak oluşturulmuş polimerlerin sentezine kıyasla bazı avantajlar sunar. Elektropolimerizasyon, çözünmeyen polimerlerin birikmesini, düzensiz yüzeylerde düzgün bir kaplamayı ve film kalınlığının kolaylıkla elektrokimyasal kontrolünü sağlar [8].

2.3.1. İletken Polimerlerin Kimyasal Sentezi

Kimyasal sentez, iletken polimerleri yığın halinde üretebilen basit bir işlem olma avantajına sahiptir. Bugüne kadar, ticari amaç için bu tür malzemelerin üretilmesinde başlıca yöntem olmuştur. Kimyasal polimerizasyon tipik olarak amonyum peroksidisülfat, Fe^{3+} iyonu, permanganat veya bikromat anyonları veya hidrojen peroksit gibi nispeten kuvvetli kimyasal yükseltgeyiciler ile gerçekleştirilir. Bu yükseltgeyiciler, monomerlerin çözelti içinde yükseltgenmesini sağlayarak, katyon radikallerinin oluşumuna neden olurlar. Bu katyon radikalleri ayrıca, diğer monomerler ile reaksiyona girerek, oligomerleri veya çözünmeyen polimeri verir. Kimyasal sentezin iki ana sınırlaması vardır. Yükseltgeyiciler, polimerde bir dopant maddesi olarak sona ermektedir. Bu nedenle farklı katkılayıcılarla iletken polimer hazırlamak zor olabilir. Ayrıca bazı yükseltgeyiciler, reaksiyon karışımındaki yükseltgeme gücünü ve daha sonra sentez sırasında aşırı yükseltgenme derecesini kontrol etmeyi zorlaştırır. Hem dopant maddesi tipinin hem de katkılama seviyesinin, molekül ağırlığı, çapraz bağlanma ve sonuç olarak iletkenlik gibi polimerin nihai özellikleri üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Bu sonuçlar kimyasal sentezin dezavantajları arasındadır.

2.3.2. İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi

Elektrokimyasal sentez, sadeliği, basitliği ve tekrarlanabilirliği nedeniyle elektriksel olarak iletken polimerlerin hazırlanması için tercih edilen genel yöntem haline gelmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyonun avantajı, reaksiyonların oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesidir. Zamanla potansiyeli veya akımı değiştirerek film kalınlığı kontrol edilebilir. İletken polimerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu genellikle şu şekilde gerçekleştirilebilir:

- (1) sabit akımda (galvanostatik)
- (2) sabit potansiyelde (potansiyostatik)
- (3) potansiyel tarama (potansiyodinamik)

Bir çalışma elektrodu, bir karşı elektrot ve bir referans elektrodu içeren bölünmüş bir hücreyi kullanan standart elektrokimyasal teknik genellikle en iyi

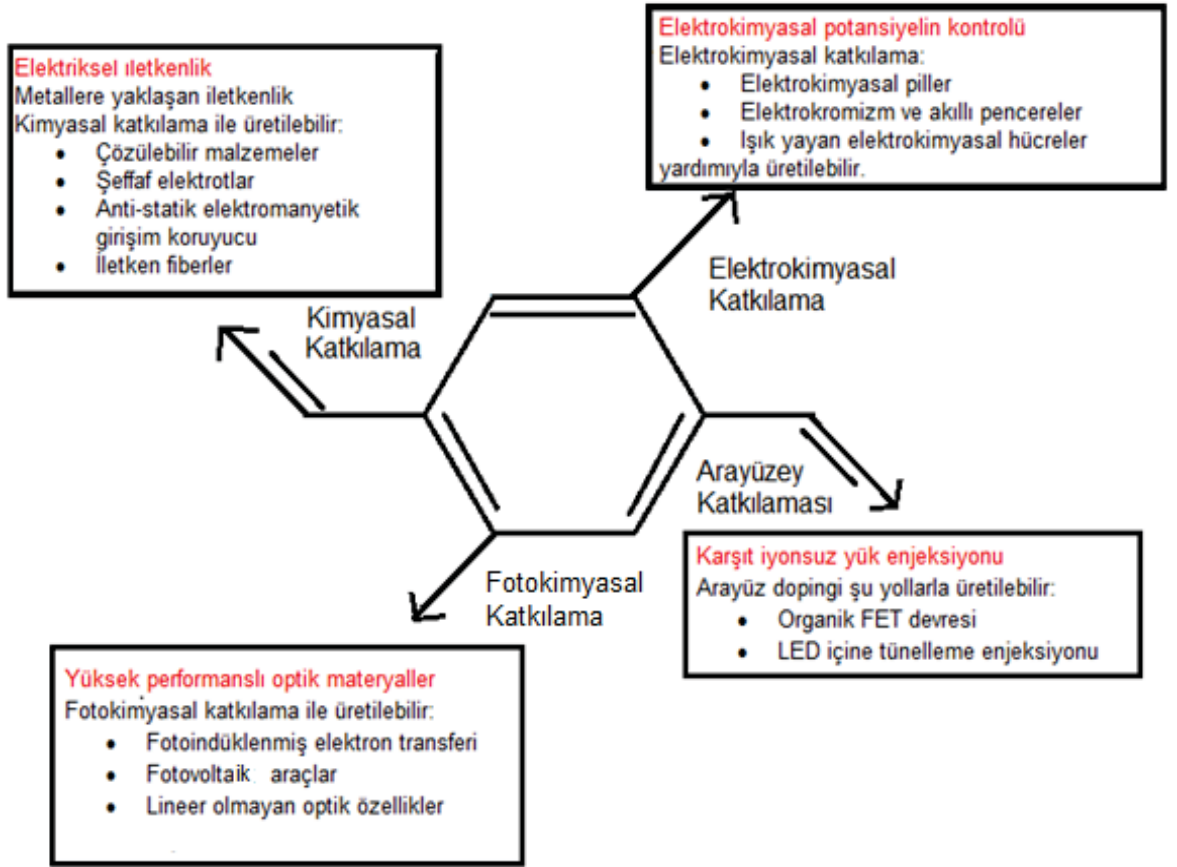
filmleri üretir. Yaygın olarak kullanılan anotlar krom, altın, nikel, paladyum, titanyum, platin ve indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam levhalardır [11].

Bir elektrokimyasal hücre, sistemi tüm elektrik devresinin bir parçasıdır ve dolayısıyla elektronlar, diğer herhangi bir elektriksel bileşen gibi, bunun içinden geçmelidir. Elektronlar hücrede indirgenmenin olduğu (elektron bakımından zengin) katottan çözeltiye aktarılırken, aynı anda hücredeki yükseltgenmenin olduğu (elektron bakımından fakir) anoda çözeltideki elektroaktif türden çekilir. Elektroliz karışımı bir çözücü, bir destek elektrolit tuzu ve ilgili elektroaktif türleri içerir. Akım kontrollü bir işlem söz konusu ve çözeltide birden fazla elektroaktif tür varsa indirgeme veya yükseltgenme işlemi için, sadece en düşük indirgenme veya yükseltgenme gerilimine sahip tür işleme katılır. Zaman geçtikçe ve ilgili türün tükenmesi durumunda, sabit akımın korunması için güç kaynağı uygulanan voltajı arttıracak ve böylece sonraki türler tepkimeye girmeye başlayacaktır. Bu durum çözücünün sınır gerilim değerlerinde elektrokimyasal tepkimeye girmesine kadar devam edecektir. Bu durum akım kontrollü elektrokimyasal sentezin önemli bir dezavantajıdır [16].

Elektrokimyasal bir polimerizasyon için dikkat çeken ilk özelliklerden biri, başlatıcı elektrokimyasal potansiyel uygulandığında, radikal katyonların popülasyonunun, elektrot yüzeyinin yakınında, nötr monomerin derişimini aşmasıdır. Yani, üretilen bir radikal katyonun, nötral monomerler veya oligomerlerin türlerine göre diğer radikal katyonlar tarafından çevrilmesi çok daha muhtemeldir. Bunun için çeşitli belirleyici nedenler arasında, monomerin elektro-yükseltgenmesi için genellikle hızlı elektron transfer kinetikleri yer alır; bu, monomerlerin yığın reaksiyon ortamından elektrotta daha yavaş yayılması ile karşılaştırıldığında, elektrotta hızlı bir şekilde monomer derişiminin azalmasına neden olur [5].

2.4. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Dünya çapında artan sayıdaki akademik, devlet ve endüstri araştırma laboratuvarlarının, iletken polimerin temel araştırma ve uygulamalarının değerlendirilmesinde yer alması, bu alanın disiplinler arası bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu iletken organik moleküler elektronik malzemeler, büyük ölçüde güneş pilleri, hafif bataryalar, elektrokromik cihazlar, sensörler ve moleküler elektronik cihazlar gibi çok sayıda uygulama alanı bulmuştur [11].



Şekil 2.2. Katkılama mekanizmasına bağlı olarak iletken polimerlerin bazı uygulama alanları [14]

3. POLİPİROL

İletken polimerlere ilgi, büyük ölçüde monomerlerin kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyon yoluyla kolay sentezlerine ve bunların büyük potansiyel teknolojik önemine bağlıdır. Pirolün 1973'te, siyah iletken bir toz vermek üzere çok çeşitli yükseltgeyici maddeler ile kimyasal olarak kolaylıkla polimerize edilebileceği gösterilmiş ve bu zamandan beri, anilin ile karşılaştırıldığında pirolün maliyetinin daha yüksek olmasına rağmen, birçok potansiyel teknolojik uygulama için polipirol (Ppy) ile ilgili çalışmalar sürekli olarak artan bir hızla ilerlemeye devam etmiştir [17]. Polipirol 1968'de ilk olarak Dall'Olio ve arkadaşları tarafından elektrokimyasal olarak hazırlanmıştır. 1979'da Diaz ve arkadaşları asetonitril içindeki pirolü elektrokimyasal yükseltgenme ile bir platin elektrot üzerinde sentezlemiş, iletken ve oldukça kararlı polipirol elde etmişlerdir. Daha sonra polipirol, FeCl_3 , SbCl_5 , H_2O_2 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ gibi çeşitli oksitleyici maddeler kullanılarak kimyasal olarak sentezlenmiştir [15].

Polipirol, yüksek çevresel kararlılığı, yüksek elektrik iletkenliği ve basit hazırlanması nedeniyle en çok incelenen polikonjuge iletken polimerlerden biridir. Yaygın olarak kullanılan monomerlere kıyasla pirolün düşük yükseltgenme potansiyelinden dolayı aktif metaller üzerinde polipirol film elde etme olanağı sunar. Pirol, çok çeşitli elektrot malzemeleri üzerinde çok çeşitli elektrolit tuzları içeren, su dahil olmak üzere çok çeşitli çözücülerde potansiyostatik veya galvanostatik yolla polimer oluşturabilir. Polimerizasyon, ince bir polimer filmi verecek şekilde için sonlandırılabilir veya elde edilen film elektrottan soyulacak kadar kalın olana kadar devam edilebilir [10,16,18].

Polipirolün, heteroaromatik olması ve genişletilmiş π -konjuge iskelet yapısından dolayı kimyasal kararlılık ve elektriksel iletkenlik sağlar. Bununla birlikte, π -konjuge iskelet yapısı kendi başına kayda değer bir iletkenlik üretmek için yeterli değildir. Polipirol zincirinin kısmen pozitif katılanması gereklidir, bu Nötr (indirgenmiş) polipirolün iletkenliği, katılama ile metalik bir malzemeye eş

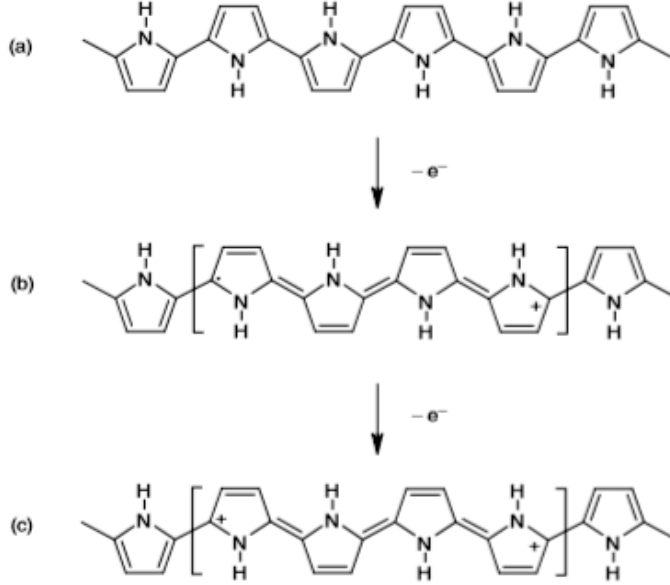
değer kontrollü bir şekilde değiştirilebilir. Bir malzemenin elektrik iletkenliğinin kontrol edilmesi uygulamalar için çok değerli bir özelliktir [10]. Polipirol, karışıt iyondan güçlü bir şekilde etkilenir çünkü yük taşıyıcıları ile doğrudan elektrostatik bir etki yapar. Çok sayıda organik karışıt anyon ile önemli sayıda çalışma katkısı bulunmasına rağmen, inorganik metal kompleksleri ile katkılanmış polipirol ile ilgili olanları nispeten az sayıdadır. Bunun ana sebebinin, bu metal komplekslerinin çoğunun ticari olarak mevcut olmaması ve sentezlenmesi gerekmesidir. Tüm bu referansların çoğunlukla susuz ortamlarda pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ile uğraştığını da göz ardı etmemek gereklidir [19].

3.1. Polipirolün Katkılanması

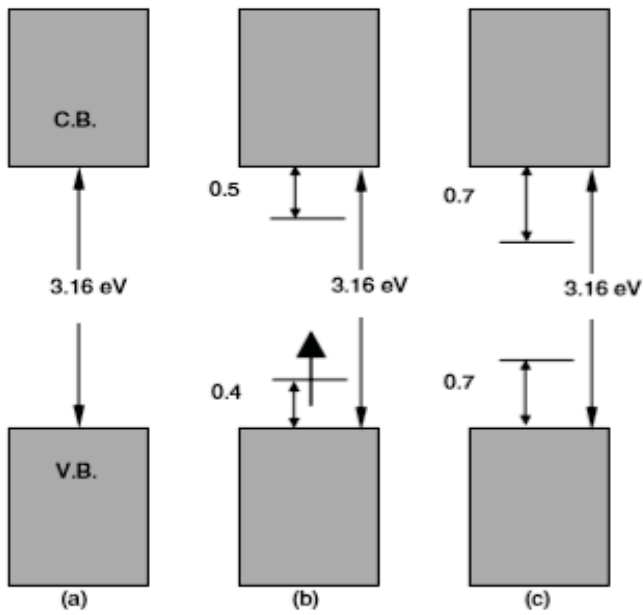
Polipirol filmlerini işlevselleştirmek için temelde iki ana yol vardır. Birincisi, fonksiyonel grup takılmış monomerik pirol türevinin polimerizasyonunu içerir; pirol halkasına azot atomu üzerinde veya 3,4 pozisyonunda fonksiyonel gruplar takılabilir ve bu yeni pirol türevlerin polimerizasyonu ile yeni fonksiyonel poliol malzemeleri elde edilir. İkinci teknik, polimerin yükseltgenmiş formunun anyon değiştirme özelliklerini kullanır; örneğin, anyonik kompleksler polimerizasyon sırasında polipirol içinde hapsedilebilir [8].

Polipirolün elektronik ve bant yapıları, polipirol zincirinin katılama seviyesi ile değişmektedir. Nötr polipirol, Şekil 3.1a'da gösterilen benzenoid yapısıyla, bir yalıtkan olarak kategorize edilir ve önerilen elektronik enerji diyagramı, Şekil 3.2a'da gösterilmiştir. Nötr polipirolün elektronlarının oda sıcaklığında değerlik bandından iletkenlik bandına aktarılması için çok geniş bir bant boşluğunun (3,16 eV) olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte polipirol zinciri, polimerizasyon sırasında eş zamanlı olarak katılanır. Reaksiyon ortamındaki karışıt iyonlar, polimer sisteminin elektriksel nötrallığı korumak için büyüyen polipirol zincirlerine katılır. Katılama işlemi ile bir polipirol zinciri nötr durumdan polimerden bir elektronun uzaklaşıp katyon radikalinin oluşması durumuna geçer (Şekil 3.1b). Bu yapıya **polaron** denir. Şekil 3.2b'ye bakıldığında, bir polaronun oluşumu, bant boşluğu içinde iki yeni ara durumu meydana getirir.

Bazı durumlarda polaron oluşuktan sonra yükseltgenme devam eder ve ikinci elektron uzaklaşır. Böylece iki pozitif yük meydana gelir ve **bipolaron** dediğimiz yapı oluşur (Şekil 3.1c). Bir bipolaronun yaklaşık dört pirol halkasının uzandığı bilinmektedir [10].



Şekil 3.1. a)nötr polipirolün, b)kısmi katkılanmış polipirol olan polaronun ve c)tam katkılanmış polipirol olan bipolaronun elektronik yapıları [10]

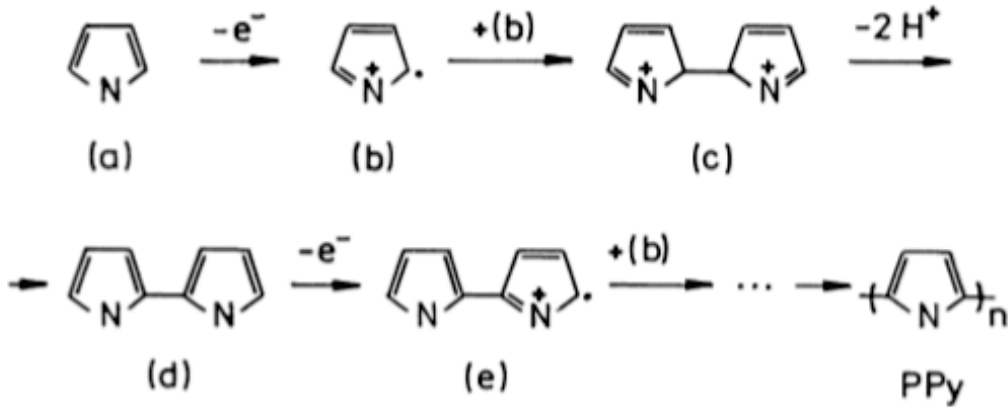


Şekil 3.2. a)nötr polipirolün, b)polaronun ve c)bipolaronun elektronik enerji seviye diyagramları [10]

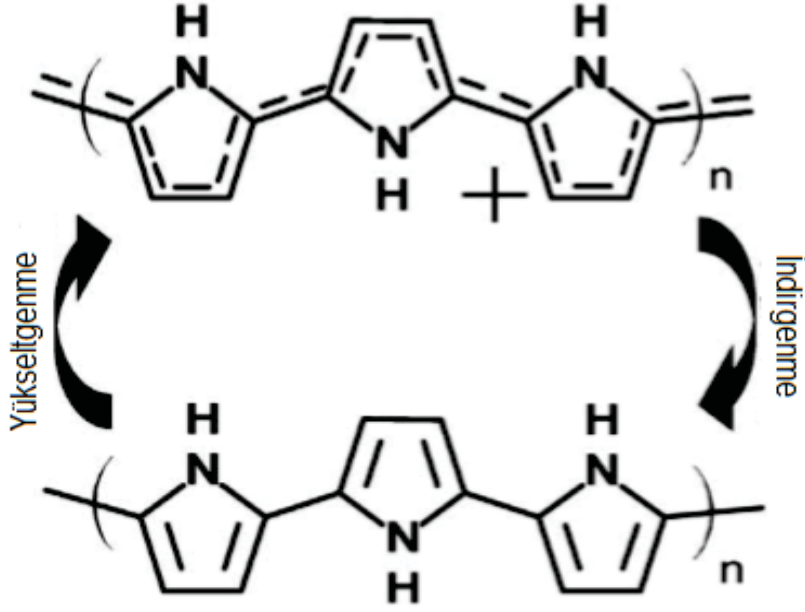
3.2. Polipirol Sentezi

Polipirol kimyasal ve elektrokimyasal olarak hazırlanabilir. Genel olarak, kimyasal olarak hazırlanmış polipirolün elektrik iletkenlikleri, elektrokimyasal olarak hazırlanan polipirol filmlerinden biraz daha düşüktür. Bununla birlikte, kimyasal sentez ticari seri üretimi için uygundur ve yöntemin, elektrokimyasal sentezden daha fazla moleküler ağırlığı ve sonuçtaki polimerin yapısal özelliğini kontrol etmek için çok daha uygun olması nedeniyle işlenebilir polipirol üretebilir. Sentezlenen polipirolün, elektriksel iletkenliği, kararlılığı ve morfolojisi gibi çeşitli özelliklerinin, yükseltgeyici ve dopant, polimerizasyon sıcaklığı ve zaman, stokiyometri, çözücü türleri ve derişimleri gibi çeşitli reaksiyon koşullarına bağlı olduğu bilinmektedir [10].

Polipirolün, pirol monomerinin yükseltgenmesi ile elde edilmesi Şekil 3.3'de görülmektedir. Bunun için ilk adım pirol radikal katyonun elde edilmesidir. Radikal katyonlarının birleşmesi ile bipirol (c), nötr bir bipirol molekülü oluşumu (d), daha sonra bipirolün yükseltgenerek radikal katyon oluşumu (e) ve tekrarlanan işlemler sonucu polipirol elde edilir. Burada yükseltgenme ile hole dediğimiz pozitif (+) yüklü boşluklar oluşur ve anyon (A^-) yapıya girer [6,12].



Şekil 3.3. Polipirol sentezi için pirol monomerinin yükseltgenmesi [12]



Şekil 3.4. Polipirolün yükseltgenme indirgenme döngüsü [12]

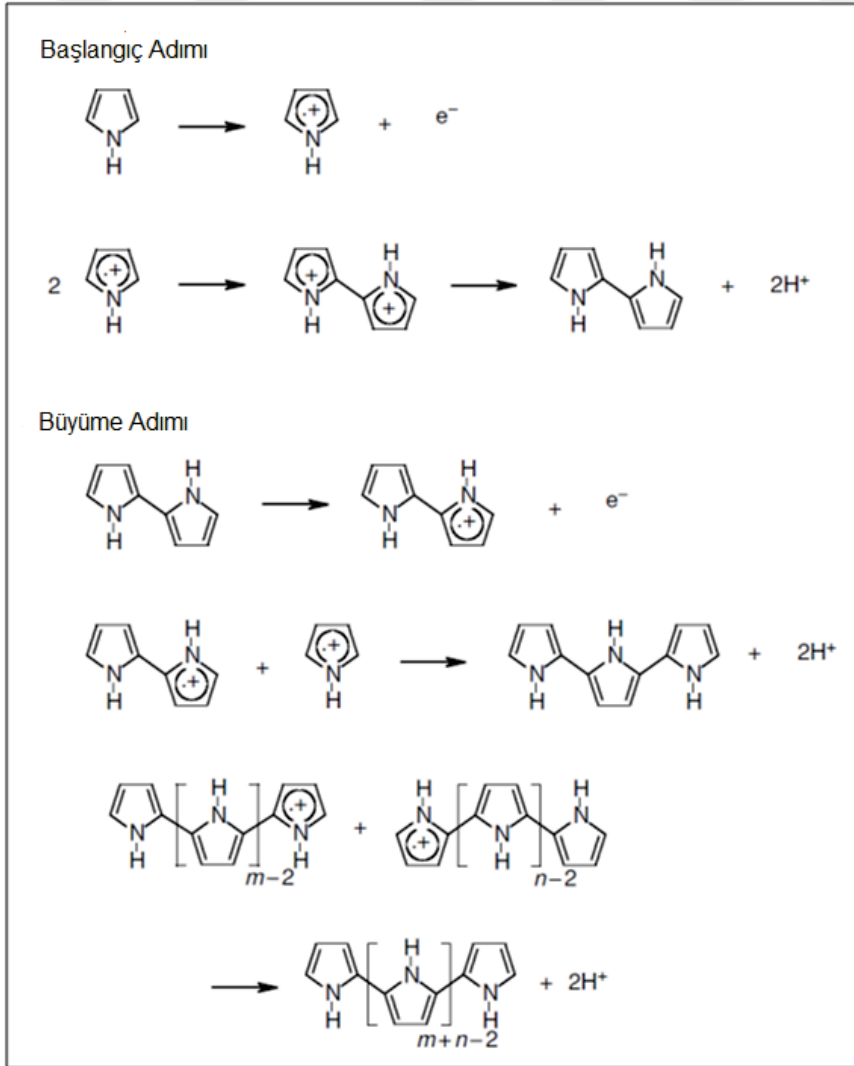
Polipirol iletken polimer filmleri pozitif potansiyel alanında bir redoks iletkenliği sağlayabilir. Polipirol zincirinin kalınlığını ve homojen filmleri büyötmek için iletkenliğini sürdürmesi çok önemlidir. Polimer büyümesi sırasında bu iletkenliğin bozulması, çok ince filmlerin oluşumundan sorumlu olacaktır. Polipirol, geri dönüşümlü yükseltgenmesi, geri dönüşümsüz yükseltgenmesi ve iletkenliğinin bozulmasına yol açan daha yüksek bir potansiyelde yükseltgenmesi ile oluşturulabilir. Bu nedenle, elektropolimerizasyonun, polimerizasyon eşiğinin potansiyelinden sadece biraz daha pozitif potansiyellerde yapılması önerilmektedir [8].

3.2.1. Polipirolün Kimyasal Sentezi

Kimyasal yükseltgenme yönteminde, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, kurşun dioksit, kinonlar, FeCl_3 veya persülfatlar gibi bir oksitleyici madde pirol içine eklenir ve uygun bir çözücü içinde çözündürölür ve katkılı polipirol tozunun çökmesiyle sonuçlanır. Kimyasal yöntemde sulu çözeltide polipirol elde edilir [10].

3.2.2. Polipirolün Elektrokimyasal Sentezi

Elektrokimyasal olarak polipirol sentez mekanizması Şekil 3.5'de gösterildiği gibi ilk adım, pirol monomerinin yükseltgenerek radikal kation oluşturmasıyla başlar. Elektrot yüzeyinde oluşan bu iki kation radikalinin birleşmesi ile bipirol oluşur. Oluşan bipirol monomerden daha düşük gerilimde yükseltgenebildiği için uygulanan gerilimde hemen yükseltgenmiş olur, bu da yeni bir dimer radikal kationa yol açar. İzleyen tepkimeler reaksiyon, oligomer oluşumu ve zincirinin uzamasıdır ve sonuç olarak elektrot yüzeyinde polipirolün büyümesine yol açar. Polimer esas olarak pirolün 2,5 konumlarından bağlanması ile oluşan yapısal birimler içermektedir [8,10].



Şekil 3.5. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması [10]

3.3. Polipirol Oluşumuna Suyun Etkisi

İletken polimerlerin kararlılığı çokça tartışılan konulardan biridir. Özellikle polipirolün, aşırı yükseltgenmesi, deprotonlanması ve deaktivasyonu gibi çeşitli süreçler zaman içinde özelliklerinin değişmesine neden olur [20].

Suyun, asetonitril içindeki pirolün elektropolimerizasyonu üzerindeki belirgin etkisi uzun zamandır bilinmektedir. Çok sayıda yayında gösterildiği gibi, asetonitril içindeki bir pirol çözeltisine ağırlıkça % 1 su ilavesi polimerizasyon oranını artırır, film yapışmasını ve morfolojisini değiştirir ve elde edilen polimerin iletkenliğini artırır. “Su etkisi” hakkında birçok spekülasyon vardır. İlk olarak, suyun oligomerlerin çözünürlüğünü azaltabileceği ve böylece elektrot üzerinde daha hızlı bir birikime yol açabileceği önerildi. Bazı yazarlar, suyun yüksek dielektrik sabiti nedeniyle, radikal katyonlar arasındaki Coulombic itme kuvvetini düşürdüğünü ve dolayısıyla radikal-radikal birleşmesinin kolaylaştırdığını öne sürmüşlerdir. Daha sonra ise pirol ile karşılaştırıldığında daha güçlü bazikliği nedeniyle suyun, reaksiyona neden olan protonları yakaladığı ve pirolün protonlanmasını önlediği belirtilmiştir. Ancak, protonların rolü hala tam olarak yorumlanamamıştır [22].

Polipirolün geniş ve simetrik yükseltgenme pikleri su etkisinden dolayı Ag/AgCl'ye karşı 1.1 V'den daha yüksek potansiyellerde ortaya çıkar. Polipirolün oluşumu için gerekli potansiyel 0,93 V civarındadır, çünkü reaksiyondan çıkan protonlar ağırlıkça %1 oranında su içeren bir çözelti kadar etkili bir şekilde giderilemezler. Su eklenmesede susuz asetonitril çözeltisinin az miktarda su içerebildiğine dikkat edilmelidir (10^{-5} M'dan az). [22].

Pirol-asetonitril çözeltilerine metanol, etanol veya tetrahidrofuran (hepsi ağırlıkça %1) ilavesinin, pirolün reaksiyon hızını, su kadar arttırdığı bulunmuştur. Bütün bu olaylarda, sonuçta ortaya çıkan polipirol filmleri, genellikle su içeren çözeltilerde gözlemlenenlere benzer şekilde iyi şekillendirilmiş voltammogramlar gösterir ve inhibasyon gözlenmez. Su hariç,

bu katkı maddelerinin hepsi asetonitrilden daha küçük dielektrik sabitlerine sahiptir ve asetonitril ile aynı etkiyi gösterirler [22]

3.4. Polipirol Oluşumuna Asitli Çözeltilerin Etkisi

Asit derişimi, polipirol filmin kararlılığını ve redoks davranışını son derece etkilemektedir. Polipirol oluşumu, ortamın asitliğine bağlıdır. Polimerin protonlanması veya deprotonlanmasının ortamın asit veya baz davranışına bağlı olduğuna dair çalışmalar mevcuttur. Fakat asit derişiminin etkisi gibi detaylı çalışmalar henüz yeterli derecede değildir. Asitli ortamda polipirolün, iletkenlik kaybı hızlanmaktadır. 0,1 M ve 1 M sülfürik asit ile yapılan çalışmada, daha asidik ortamda polipirolün redoks davranışının inhibe olduğu ve bu çözeltilerdeki polipirol filmlerin kararlılığı incelendiğinde ise filmin bozunduğu ve kısmi olarak elektroaktivitesini yitirdiği gözlenmektedir [23].

Proton ile ilgili varsayımı incelemek için, pirolün %1 su varlığında, 10^{-5} - 10^{-1} M derişim aralığında HCl içeren çözeltileri denenmiştir. 0.1 M HCl içeren bir çözeltilde neredeyse hiç polimerizasyon gözlenmemiş, elektrotun sadece birkaç tarama içerisinde hızlı bir inhibasyonu gözlemlenmiştir. Daha yüksek potansiyellerin (>1.35 V) uygulanması sırasında elektrot üzerinde zayıf bir polimer üretebilse de, film elektroaktif değildir ve elektrot da hızla inhibe olur. Asit derişimi 10^{-3} ve 5×10^{-4} M'ye düşürüldüğünde sürekli büyüme gerçekleşmiş fakat elektrot üzerindeki polimer ancak yükseltgenip indirgenmesi için daha yüksek potansiyellere çıktığında görünür hale gelmiştir. Bu tür asidik asetonitril sistemlerinde yükseltgenme indirgenmenin başladığı potansiyel noktalar mevcuttur. Yükseltgenme indirgenmenin başladığı potansiyelden daha yüksek potansiyel aralığında tarama, sürekli polimer birikimi sağlarken yükseltgenme indirgenmenin başladığı potansiyel değerlerden düşük potansiyellerle tarama, elektrotta inhibasyona neden olur. 10^{-3} ve 5×10^{-4} M HCl içeren çözeltiler için yükseltgenme indirgenmenin başladığı potansiyel değerler sırasıyla yaklaşık 1.02 ve 0.9 V'dir. Asit derişimi 10^{-4} M'ye düşürüldüğünde, polimer çok düşük potansiyel aralığında bile elektrotta görünürde inhibe olmadan aktif kalmaktadır [24].

İlginç bir fark, elektrotun ilave asit içeren asetonitril çözeltilerinde düşük potansiyellerde inhibe olmasıdır, oysa susuz bir çözeltide, elektrot sadece yüksek potansiyeller uygulandığında inhibe olur [22].

3.5. Polipirol Oluşumuna Cu (I) İyonunun Etkisi

Elektrot yüzeylerinin, ara yüz özelliklerini kontrol etmek için metal iyonlar içeren polimer filmleri tarafından değiştirilmesi, koordinasyon kimyasını, polimer kimyası ve elektrokimya ile birleştiren ve elektrokataliz, elektroanaliz ve fotoelektrokimya için yeni malzemeler geliştirmeyi amaçlayan yeni bir alan oluşturur. Metalik kompleksleri içeren redoks prosesleri, hem canlı doğada hem de endüstriyel proseslerde meydana gelen reaksiyonları kapsayan geniş bir kimyasal reaksiyon alanı oluşturur. Elektrokimya, bu tür reaksiyonların detaylı olarak araştırılması ve ayrıca metalik komplekslerin redoks özelliklerinin elektroliz için kullanılması için ideal bir araçtır. Bununla birlikte, modern elektrokimyanın ana alanlarından biri, elektrot yüzeylerinin kimyasal reaktifler tarafından kasıtlı olarak değiştirilmesi ile ilgilidir. Bu bağlamda, metalik komplekslerin immobilizasyonu büyük ilgi çekmektedir ve bu hedefe ulaşmak için son zamanlarda büyük çaba harcanmıştır. Elektrot yüzeylerinin polimer tabakaları ile değiştirilmesi, örneğin kovalent bağlanma yoluyla yüzeylerin kimyasal türevlendirilmesinden daha basit, daha etkili ve daha çok yönlü bir yöntemdir. Polimer kaplı elektrotların hazırlanmasına yönelik çeşitli yöntemler yakın zamanda gözden geçirilmiştir [8].

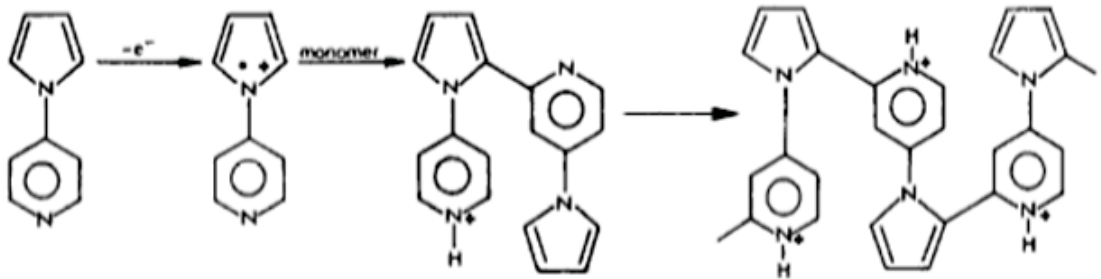
Elektrokimyasal polimerizasyona maruz kalabilecek çeşitli kimyasal işlevler arasında pirol grubu, aktif merkezler, özellikle geçiş metali kompleksleri içeren pasifleştirici olmayan polimer filmlerin elektrot yüzeylerinin kaplanması için son derece elverişli görünmektedir [8].

N-süstitüe edilmiş pirol içeren ilk çalışmalar, oluşturulan filmlerin özellikleri ile pirol halkası üzerindeki azota bağlı süstitüent gruplar arasında bir korelasyon göstermiştir. Metal merkeze bağlı olan pirol sayısı ile film oluşumunun etkinliği arasında kesin bir korelasyon olduğu ve ek olarak, elektropolimerizasyon, aktif

redoks grubuna bağlı birden fazla pirol içeren monomerlerin kullanılmasıyla geliştirilebileceği anlaşılmıştır. Ochmanska ve Pickup sterik engelin sıklıkla bir pirol grubu ile türlerin polimerleşmesini engellediği söylemektedir. Son zamanlarda, piridin ligandına bağlı dört pirol merkezi içeren bir tetranükleer bakır(I) kompleksinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve karakterizasyonunun yapıldığı görülmüş, kopolimer olarak elektropolimerizasyonda ümit verici sonuçlar aldıklarını bildirilmiştir [25].

3.6. Polipirol Oluşumuna Piridin Etkisi

Aşırı piridin varlığında pirol, piridin/pirol oranına, piridin yapısına ve reaksiyonun kinetik rejimine bağlı olarak, ince yalıtkan filmleri veya başka renkte çözünür türler verir; ince film oluşumu eşmolar oranlarda baskındır. Piridin, proton dimerizasyonu meydana gelmeden önce ilk oluşturulmuş pirol radikal katyonunun azot atomundan çıkarılmasını sağlar (Şekil 3.6) [26].



Şekil 3.6. Pirolün, piridin varlığındaki elektrokimyasal polimerizasyonu [26]

Piridin, pirolün asetonitril çözeltisindeki elektropolimerizasyonuna, deprotonasyon yoluyla müdahale eder, ancak engellemelerine (2 veya 2.6 pozisyonlarında süstitüe edilmiş) veya engellenmemesine (bu pozisyonlarda süstitüe edilmemiş) bağlı olarak farklı ürünler oluşturur. Çizelge 1'de de görüldüğü gibi polipirol, elektrokimyasal veya kimyasal olarak aşırı yükseltgendiğinde veya piridin varlığında hazırlandığında ciddi iletkenlik kaybına uğrar [27].

Çizelge 1. Farklı koşullarda hazırlanmış polipirol filmlerinin iletkenliği [27]

	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$
Elektrokimyasal / $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	0.02
Kimyasal / $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	0.09
Elektrokimyasal / $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\sim 10^{-12}$
Kimyasal / $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	2.1×10^{-9}

Poli (vinil piridin) bazlı bozunmayı önleyici polimerik maddeler kullanarak polipirol partiküllerinin hazırlanması ve karakterizasyonu incelenmiş, elektroaktif bileşenin genellikle sınırlı işlenebilirliğini arttırmış ve ek olarak bozunmayı önleyici polimerik maddelerin yalıtıcı özelliğine rağmen, faydalı bir şekilde yüksek katı-hal iletkenliği $\sim 2 \text{ S.cm}^{-1}$ sergilemiştir [28].

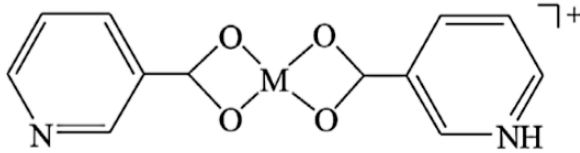
3.7. Polipirol Oluşumuna Kovalent Bağlı Karboksilik Asit Grubu Etkisi

Çeşitli gruplar, polipirol karboksilik asit türevlerinin polimerizasyonunu çalışmışlardır; fakat çok az sayıda polipirol karboksilik asit çalışması rapor edilmiştir. Pickup, bir polimerin karboksilik asit ile beraber sulu elektrokimyasal davranışını inceleyen ilk kişidir. Smith ve arkadaşları, asetonitril içindeki elektrokimyasal sentez sonucunda, 3-metilpirol-4-karboksilik asitin çözünür bir sarı polimer verdiğini bildirmişlerdir. Daha sonraki bir çalışmada, Cross ve arkadaşları altın elektrot yüzeyinde pirol-2-karboksilik asidin elektrokimyasal polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Poli (3-metilpirol-4-karboksilik asit ile elde edilen altın kahverengi film, 1.1V'nin üzerinde SCE'ye karşı bir potansiyelde tetrabutyl amonyum perklorat kullanılarak asetonitril içinde elektrokimyasal olarak hazırlandı. Filmin iletkenliğinin $10^{-5} - 10^{-7} \text{ S/cm}$ aralığında olduğu bulundu. Sulu çözelti içinde, poli (3-metilpirol-4-karboksilik asit)'in dönüşümlü voltamogramları, tek bir redoks çifti göstermiştir. Yükseltgenme ve indirgeme pik (E_{pa} ve E_{pc}) potansiyellerinin sulu elektrolitin pH'ına bağlı olduğu bulunmuştur. 10'un altındaki pH değerlerinde, polimer tersinir ve hızlıdır. Polimerin formal potansiyeli [$E_0 = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$], pH değeri 2.5'ten az ve pH değerleri 3.5 ile 5 arasında olduğunda 115mV / pH birimi ile

değişmiştir. Bu değişim, polimerin yükseltgenme ve indirgenmesi sırasında elektron başına iki protonun olduğunu göstermektedir. pH 2,5 ile 3,5 arasında, formal potansiyel, pratik olarak pH'dan bağımsızdır. pH değeri 6,5'in üzerinde, film için formal potansiyel pH'dan bağımsızdır. Bu davranış, asidik çözeltide (pH <2.5), indirgenmiş polimerin tamamen protonlandığı ve polimer zincirinin yükseltgenmesi sırasında her bir elektronun uzaklaştırılmasına, iki karboksilik asit grubunun deprotonasyonu ile eşlik ettiği varsayılmıştır. pH davranışının 2.5 ve 3.5 arasında kırılması, indirgenmiş polimerin, karboksilik asit gruplarından bir protonun uzaklaştırılmasıyla açıklanmıştır. pH 3,5 ve 5 arasında, polimerin yükseltgenmesi yine iki proton kaybıyla ilişkilidir. Her bir elektron, tamamen yükseltgenmiş durumda, tamamen deprotonlanmış polimer vermek için filmde ayrılmıştır [15].

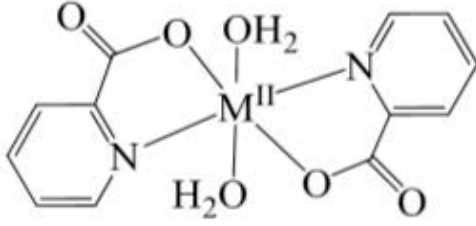
3.8. Piridin Karboksilik Asitlerin Cu İyonu ile Olası Kompleks Yapıları

Bakır iyonunun elektropolimerizasyon sırasında, Cu^{+1} ve Cu^{+2} yükseltgenme seviyeleri arasında geçişleri net olarak gözlemlenebilmektedir; bu özelliklerinden dolayı birçok çalışmada yer almıştır [29]. Ancak piridin karboksilik asit türevleri ile Cu iyonu ile birlikte çalışılıp kompleks yapının aydınlatılması nikotinik asit, pikolinik asit ve 2,6-piridindikarboksilik asit ile gerçekleştirilmiştir [30,31,32].



Şekil 3.7. Nikotinik asitin Cu^{2+} ile kompleksi [29]

Üç bakır bazlı kompleks, nikotinik-ftalik asitler, nikotinik-salisilik asitler ve nikotinik-antranilik asitler 1:1:1 oranında sentezlenmiş ve bu kompleksler metanol ve suda çözünmeyen, ancak dimetil sülfoksit (DMSO) içinde çözünebilen özellikte ve yüksek verimlerle elde edilmiştir [30].

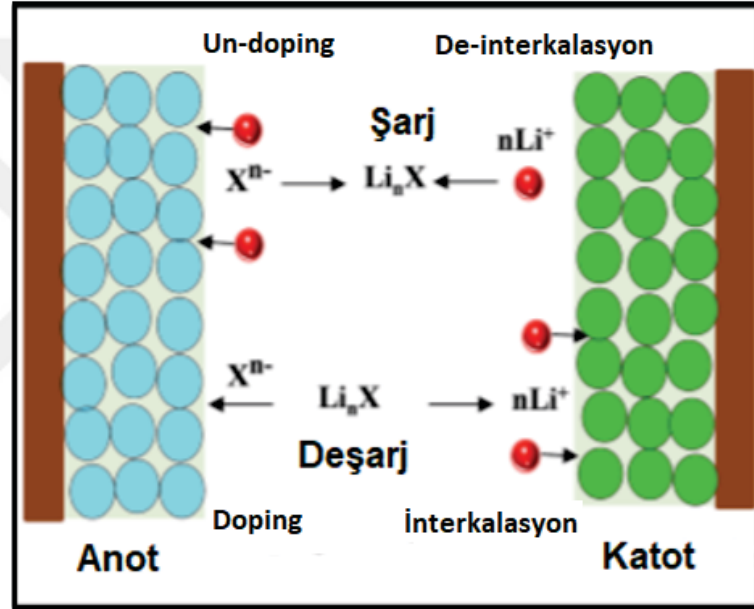


Şekil 3.8. Pikolinik asitin Cu^{2+} ile kompleksi [33]

2,6 piridindikarboksilik asidin metal iyonları ve oksometal katyonları ile kararlı bir şelat oluşturduğu bilinmektedir ve ayrıca bidentat, tridentat, meridyen veya köprüleme ligandı olarak işlev gören çok çeşitli koordinasyon tavırları gösterebilir. Sınırlı sterik engeli olan çok yönlü bir N-O kenetleme maddesidir ve ayrıca uygun koşullar altında karboksilatların köprüleme koordinasyonu yoluyla polimerik kompleksler oluşturma kabiliyeti sağlayabilir. 2,6 piridindikarboksilik asit, fonksiyonel grupları nedeniyle köprüleme hidrojen bağları oluşturarak olağandışı yükseltgenme durumlarını kararlı hale getirebilir ve ayrıca güçlü kovalent bağlar oluşturma kabiliyeti nedeniyle benzersiz bir ligand görevi görebilir. 2,6 piridin karboksilik asidin metal kompleksleri ve bunların bazı türevleri de yeni metal farmasötik bileşiklerin tasarımında model sistemler olarak kullanılmıştır [31].

4. LİTYUM İYON BATARYALAR

Lityum iyon şarj edilebilir piller, elektrotta minimum morfolojik değişiklikler içeren hem anotta hem de katotta interkalasyon reaksiyonları içerir. Bununla birlikte, elektrot / elektrolit ara yüzleri, özellikle her iki elektrot üzerindeki yüzey filmleri nedeniyle, şarjdeşarj döngüsü sırasında gözle görülür değişiklikleri olur. Lityum yük aktarma işlemleri, film kaplı elektrotlar vasıtasıyla gerçekleştiğinden, film karakteristikleri, özellikle kalınlığı ve direnci, hücrenin hız kapasitesinde ve genel performansında önemli bir rol oynar [34].



Şekil 4.1. Doping / undoping (negatif) ve deinterkalasyon / interkalasyon (pozitif) elektrotlarda lityum iyon bataryalar prensibi [35]

Şarj edilebilen (ikincil) piller inorganik anyonlar (M^+), elektrolit tarafından anottan katoda elektrolit tarafından serbestçe iletilir ve elektronlar, anottan katoda harici bir devre yoluyla akar vedeşarj sırasında güç üretir. Şarj işlemi sırasında, M^+ ve elektronlar ters yönde sürülerek elektrik enerjisini bataryadaki kimyasal enerji olarak depolarlar (Şekil 4.1) [35].

Lityum ikincil bataryalar, elektronik olarak iletken polimerlerin en önemli uygulamalarından biridir. İletken polimerlerin, tercih edilme sebebi, havada nispeten kararlıdır ve iyi elektrokimyasal özelliklere sahiptirler. Bu bataryaların

deşarj döngüsünde, lityum anodundan (negatif kutup) harici bir elektrik devresinden geçen elektronlar katotta (pozitif kutup) tüketilmelidir. Pozitif bir elektrotun, iletken polimerin yükseltgenmiş formunun indirgenmiş forma dönüştürülmesiyle elektronların verimli bir şekilde kullanılmasını sağlar. Tersine, oradaki şarj formunda elektrokimyasal yükseltgenme gerçekleşir. Yaygın iletken polimerlerin çoğunda şarj /deşarj işlemleri sırasında anyonlar değiştirilir. Aktif polimer kütlesi ile elektrolit arasındaki geri dönüşlü anyon değişimi, elektrik yükü yoğunluğu (bir polimerin kütlesine göre), mevcut olan maksimum elektrik akımı (anyon hareketliliği dahil sınırlı sayıda elektrokimyasal işlemle), döngülenebilirlik gibi birçok önemli özelliği sınırlar. Batarya, depolama özellikleri, vb. kendinden katılanmış iletken polimerlerin kullanımı, anyonların şarjdeşarj işleminde anyon katılımını içermez. Bunun yerine, yük dengelemesi lityum katyonunun giriş çıkış ile gerçekleşir ve bu sürecin artan verimliliği, şarj edilebilir lityum pillerin bazı özelliklerinin belirgin bir iyileşmesine yol açar [15].

Çoğu zaman ikincil (şarj edilebilir) piller için iletken polimerler çok çeşitli türdeki batarya uygulamaları için araştırılmıştır. Lityum ikincil piller, katot malzemesi olarak ana ilgi odağı olmasına rağmen, katot malzemesinin yanı sıra anot olarak da kullanılmıştır. Polianilin ve polipirol, esas ilgi odağı olmasına rağmen, incelenen diğer yaygın iletken polimerlerin arasında poli p-fenilen, politiyofen, poliasetilen bulunmaktadır [5]. Polianilin (PANI), polipirol (PPy) ve politiyofen (PTh) gibi konjuge polimerler, 1980'lerin başlarında lityum pillerin organik katotları olarak incelenmiştir. Yaygın olarak incelenen iletken polimerlerin arasında Ppy, havadaki nispeten daha kararlı olmaları, enerji depolaması için mükemmel teorik kapasitesi, düşük maliyetli, nispeten yüksek iletkenliği ve sentezi kolay olması nedeniyle, en umut verici elektrot malzemelerinden biri olarak dikkat çekmiştir [44,36]. Elektropolimerizasyon sırasında daha yüksek potansiyellerin uygulanması, polimer yapısında daha uzun zincirlere yol açan daha yüksek bir şarj seviyesine sahip oligomerik radikal katyonlara yol açtığı bulunmuştur [24].

Pil performansını ölçmek için kullanılan başlıca parametreler,deşarj voltajı (veya açık devre voltajı), enerji yoğunluğu, spesifik kapasite, elde edilebilen

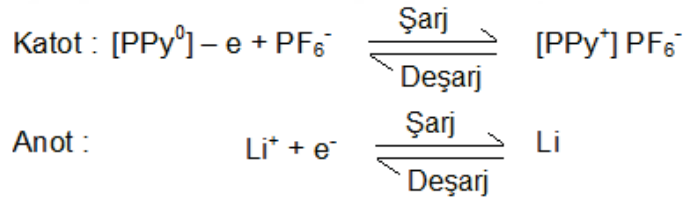
deşarj döngü sayısı, kulombik verimlilik (şarj vedeşarj sırasında tüketilen yük oranı) vedeşarj akımı yoğunluğudur. Yüksekdeşarj oranına sahip bir batarya, "yüksek akım yoğunluklu" olarak adlandırılır; bu, yüksek güç uygulamaları için kullanılabilir; bunun tersi, düşük güç uygulamalarında kullanılabilen ise "düşük akım yoğunluklu " terimi ile ifade edilir. Çoğu iletken polimer tabanlı piller genellikle düşük akım yoğunluğuna sahiptir [5].

Çizelge 2. Çeşitli yaygın şarj edilebilir piller ve iletken polimer kullananlar için karşılaştırmalı parametreler: [5]

Anot/ Katot	Deşarj voltajı	Enerji Yoğunluğu (mWh/g)	Spesifik Kapasite (mAh/g)	Kulombik Verim (%)	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)
Ni/Cd	1.2	27-45	160		
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ (kurşun asit)	1.8-2.0	35-168	50		
Li/V ₂ O ₅ -V ₆ O ₁₃	3.2	100	3.86	%97	
LiC ₆ (grafit)/LiMnO ₂	3.0	>100	372		
Li/P(Ac)ClO ₄	3.3	297	90	%91	1.0
Li/P(Py)BF ₄	2.8	<20	95	%81	0.1
Li/P(Ani)Trifl	2.5-3.18	>200	120	%97	2.0
Li/P(Py)ClO ₄	2.8	298	90	%91	0.6
Li/P(T)	3.5	>200	29	%87	0.6
Li/poly(azulene)	3.37	>100	86	%90	0.5

İletken polimerler, elektriksel iletkenlikleri ve yüksek kulombik verimleri nedeniyle lityum-iyon bataryalarda organik-inorganik hibrit kompozitler için ümit verici malzemelerdir ve yüzlerce veya binlerce kez sadece hafif bir aktivite azalması ile şarjdeşarj edilebilirler. İletken polimerler inorganik bileşiklerle etkileşime girebildiğinden, elektrot ömrü, hız yetenekleri ve voltajın yanı sıra mekanik ve termal kararlılıkta kayda değer gelişmeler sağlanmıştır [35].

Polipirol, yükseltgenmiş ve indirgenmiş haller arasında şarj deşarj edilebildiği için, çevresindeki elektrolitten anyon katkılı bir lityum depolama ana maddesi olarak kullanılabilir. Polipirol elektrodunda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonun bir katkılama işlemi olduğu iyi bilinmektedir. Elektrolit olarak LiPF_6 içeren bir Li/Ppy hücresinde, polipirol elektrotu elektronları serbest bırakır ve şarj işlemi sırasında elektronötralliği korumak için yapıya PF_6^- girer; indirgenirken, deşarj sırasında PF_6^- salınır. Şarj deşarj sırasında anottaki elektrokimyasal reaksiyon lityum katyonlarının çözünmesi ve birikmesidir. Katot ve anot taraflarındaki elektrokimyasal denklemler aşağıdaki gibi formüle edilebilir: [37]



Polipirol polimerizasyonu için kullanılan yükten hesaplanarak, filme dahil edilen her bir pirol biriminin yükseltgenmesi için 2.25 elektronun gerekli olduğunu varsayılır [38].

Yapılan çalışmalarda polimere uygulanan akımın artırılması ile şarj deşarj kapasitesinin azaldığı belirlenmiştir. 50 - 400 mA.g^{-1} aralığında yapılan çalışmalarla da bu sonuç desteklenmektedir [39]. Katot olarak kullanılan saf polipirolün şarj deşarj kapasitesi ise 41 mA.h.g^{-1} olarak bulunmuştur [36].

5. DENEYSEL TEKNİK VE YÖNTEMLER

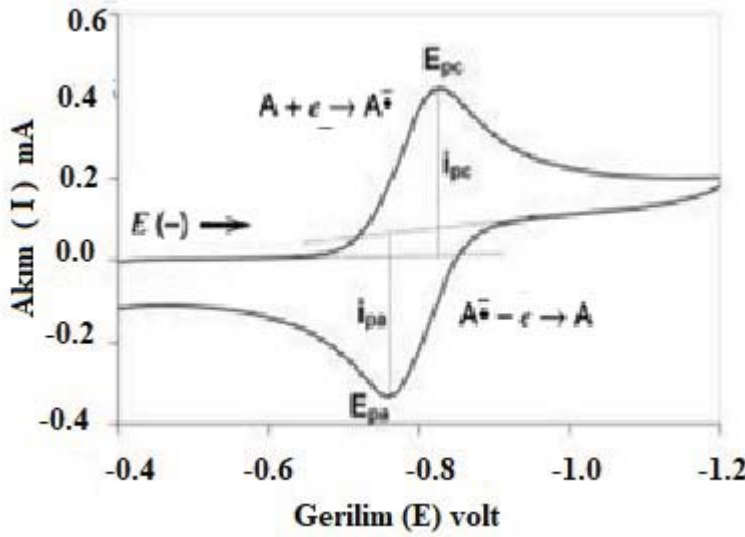
5.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri yöntemi üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede uygulanan bir sistemdir. Bu yöntemde zamanla doğrusal olarak değişen ileri yönde bir gerilim taraması yapılır. Uygulanan gerilim istenilen değere ulaştıktan sonra gerilim tersine çevrilerek tekrar başlangıç noktasına dönlür. İleri ve geri yönde gerilim taraması yapıldığı için yönteme dönüşümlü voltametri elde edilen cevap eğrisine de dönüşümlü voltamogram adı verilir. Dönüşümlü voltamogramda maddenin hem yükseltgenme hem de indirgenme davranışları tek bir voltamogramda incelenebilir [40].

Elektrokimyasal karakterizasyon için yararlı bir teknik olan dönüşümlü voltametri, potansiyel taraması ile gerçekleşir. Dönüşümlü voltametri çalışmaları polimerin iletken (yükseltgenmiş, katkılı) ve katılanmamış durumlar arasındaki döngüsünü göstermektedir. Elektrolit çözeltisinden karşı iyonlar filmin elektronötralesini sağlamak için yükseltgeyici ve indirgeyici işlemler sırasında polimerin içine ve dışına doğru hareket eder [8]. Dönüşümlü voltametri, yeni sistemlerin ilk elektrokimyasal çalışmaları için çok popüler bir teknik haline gelmiş ve oldukça karmaşık elektrot reaksiyonları hakkında bilgi edinmede çok yararlı olduğu kanıtlanmıştır [41]. Elektroaktif türler varlığında, yükseltgenme ve indirgenme pikleri net olarak gözlenir. Pik alanları yük miktarından sorumludur [6]. Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal reaksiyonların varlığını tanımlar; reaksiyonların tersinirliği, çözeltideki elektroaktif madde derişimi ve elektrodun kararlılığı hakkında bilgi verir. Herhangi bir elektrot materyali için dönüşümlü voltametri cevabının, elektrokimyasal reaksiyonlar değişmemiş olsa bile, tarama hızına, elektrotun geometrik alanına ve elektrotun pürüzlülüğüne bağlı olarak çok farklı görünebileceğini bilmek önemlidir [43].

CV'de pik akım değerleri karşılaştırılarak tepkimenin elektrokimyasal açıdan tersinir, yarı tersinir veya tersinmez olup olmadığı kolaylıkla anlaşılabilir. Ayrıca

bu yöntemde, tepkimenin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiği, elektrot tepkimesinin bir kimyasal tepkime ile birlikte yürüyüp yürümediği, indirgenme ve yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı ve elektrot yüzeyinde madde birikip birikmediğini anlamak mümkündür. Özellikle elektrot yüzeyinde ince filmlerin oluşturulması ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi bu yöntem ile gerçekleştirilmektedir. İnce film sensörler, güneş pilleri, iyon seçici elektrotlar, ışık yayan diyotlar gibi birçok önemli uygulama alanların da kullanılabilme özelliğine sahiptirler. İletken polimerler dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektrot yüzeyinde sentezlenerek taşıdığı özelliklere göre uygulama alanları belirlenebilir [40, 43].



Şekil 5.1. Dönüşümlü voltametri için örnek bir voltamogram [41]

Dönüşümlü voltametri de iki önemli parametre vardır: Pik akımı ve pik potansiyeli. Her ne kadar tüm yöntemler, prensip olarak, gerekli verileri elde etmek için aynı i - E - t (akım – potansiyel - zaman) alanını incelese de, dönüşümlü voltametri, tek bir deneyde E ve t 'nin akım üzerindeki etkilerini kolayca görmeyi sağlar [41].

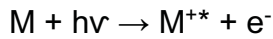
Dönüşümlü voltametri, iletken polimerlerin elektrokimyasal özelliklerinin karakterizasyonu için temel bir yöntemdir. Her ne kadar dönüşümlü voltamogramların uzun bir tartışma konusu olmuş olsa da voltamogramların

şeklinin ve konumunun polimer yapısının özelliklerini yansıttığı kabul edilmektedir. [21].

5.2. X ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X ışınları fotoelektron spektroskopisi, molekül veya atomların X-ışınları veya elektron demetleri ile uyarılması sırasında oluşan iyonlaşma sonucu koparılan elektronların kinetik enerjilerinin ölçülmesi esasına dayanır. Elektron spektroskopisinin temeli fotoelektrik olayıdır. Fotoelektron spektroskopisinde ise, molekül uyarılması yeterince güçlü olduğundan iyonlaşma meydana gelir, yani molekülün σ , π ve n elektronlarından bazıları ve atomik iç kabuk elektronlarından birisi koparılır ve dışarı fırlatılır. Bu durum, kopan bu elektronların enerjilerinin (frekansının veya dalga boyunun) kopan elektron sayısına veya elektron demetine karşı çizilen grafiği ile incelenir. İncelenen elementin bulunduğu molekül yapısı ve elementel yükseltgenme basamağı hakkında bilgi verir [40].

XPS yönteminde fırlatılan elektronlar, atomların iç kabuğundan çıktığı için bu olay sırasında uyarılmış iyon oluşur.



Fırlatılan elektronun kinetik enerjisi, örneğe gönderilen X ışınlarının enerjisine ve elektronun örnek maddesine bağlanma enerjisine (E_b) bağlıdır. Örnek maddesinin absorpladığı X ışınları enerjisinin bir kısmını elektronun bağlanma enerjisini yenmek için kullanırken, geri kalanını fırlatılan elektronun kinetik enerjisi (E_k) olarak açığa çıkar.

$$h\nu = E_b + E_k$$

Bu bağlanma enerjisi, her elementin her elektronu için belli bir değere sahiptir ve örnek maddesinde bulunan elementin yükseltgenme basamağına veya elementin bulunduğu kimyasal çevreye bağlıdır.

XPS, iletken polimerlere uygulanan rutin bir analitik tekniktir. Geniş spektrumlu XPS, temel analiz için basit bir araçtır, örneğin, katkılamayı doğrulamak için belirli bir katkı maddesine ait bir atomun varlığını görmek için yararlıdır. Yüksek çözünürlüklü (çekirdek seviyesi) XPS tipik olarak merkezi bir heteroatomun yükseltgenme durumunu belirlemede fayda sağlar. Örneğin poli (aromatik aminler) içindeki merkezi N-atomunun redoks durumunu açıklar. Düşük enerjilerde değerlik seviyesi spektrumlarının doğrulukları sorgulanabilir olmasına rağmen tahminlerde kullanılabilir olduğu söylenmektedir [5].

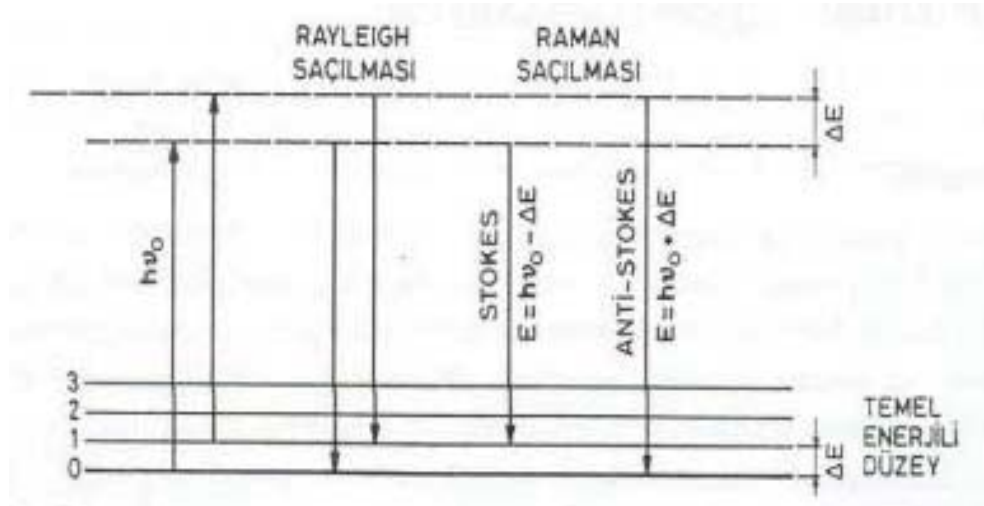
Piridin karboksilik asitlerin, XPS analizleri incelendiğinde moleküller arası güçlü hidrojen bağları olduğu sonucuna varılmıştır. Bu hidrojen bağları azot veya oksijen atomları arasında olabilmektedir [45]. Yapılan çalışmalarda grafene katılanmış N 1s atomları yaklaşık 401.8 eV'de dekonvole olurken piridin karboksilik asitlerde yaklaşık 399.1 eV'de dekonvole olmaktadır [46,47]. Pirolik N 1s atomları yaklaşık 400.2 eV'de [47], C 1s atomları ise yaklaşık 284.6 eV'de dekonvole olmaktadır [48].

5.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisinde, numunenin görünür bölge veya yakın infrared bölgede monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla etkinleştirildikten sonra saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Uyarıma normal olarak, analitin herhangi bir absorpsiyon pikinden yeterince uzakta bir dalga boyuna sahip ışın ile yapılır. Raman çizgilerinin şiddetleri en fazla kaynak ışık şiddetinin %0,001'i kadarı olur.

Şekil 5.2'de görüldüğü gibi Rayleigh saçılmasında, saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşittir (elastik saçılma). Raman saçılmasında ise saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma da yapar. Saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir.

Etkileşme sonrası yayılan fotonun enerjisi başlangıçta soğrulan fotonun enerjisinden daha az ise saçılan ışımalar Stokes kayması; yayılan fotonun enerjisi başlangıçta soğrulan fotonun enerjisinden daha fazla ise bu olaya anti-Stokes kayması denir [42, 50].



Şekil 5.2. Rayleigh ve Raman saçılımının esası

Bir molekülün Raman saçılması yapması için etkileşme sırasında polaritesinde değişim olması gerekir. Buna göre IR inaktif olan maddeler Raman aktif olabilirler. IR ve Raman Spektroskopisi moleküller arasındaki titreşim, eğilme ve bükülme hareketlerini belirleyen yararlı ve birbirini tamamlayıcı tekniklerdir. Raman spektrumlarının, infrarede göre suyun girişim yapmamasından kaynaklı olarak önemli bir üstünlüğü bulunmaktadır. IR spektroskopisinde polipirolün, $1400 \text{ cm}^{-1} - 1650 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piki belirleyicidir; buna ek olarak C-C ve C-N bağlarına ait piklerde bunu desteklemektedir. Raman spektroskopisinde ise 1580 cm^{-1} de görülen güçlü pik C=C gerilmesini temsil eder. Bu C=C bandı eğer polipirol katkılama seviyesi düşükse veya polipirol zinciri kısaysa yüksek dalga sayısı ile değiştirilerek rapor edilir. Raman spektrumunda $1050 \text{ cm}^{-1} - 1080 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki çift pik C-H düzlemsel deformasyonunu temsil eder. Yaklaşık $1320 \text{ cm}^{-1} - 1380 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki çift pik polipirol halkasına ait gerilme pikidir. 927 cm^{-1} ve 1240 cm^{-1} aralığındaki tek pikler sırasıyla yükseltgenmiş polipirolün düzlem dışı C-H eğilmesini ve düzlem içi C-H eğilmesini temsil etmektedir. Polipirolün karbonil grupları varlığında yapılan

alışmalarında, karbonil grubuna ait pik IR spektrumunda yaklaşık 1700 cm⁻¹'de, Raman spektrumunda yaklaşık 1620 cm⁻¹' de görölmektedir [6].

5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Numunelerin mikro ya da nano boyutlu görüntülerini elde etmek için kullanılan bir cihazdır. SEM görüntüleri elektron bombardımanından sonra yayılan ikincil ışınların yoğunluğunun analizi ile oluşturulur. Örnek içindeki elementlerden yayılan ikincil ışınlar, karakteristik X ışını emisyonunu uyarır [51].

Yüzey morfolojisini araştırmak için en yararlı tekniklerden biridir. SEM'in en önemli sınırlayıcısı kuru örnekle çalışılması gerekliliğidir. Polipirol filmlerin yüzey görüntüsü, polimerizasyon parametrelerine ve farklı katkılayıcı anyonların varlığına göre önemli ölçüde değişir [6].

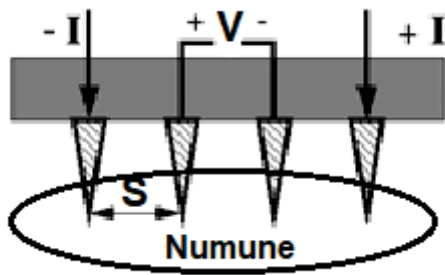
Bir polimer bir elektron demetine maruz kaldığında, numunede enerji saçılır, bağlar kopar ve kalıcı kimyasal ve fiziksel değişiklikler oluşur. SEM'de, yaklaşık 10 nm'lik dar bir birincil elektron ışın demeti, 10 keV değerindeki bir enerji ile numunenin yüzeyi boyunca taranır ve görüntü piksel piksel oluşturulur. Elektron ışını tarafından numune yüzeyinde biriken yükün sızması gerektiği için, yalıtkan polimerlerde, numunenin incelenmeden önce iletken bir film ile kaplanması gerekir. Bunun için yaygın olarak vakumda termal buharlaştırma ile altın veya krom kaplanarak film üzerinde tabaka oluşturulur. Örnekte birçok süreç olmasına rağmen, görüntüleme amaçları için iki süreç düşünülebilir; düşük enerjili ikincil elektron emisyonları (30 eV) ve yüksek enerjili geri saçılımlı elektronlar (10 keV). Geri saçılımlı elektronların üretimi, yerel atom sayısına bağlı olduğundan, bunlar yüzey içindeki bileşimsel varyasyonları görüntüleme sağlayabilir. Bununla birlikte, numunenin dış yüzeyinin doğrudan incelenmesi veya bir iç kırık yüzeyinin üretilmesi yoluyla, görüntüleme için en yaygın kullanılan ise ikincil elektron emisyonudur [16].

5.5. Enerji Ayırmalı X Işını Spektroskopisi (EDX)

EDX, maddelerin analizinde element tespiti için kullanılan standart bir tekniktir. X ışını spektroskopisi yarı iletken sensör teknolojisine dayalıdır. EDX sistemlerinde Si(Li) yarı iletken dedektörler, X ışını tespitinde kullanılır. X ışını dedektörleri tarafından doğruluk sınırlanır. SEM ile birlikte bağlantılır. EDX'nin çözünürlüğü, SEM'den yayılan birincil ışının enerjisi ve örnek maddesine bağlıdır. SEM'in birincil ışını için düşük toplanma voltajı gereklidir. Bu gerçekleştirildiğinde sadece düşük enerjili X ışını çizgileri uyarılır. Si(Li) yarı iletken dedektörlerin enerji çözünürlüğü, teorik olarak 120 eV ile sınırlıdır. EDX analizinin SEM ile birlikte gerçekleştirilmesi için iyi bir enerji çözünürlüğü gereklidir [51,52].

5.6. Dört Uçlu (Four Probe) İletkenlik Ölçüm Tekniği

Dört uçlu iletkenlik ölçüm tekniğinin amacı, herhangi bir yarı iletken malzemenin iletkenliğini ölçmektir. İnce film veya pellet şeklinde hazırlanan numune bu teknikte, dört eşit aralıklı (~1 mm) tungsten, Au veya Pt kaplı metal dört uç yardımıyla ölçüm yapılmaktadır. Her uç, ölçüm sırasında örneğe temas ettirilirken; örnek hasarını en aza indirmek için her ucun tabanında bulunan yaylarla desteklenir.



Şekil 5.3. Dört uçlu iletkenlik ölçüm tekniğinin şematik gösterimi

Dört metal uç, ölçümler sırasında yukarı ve aşağı hareket eden bir otomatik mekanik bir sistemin parçasıdır. Cihaz dışı iki uçtan akım kontrol devresi üzerinden sabit yüksek empedanslı bir akım uygular; bir voltmetre, numune direncini belirlemek için içteki iki uçtan gerilim (V) düşmesi ölçer. Ayrıca hassas

bir mikrometre ile filmin kalınlığı ölçülür veya elektrokimyasal biriktirmelerde, kulometrik yöntemle hesaplanır. İletkenlik; $S.cm^{-1}$ olarak

$$\sigma = (1/2\pi d) \times (I / V)$$

Denkleminde bulunur. Burada d (cm) olarak film kalınlığı, I (mA) olarak sürülen akım, V (mV) olarak ölçülen gerilim düşmesidir.

5.7. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Empedans spektroskopisi, ilgilenilen bir malzemenin (elektrot etkileri de dahil olmak üzere) doğrusal elektrik tepkisine ilişkin küçük sinyal ölçümünü ve bunun fizikokimyasal özellikleri hakkında yararlı bilgiler elde etmek için tepkimenin analizini sağlayan genel bir terimdir. Analizin deneysel frekans tepkisini temsil etmek için eşdeğer devreleri önemli ölçüde kullanılmaktadır. Teorik fizikokimyasal yanıt modellerinin geliştirilmesi ve empedans spektroskopisi eşdeğer devrelerinde kullanım için direnç ve kapasitans gibi çeşitli devre elemanlarının tanımlanmasına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Empedans spektroskopisi verilerinin eşdeğer devrelere veya matematiksel bir modele sığdırılması için tercih edilen analiz yöntemi, 1977'de Macdonald ve Garber tarafından öne sürülmüştür. Bu prosedürde tüm parametreler, verilere optimum bir uyum sağlamak için aynı anda ayarlanmaktadır [40].

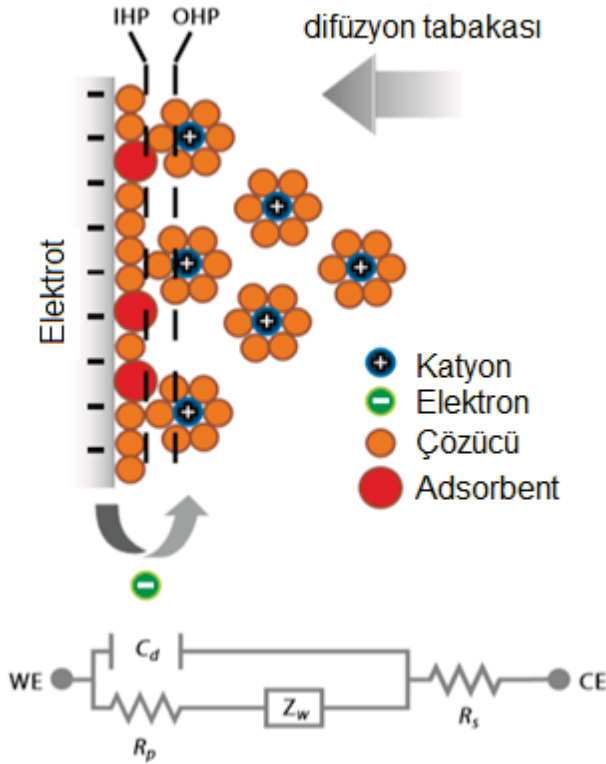
Empedans, AC kaynağı kullanılarak ölçülen direnç olarak da tanımlanabilir ve AC frekansının bir fonksiyonu olarak verilir. Hücre veya elektrot empedansının frekansa göre çizildiği teknik, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) olarak adlandırılır. Bu yöntemle, eşdeğerlik ve kapasitans değerleri, arayüzey olayları açısından yorumlanmaya çalışılmaktadır. Çalışma elektrodunun ortalama potansiyeli (DC potansiyeli), çiftin yükseltgenmiş ve indirgenmiş formlarının oranı ile belirlenen denge potansiyelidir [41]. Frekansın bir fonksiyonu olarak gerçek iletkenliğin belirlenmesi ve özdeş devreyi veren, yakın ilişkili EIS tekniği, iletim mekanizmaları ve basit DC ölçümlerinden elde edilemeyen diğer parametreler ile ilgili süreçler üzerinde önemli bir paya sahip olabilir [5].

Empedans, frekansın bir fonksiyonu olarak ölçülür ve değişkenliği, pasif ve aktif devre elemanlarından oluşan elektrik devresine özgüdür. Uygun koşullar altında, yani, iyi seçilmiş hücre geometrisinde, çalışma ve yardımcı elektrotlar ve benzeri, empedans tepkisi, çalışma elektrotunun özellikleri ve çalışma elektrotu ile referans arasındaki toplam (ohmik) direnç ile ilgili olacaktır [53].

Empedans, herhangi bir sabit DC potansiyelinde (tercihen DC akımlarını en aza indirmek için OCP'de) küçük (~ 5 mV genlik) AC sinyaline yanıt olarak, tipik olarak 10^5 Khz'den 10^{-3} Hz'ye kadar değişen frekansların bir sonucu olarak hücre empedansının belirlenmesini içerir. Gerçek / Hayali bileşenler ve faz açısı formunda ölçülen hücre empedansından, elektrot ve elektrolitlerdeki elektronik / iyonik iletkenlik, yüzey filmleri veya çift tabaka arayüzey şarjı, yük transfer işlemleri ve varsa kütle transfer etkileri gibi çeşitli işlemleri incelemek ve kalitatif olarak belirlemek mümkündür. Bu tekniklerin avantajları şunlardır: 1) tahribatsız doğası, çünkü uygulanan polarizasyon, doğrusal polarizasyon koşullarının (yani, polarizasyonun akımla doğrusal olarak arttığı) korunacağı kadar düşüktür, 2) potansiyostatlar ve frekans tepkisi analizörleri gibi bilgisayar kontrollü ekipmanların ve veri toplamanın yanı sıra sonraki analizleri de büyük ölçüde basitleştiren uygun yazılımın ortaya çıkmasıyla mümkün olan hızlı ve kolay ölçüm yöntemleri haline getirmiştir. Diğer taraftan, bu tekniğin eksikliği, esas olarak, verilerin yorumlanmasındaki, elektrokimyasal sistemi temsil etmek için uygun bir elektriksel eşdeğer devre tasarlamadaki ve sistemin tepkisini anlamaya yardımcı olacak ilgili elektriksel parametrelerin kantitatif olarak belirlenmesindeki zorluk ile ilgilidir [34].

EIS, iyonik iletimin kuvvetli bir şekilde baskın olduğu malzemelerin ölçümlerini ve analizlerini içerir. EIS, yakıt hücreleri, şarj edilebilir piller ve korozyon çalışmalarında değerlidir. Oldukça etkili ve güvenilir bir tekniktir. Elektrokimyasal bir sistemin karakterizasyonunda, çift tabaka kapasitansı, çözelti direnci, difüzyon empedansı, yük transfer süreci ve yük transfer oranının belirlenmesi hakkında bilgiler verir. Önemli uygulama alanları, korozyon, elektrot kinetiği, membranlar, iletken polimerler, yarı iletkenler, batarya ve yakıt pilleri, arayüzeylerindeki yüzey davranışları üzerinedir [9,40]. Spesifik olarak, nötr

moleküllerin ve pasif filmlerin elektrot yüzeyleri üzerine adsorpsiyonunun anlaşılmasında, korozyon önleyici kaplamaların etkinliğinin saptanmasında ve enerji dönüşüm cihazlarının, yani pillerin ve yakıt hücrelerinin izlenmesinde kullanılmıştır. Bataryalar ile ilgili olarak, bu teknik, birçok durumda, tahribatsız şarj durumunu tahmin etmek için başarıyla kullanılmıştır. Daha kantitatif olarak, bu teknik, korozyon akımları dahil olmak üzere elektrokimyasal reaksiyon hızlarını belirlemek ve elektrolitlerin veya ince polimer filmlerinin iyonik iletkenliğini ölçmek için kullanılmıştır. Doldurulabilir Lityum pil hücreleri söz konusu olduğunda, bu teknik voltaj gecikmesini ve raf ömrü özelliklerini etkileyen yüzey filmlerinin incelenmesini sağlamıştır [34].



Şekil 5.4. Üstte, elektrotun negatif olarak yüklendiği elektriksel bir arayüz vardır; karşı katyonlar, seçilen yüzey boyunca hizalanır. Altta, her arabirim bileşenine karşılık gelen elektrik devresi elemanları bulunur. Kısaltmalar: C_d , çift katmanlı kondansatör; CE, karşı elektrot; IHP, iç Helmholtz düzlemi; OHP, dış Helmholtz düzlemi; R_p , polrizasyon direnci; R_s , çözelti direnci; WE, çalışma elektrodu; Z_w , Warburg empedansı [54]

Elektron, Şekil 5.4'de gösterildiği gibi elektrik arayüzü boyunca aktarılır. Yük transferine hem faradaik hem de faradaik olmayan bileşenlere yol açar. Faradaik bileşen, karşılanmamış çözelti direncinin (R_s) yanı sıra (R_p) uygun bir aktivasyon bariyerini, yani polarizasyon direncini (R_p) yenerek arayüz boyunca bir reaksiyon yoluyla elektron transferinden kaynaklanır. Kapasitif akımda, çifte tabaka kapasitörün (C_d) şarj edilmesinden kaynaklanır. R_p veya başka bir tanımla R_{ct} yük transferi arayüzde gerçekleştiğinde, tepkimeye giren türün ve ürünün kütle transferini, elektrot yüzeyinde elektron transferinin hızını belirlemede rol oynamaktadır. Reaktiflerin ve ürünlerin kütle transferi kontrolüyle bir voltamogramda pik akımı ortaya çıkarken EIS de elektroanalitik kimyacılar tarafından kullanılabilir başka bir empedans sınıfı (Z_w) tanımlanmıştır. Yük aktarma işlemlerini difüzyonu etkileyen aktarım etkilerini temsil eden bir EIS spektrumu Warburg empedansını (Z_w) içerir. Şekil 5.4'de eşdeğer devre şeması her devre bileşeninin her bir arayüzey bileşenine karşılık geldiğini göstermektedir. Ayrıca, herhangi bir potansiyeldeki aktivasyon bariyerinin, polarizasyon direnci (R_p) ile temsil edildiğini, ancak bariyerin, standart (veya biçimsel) elektrot potansiyelinde, yük transfer direncine (R_{ct}) sahip olabileceği unutulmamalıdır [54].

Özellikle polipirol, politiyofen ve bunların türevleri gibi hızlı ve tersinir katkılama döngüsüne sahip iletken polimerler, elektrokimyasal kapasitörler için potansiyel uygulamalara sahiptir. Polipirolün, yüksek iletkenliği, yüksek depolama yeteneği, iyi termal ve çevresel kararlılığı, yüksek redoks ve kapasitif akımından dolayı elektrokimyasal kapasitör özellikleri araştırılmıştır [9]. Polipirol için Nyquist grafiği, metal / elektrolit arayüzünde yük transfer işlemine atfedilen yüksek frekanslarda yarım daire gösterir. Polipirol kaplı elektrotun düşük frekans davranışı metal / film arayüzünde elektron aktarımı yoluyla polimer filmlerin şarj deşarj davranışı ve film / elektrolit arayüzünde eşzamanlı karşı iyon değişimi ile tutarlı yalancı kapasitif bir davranış gösterir. Kapasite çalışmasında EIS kullanmanın avantajı, farklı DC polarizasyon potansiyelleri uygulama olasılığı ve bu nedenle kompozit filmlerin özelliklerini farklı yükseltgeme ve indirgeme seviyelerinde incelenebilmesidir [55].

6. DENEYSEL ORTAM

6.1. Kullanılan Cihazlar

Dönüşümlü voltametri çalışmaları için AUTOLAB PGSTAT100 ile makro Pt elektrot ve Grafit kağıt makro elektrotların Ppy filmi ile kaplanması için PAR Model 273 potensiyostat-galvanostat cihazları;

SEM görüntülerinin alınması için FEI Novanosem 650 model SEM ve EDX analizleri için EDAX marka cihazları;

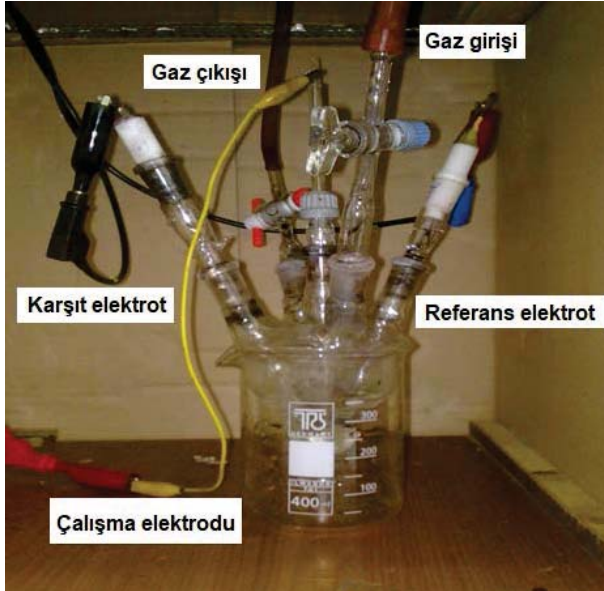
Raman spektrumlarının alınması için DeltaNu Examiner Raman Mikroskopi (785 nm lazer kaynağı, motorlu kademeli bir mikroskop örneği tutucusu ve şarj bağlı 0°C'ye soğutulmuş bir cihaz dedektörü) cihazı;

Elektrokimyasal empedans ölçümleri için CHI 6011 D cihazı;

Şarj deşarj analizleri için CHI 660B cihazı;

İletkenlik ölçümü için ENTEK dört uçlu iletkenlik ölçüm cihazı kullanılmıştır.

6.2. Elektrokimyasal Hücre



Şekil 6.1. Elektrokimyasal çalışma hücresi

Çalışmalar sırasında, referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodu olmak üzere toplam 3 elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Azot girişi ve çıkışı dahil olmak üzere çalışma hücremiz 5 girişli bir hücredir. Kullandığımız elektrokimyasal hücreler, her seferinde kromik asitli yıkama suyu ile temizlenmiştir.

6.3. Elektrotlar

Dönüşümlü voltamogram ve empedans çalışmaları için çalışma elektrodu olarak Platin disk elektrot (elektrot çapı: 1,0 mm, alanı: $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$), şarj – deşarj ön çalışmaları için faber castel grafit disk elektrot (elektrot çapı: 2,0 mm, alanı: 0,0314 cm^2), şarj deşarj çalışmaları için ise Sigracet GDL 39 AA marka grafit kağıt kullanıldı. Raman spektroskopisi, iletkenlik, SEM ve EDX ölçümü için Platin levha (alanı: 0.5 cm^2) kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu, karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Ag/AgCl referans elektrodu, asetonitril çözeltisi içinde hazırlanmış 0.1 M TBABF₄ çözeltisi içinde saklanmaktadır. Çalışma elektrodu her kullanımdan önce alümina hatta gerekli ise zımpara ile temizlenip asetonitrilde yıkanmıştır.

Şarj deşarj çalışmalarında, çalışma elektrodu olarak polimerizasyon çözeltisine daldırılarak grafit kağıt üzerinde dönüşümlü voltamogram ile elde edilmiş polipirol filmi kullanılmıştır. Referans elektrot olarak susuz 0,1 M LiBF₄ çözeltisi içinde Ag/AgCl elektrodu, karşıt elektrot olarak lityum katkılanmış faber castel grafit elektrot kullanılmıştır.

6.4. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler

Susuz çözücü olarak $\geq 99\%$ saflıkta Sigma-Aldrich marka HPLC grade asetonitril, destek elektrolit olarak TBABF₄ tuzu, polipirol eldesi için $\geq 97\%$ 'lik Fluka marka pirol kullanılmıştır. Pirol, vakum destilasyonu ile saflaştırıldıktan sonra azot atmosferinde, soğuk ve karanlık ortamda saklanılarak kullanılmıştır.

Çalışmalarda nikotinik asit (BDH), pikolinik asit (Sigma Aldrich), quinaldik asit (Eastman organic chemicals), izonikotinik asit (Acros), 2,4 piridindikarboksilik asit

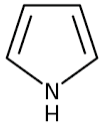
(Acros), 2,5 piridindikarboksilik asit (Acros), 2,6 piridindikarboksilik asit (Sigma Aldrich), 3,4 piridindikarboksilik asit (Acros) ve 3,5 piridindikarboksilik asit (Acros) kullanılmıştır.

Cu(I) iyonu, asetonitril içinde $\text{CuBF}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katısı ilave edilerek 0,1 M Cu^{+1} olacak stok çözelti hazırlanmıştır. Cu^{2+} 'nın Cu^{+1} 'e dönüşmesinin sağlanması için çözeltiye Cu tel ve az miktarda HBF_4 asidi ilave edilmiştir.

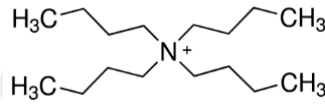
Şarj deşarj çalışmaları için 0.1 M LiPF_6 (Aldrich) içeren 1:2 (V/V) etilen karbonat (Acros) ve propilen karbonat (Sigma Aldrich) karışımı kullanılmıştır.

Tüm çalışmalar oksijenden arındırılmış %99.99 saflıkta (LINDE) azot gazı (N_2) ortamında yapılmıştır.

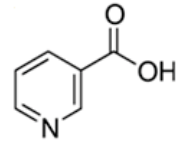
6.5. Çalışma Sırasında Kullanılan Maddelerin Kimyasal Yapıları



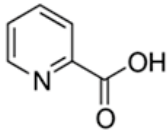
Pirol



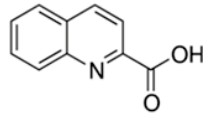
TBAAF₄



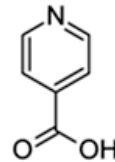
Nikotinik Asit



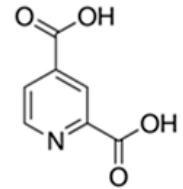
Pikolinik Asit



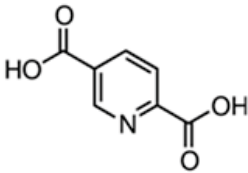
Quinaldik Asit



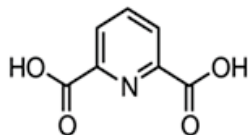
İzonikotinik Asit



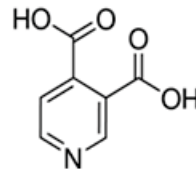
2,4prddiCOOH



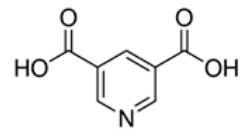
2,5prddiCOOH



2,6prddiCOOH



3,4prddiCOOH

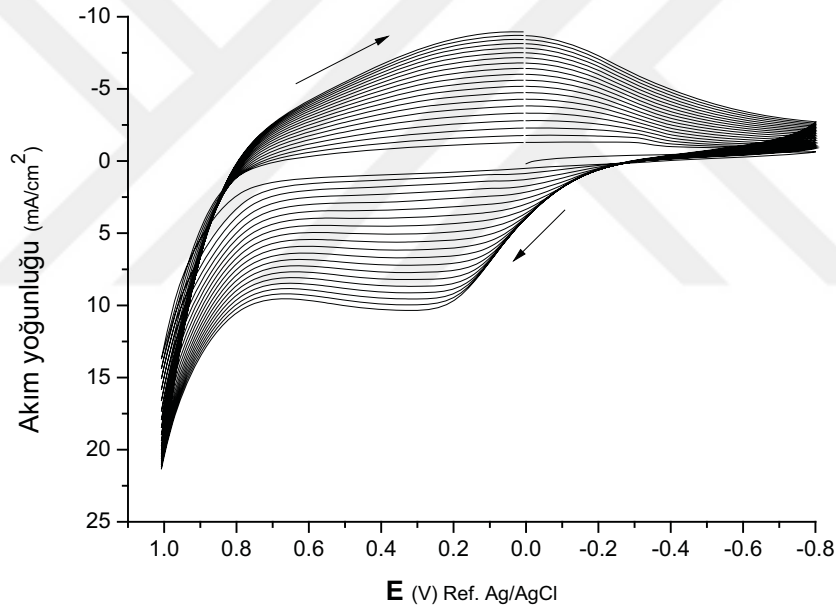


3,5prddiCOOH

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1. Pirolün Elektrokimyasal Polimerizasyonu

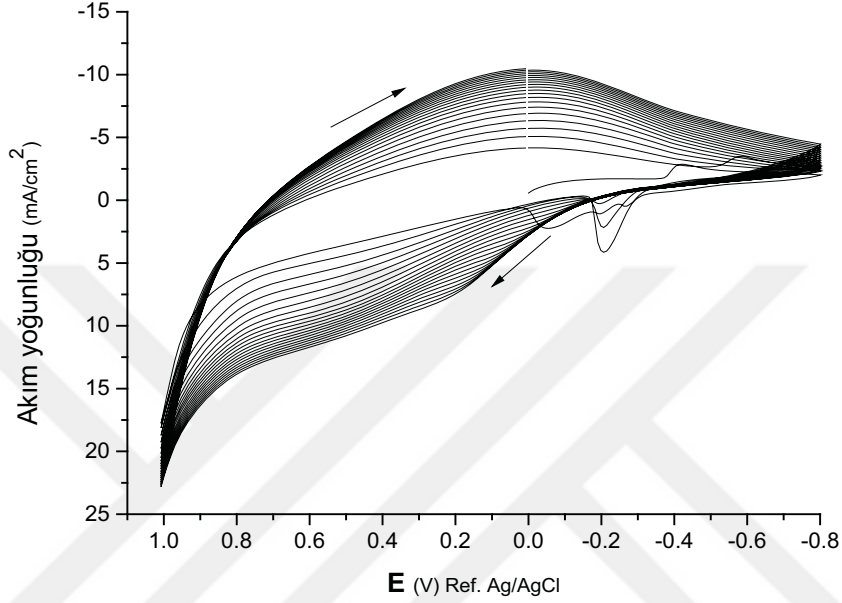
Pirol monomeri ile piridin karboksilik asitler ve TBABF₄ destek elektroliti içeren asetonitril çözeltilerinde elektrokimyasal polimerizasyonu pirolün yükseltgenme gerilimine bağlı olarak belirlenen -0.8 / +1.0 V, -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V (referans elektrot: Ag/AgCl, karşıt elektrot: Pt tel) gerilim aralıklarında potansiyel taramalı (potansiyodinamik) olarak Pt disk (0.00785 cm²) elektrot yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Aynı şartlar altında 2 mM Cu(I) iyonu ilavesi ile deneyler tekrarlanıp Cu(I) iyonu etkisi incelenmiştir.



Şekil 7.1. 0.1 M Pirolün, 0.1M TBABF₄ ile %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 7.1 ve 7.2’de görüldüğü gibi Pirol ve Pirol/Cu(I) çözeltilerinde -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sırasında artan döngü sayısı ile orantılı olarak polimerizasyon akımı ve dolayısıyla Ppy miktarının arttığı görülmektedir. Ortama ilave edilen Cu(I) iyonunun polimerizasyonu katalizlendiği

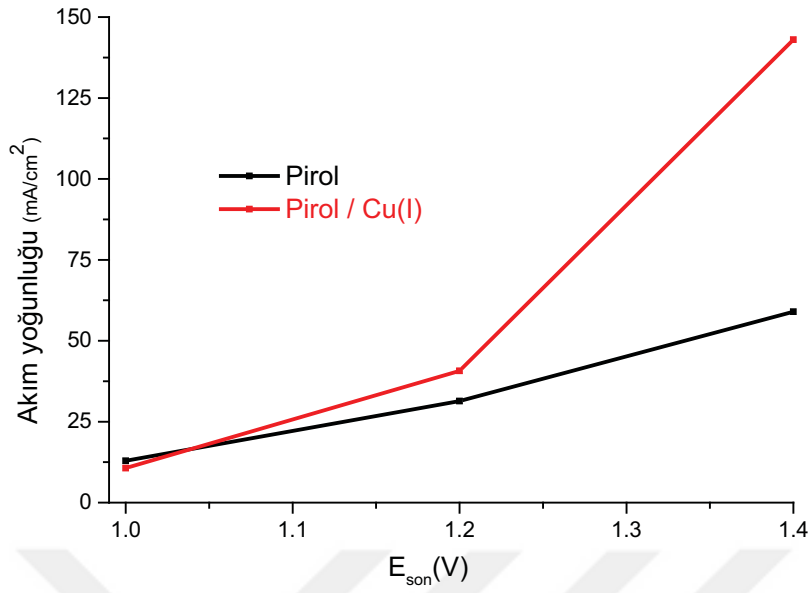
ve daha fazla polipirol filmi elde edildiği polimerizasyon akımlarından anlaşılmaktadır. Ek 1-4'de gösterilen -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında Pirel ve Pirel/Cu(I) çözeltilerinde yapılan elektrokimyasal polimerizasyonlarda da artan döngü sayısı ile polimerizasyon akımının arttığı görölmektedir.



Şekil 7.2. 0.1 M Pirelün, 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltilisi içinde gerilim taraması yöntemi ile elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 7.2'de ilk döngülerde Cu(I) iyonu varlığında -0.2 V civarında metalik Cu'ın yükseltgenmesine ait sıyrma piki gözlenmektedir. Metalik Cu sıyrma piki artan döngü sayılarında Cu(I) iyonun polipirol filmi içerisinde indirgenmesi ve atomik olarak dağılmış Cu (iletken Ppy matriksi içinde upd Cu) oluşumu sonucu gözlenmemektedir.

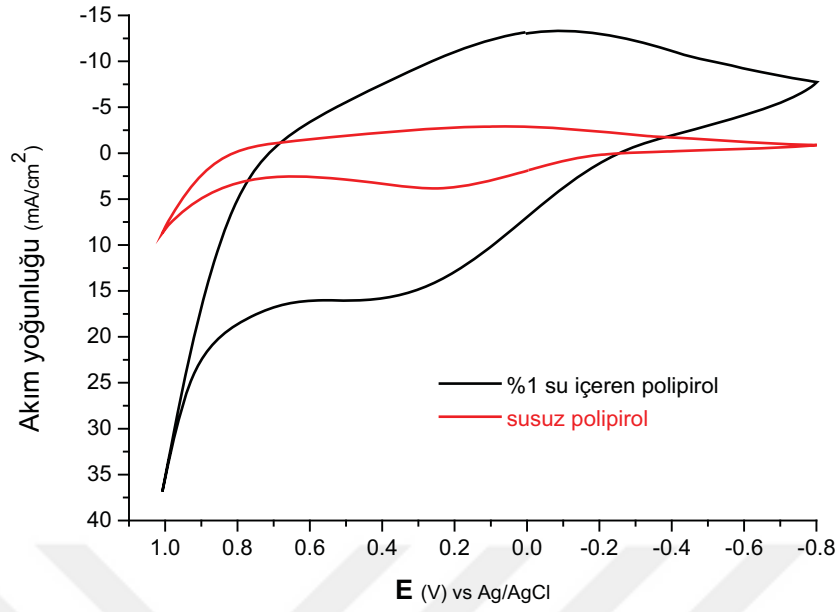
Şekil 7.3'de sırasıyla Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'de gösterilen potansiyodinamik elektropolimerizasyon yöntemiyle elde edilen polipirol filmlerinin son (20.) döngü voltamogramlarının anodik akımları kullanılarak çizilen akım yoğunluğu - gerilim değişim grafiği verilmiştir. Burada polipirol filminin yükselgenme akımının elde edilen film miktarı ile orantılı olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 7.3. 0.1 M Pirol (—) ve 0.1 M Pirol ile 2 mM Cu(I) iyonu (—), 0.1M TBABF₄ ile %1 su içeren asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile 20 döngüde elde edilen polipirol filmlerinin son döngü anodik akım yoğunluğuna göre gerilim tarama (-0.8 / +1.0 V, -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V) aralıklarına bağlı olarak değişimi

Şekil 7.3'de Pirol ve Pirol/Cu(I) çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerinin, tüm gerilim aralıkları karşılaştırıldığında daha pozitif potansiyellere gidildikçe elektropolimerizasyonda elde edilen polipirol film miktarının (yükseltgenme akımının) arttığı gözlenmektedir (ek 5-6). Bununla birlikte -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında Cu(I) iyonu etkisiyle belirgin bir artış gözlenmese de -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında akım değerinin kaydedilir şekilde arttığı ve dolayısıyla Cu(I) iyonunun polimer oluşumunu büyük ölçüde artırdığı gözlenmektedir.

Şekil 7.4 ve Çizelge 3'de görüldüğü gibi 0.1M TBABF₄ ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında sulu ortamda polimerizasyon çok daha hızlı yürümektedir. -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise aşırı yükseltgenmeden dolayı aradaki fark kapanmakta ve susuz ortamda elde edilen polipirol daha fazla birikmektedir (ek 7-8).



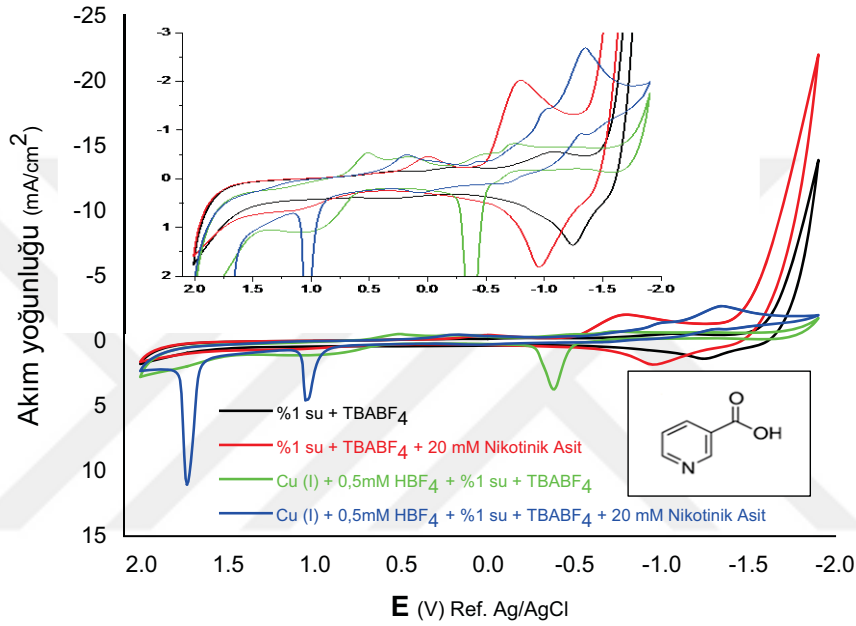
Şekil 7.4. 0.1 M Prol (—) ve 0.1 M Prol ile %1 su (—), 0.1M TBABF₄ / asetonitril çözeltisi içinde -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında gerilim taraması yöntemi ile 20 döngüde elde edilen polipirol fimlerinin son döngü voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Çizelge 3. Prolün, 0.1M TBABF₄ / asetonitril (AN) çözeltisinde ve %1 oranında su eklendikten sonra farklı gerilim tarama aralıklarında potansiyodinamik yöntemle ile elde edilen polipirol fimlerinin son döngü voltamogramlarına ait anodik akım yoğunluklarının karşılaştırılması

Elektropolimerizasyon çözeltisi	Gerilim Tarama aralıkları		
	-0.8 / +1.0 V	-0.8 / +1.2 V	-0.8 / +1.4 V
	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)		
0.1 M Prol / TBABF ₄ / AN	2,75	12,92	86,53
0.1 M Prol / TBABF ₄ / AN / %1 su	13,22	31,13	59,78

7.1.1. Pirolün Nikotinik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu

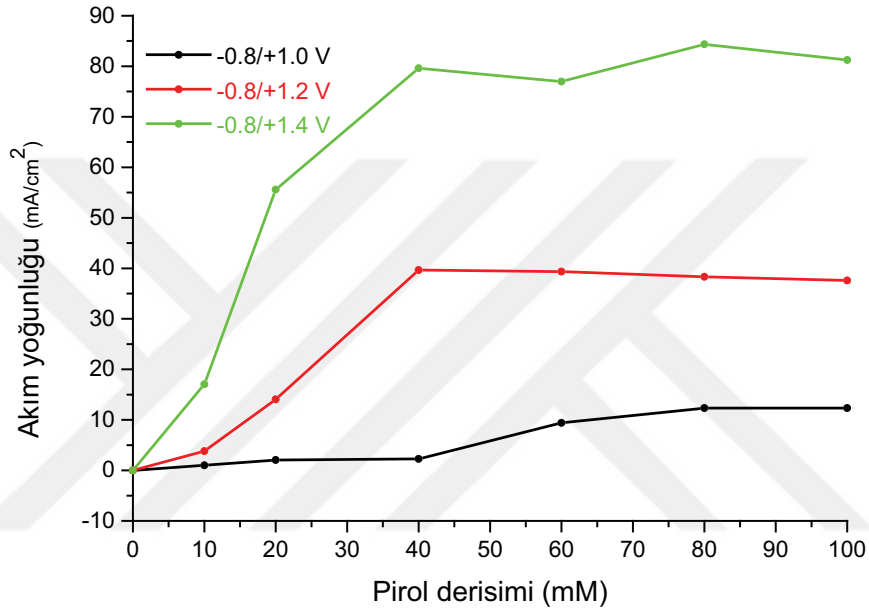
0.1 M TBABF₄ destek elektroliti ve %1 su içeren asetonitril çözeltilerinde 0.1 M pirol varlığında artan nikotinik asit derişimlerinde ve 0.1 M nikotinik asit varlığında artan pirol derişimlerinde elektrokimyasal polimerizasyon yapılmıştır. Aynı deneyler 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında da yapılmış, Cu(I) iyonunun etkisi incelenmiştir.



Şekil 7.5. 0.1M TBABF₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM nikotinik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (iç grafikte akım aralığı duyarlı hale getirilerek piklerin daha net görülmesi sağlanmıştır) (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

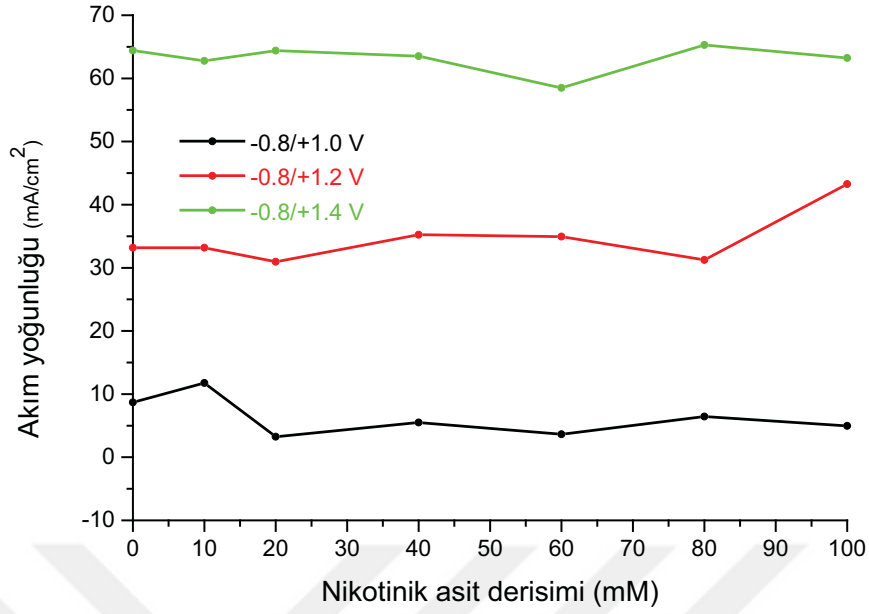
Şekil 7.5’de 0.1M TBABF₄ ve %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde nikotinik asit ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde nikotinik asit çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışlar incelenmiş ve nikotinik asit derişiminin arttırılmasının düzenli bir etkisi görülmediği için 20 mM nikotinik asit ile elde edilen sonuçlar, asit içermeyen çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. -0.7 V civarında görülen pik nikotinik asitteki karboksilik asit grubunun indirgenmesi ve -1.6 V civarında ise suyun indirgenmesi

yoluyla hidrojen çıkışı göstermektedir. Cu(I) iyonuna ait indirgenme serbest nikonitik asit ile aynı gerilimde -0.7 V civarında gözlenirken, nikotinik asitin indirgenme piki -1.4 civarına kaymıştır. Sadece Cu(I) iyonu içeren çözeltide; -0.4 V'da Cu sıyrılması gözlenirken nikotinik asit ilavesi ile kompleks oluşumundan dolayı bu sıyrılma daha pozitif gerilimlere kaymaktadır. +1.0 V civarında $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{+2}$ 'ye yükseltgenmesi ve +1.7 V civarında elektrot yüzeyine tutunan nikotinik asitin yükseltgenmesi gözlenmektedir.

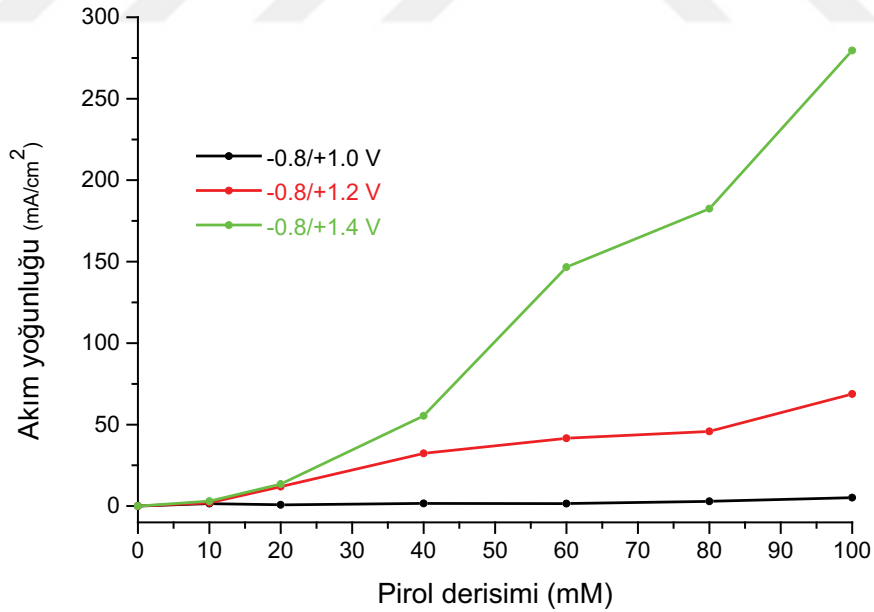


Şekil 7.6. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M nikotinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.6'da Pirol/NA çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında 40 mM'lık derişime kadar polipirol film oluşumu üzerinde belirgin bir değişim gözlenmezken, 40 mM 'dan sonra biriken polipirol miktarı artmaktadır. -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında ise 40 mM pirol eklenmesine kadar düzenli olarak polipirol miktarı büyük ölçüde artarken daha yüksek derişimlerde polipirol film miktarında değişim gözlenmemektedir.



Şekil 7.7. Artan derişimde nikotinik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

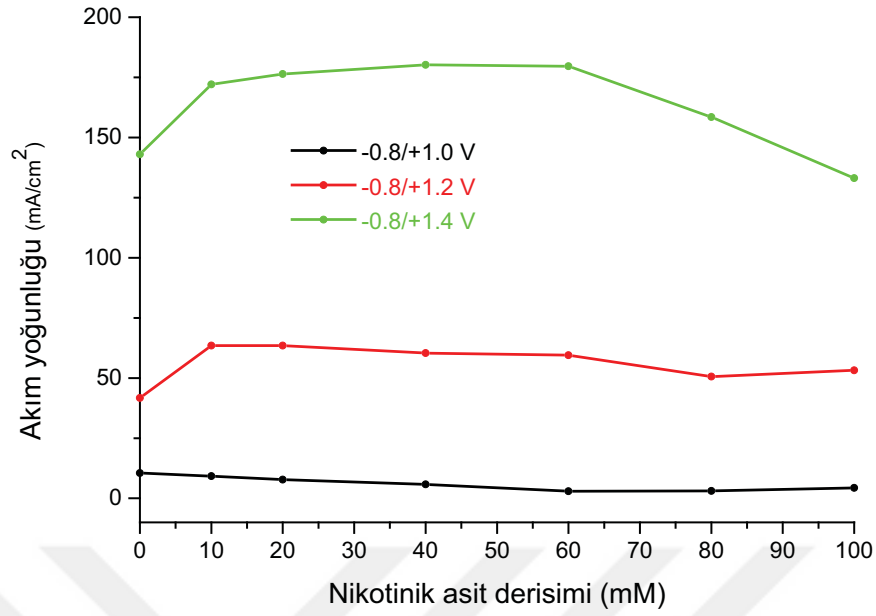


Şekil 7.8. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M nikotinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.7’de Pirol/NA çözeltisi içinde artan derişimde nikotinik asit eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında nikotinik asitin ilk eklemekten sonra akım yoğunluğu değerlerinde düşüş gözlenirken, -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında akım yoğunluğu değerinde dolayısıyla biriktirilen polipirol miktarında belirgin bir değişim gözlenmemektedir.

Şekil 7.8’de Pirol/Cu/NA çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında biriktirilen polipirol miktarında kayda değer değişim gözlenmemektedir. -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında pirol derişimi arttıkça oluşan polipirol miktarı da artmaktadır. -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında 10 mM ve 20 mM pirol derişimlerinde Cu sıyırma piki gözlenirken, daha yüksek pirol derişimlerinde ve daha yüksek pozitif potansiyel değerlerinde Cu(I) iyonunun polipirol filmi içerisinde indirgenmesi ve atomik olarak dağılmış Cu (iletken PPy matriksi içinde upd Cu) oluşumu sonucu gözlenmemektedir. Bu sıyırma piki sadece nikotinik asit varlığında gözlenmekte diğer piridin karboksilik asit çalışmalarında gözlenmemektedir.

Şekil 7.9’da Pirol/Cu/NA çözeltisi içinde artan derişimde nikotinik asit eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramların anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında nikotinik asit derişimi arttıkça biriktirilen polipirol miktarında küçük azalmalar gözlenmektedir. -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında 10 mM’da akım yoğunluğu değeri artış gösterdikten sonra belirgin bir değişim gözlenmemiş ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise 10 mM’da akım yoğunluğu değeri artış gösterdikten sonra belirgin değişiklikler gözlenmemiş, 80 mM nikotinik asit eklenmesinden sonra akım yoğunluğu değerinde azalma gözlenmiştir.

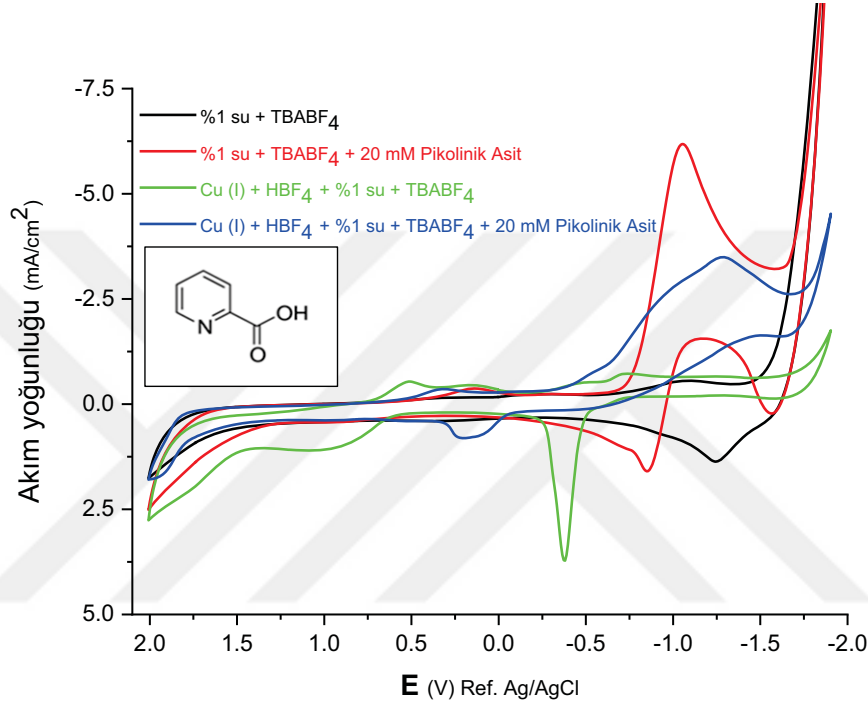


Şekil 7.9. Artan derişimde nikotinik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Pirol/NA ve Pirol/Cu/NA çözeltilerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde; -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında, pirol derişimi artışı ile yapılan çalışmalarda inhibasyon gözlenmezken, nikotik asit derişimi artışı ile yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarda inhibasyon gözlenmektedir. Ayrıca Pirol/Cu/NA çözeltisinde yapılan polimerizasyonlarda da akım yoğunluğu değerlerinin daha düşük olduğu gözlenmektedir. -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında, Pirol/NA ve Pirol/Cu/NA çözeltilerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde, polimerizasyon akımlarında nikotinik asit derişiminin artışı sırasında belirgin bir değişim gözlenmezken pirol derişiminin artışının polipirol miktarını arttırdığı gözlenmektedir. Özellikle, -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında pirol derişiminin arttırılması ile yapılan çalışmalarda akım yoğunluğu değerinin daha fazla olduğu gözlenmektedir.

7.1.2. Pirolün Pikolinik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu

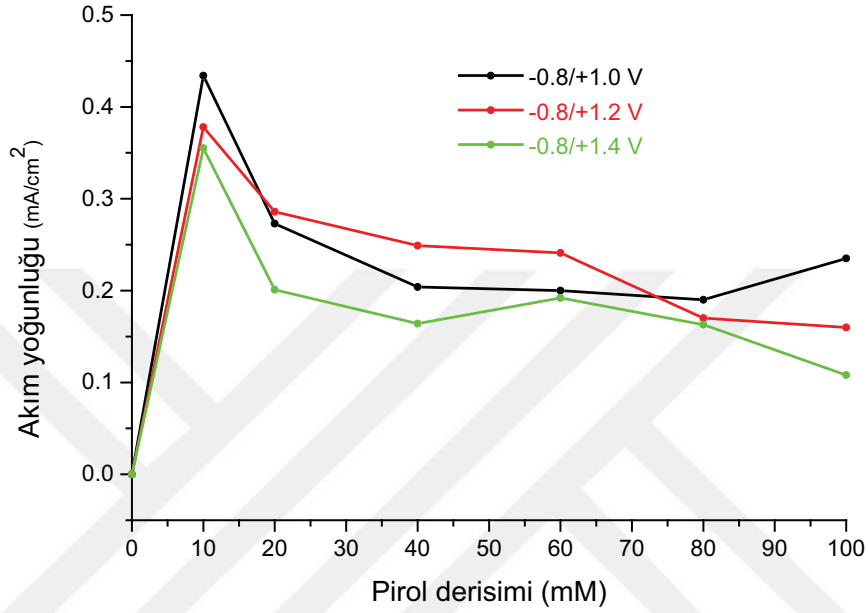
0.1 M TBABF₄ destek elektroliti ve %1 su içeren asetonitril çözeltilerinde 0.1 M pirol varlığında artan pikolinik asit derişimlerinde ve 0.1 M pikolinik asit varlığında artan pirol derişimlerinde elektrokimyasal polimerizasyon yapılmıştır. Aynı deneyler 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında da yapılmış, Cu(I) iyonunun etkisi incelenmiştir.



Şekil 7.10. 0.1 M TBABF₄ ile %1 su ve bu çözeltiliye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltilisi içinde 20 mM pikolinik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

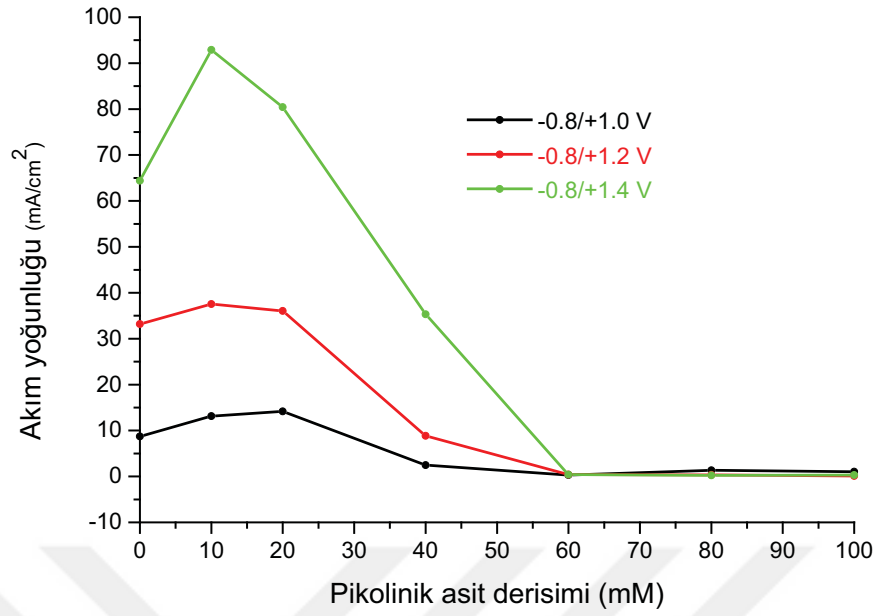
Şekil 7.10'de 0.1M TBABF₄ ve %1 su varlığında asetonitril çözeltilisi içinde artan derişimde pikolinik asit ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltilisi içinde artan derişimde pikolinik asit çözeltililerindeki elektrokimyasal davranışlar incelenmiş ve diğer asitlere de uygun olarak 20 mM pikolinik asit ile elde edilen sonuçlar, asit içermeyen çözeltililerdeki elektrokimyasal davranışlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. -1.0 V civarında pikolinik asitin indirgenme piki, -1.6 V civarında ise eklenen suyun indirgenmesi nedeniyle hidrojen çıkışı gözlenmektedir. Cu(I) iyonu eklenmesi ile kompleks

oluşumu nedeniyle pikolinik asitin indirgenmesi -1.3 V'a kaymakta ve genişlemektedir. Geri döngüde metalik Cu sıyrılması daha pozitif gerilimlere (+0.2 V) kaymaktadır. Yapılan çalışmalarda pikolinik derişimi arttıkça yükseltgenme ve indirgenme pik şiddetlerinin de arttığı gözlemlenmiştir.

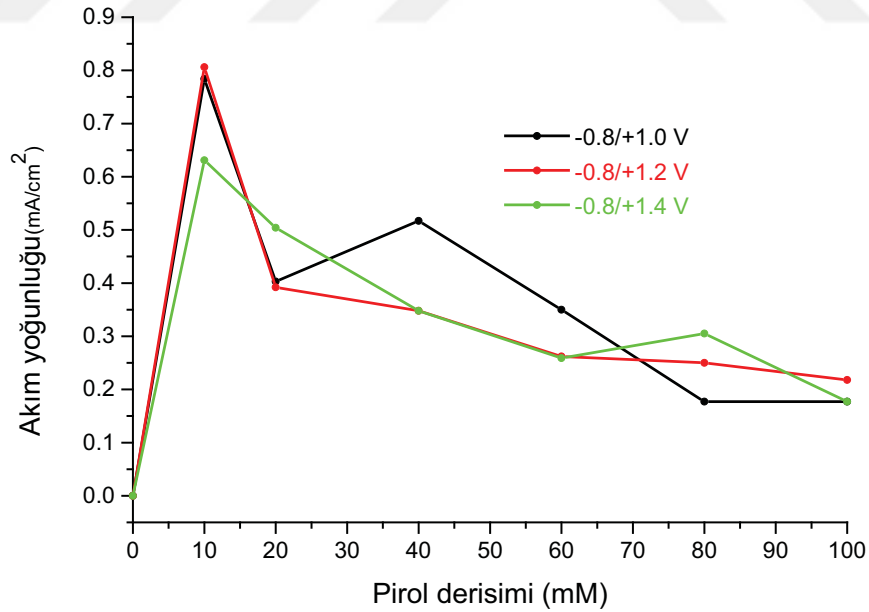


Şekil 7.11. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M pikolinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.11'de Pirol/PA çözeltisi içinde artan derişimde pirol ilavesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, 10 mm derişimden sonra artan pirol derişimi ile birlikte polimer oluşumunun inhibe olduğu gözlenmektedir. Artan gerilim taraması son potansiyel değerlerinin (+1.2, +1.4 V); biriktirilen polipirol fimlerinin akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde polipirol miktarına atırcı bir etkisinin olmadığı gözlenmektedir.



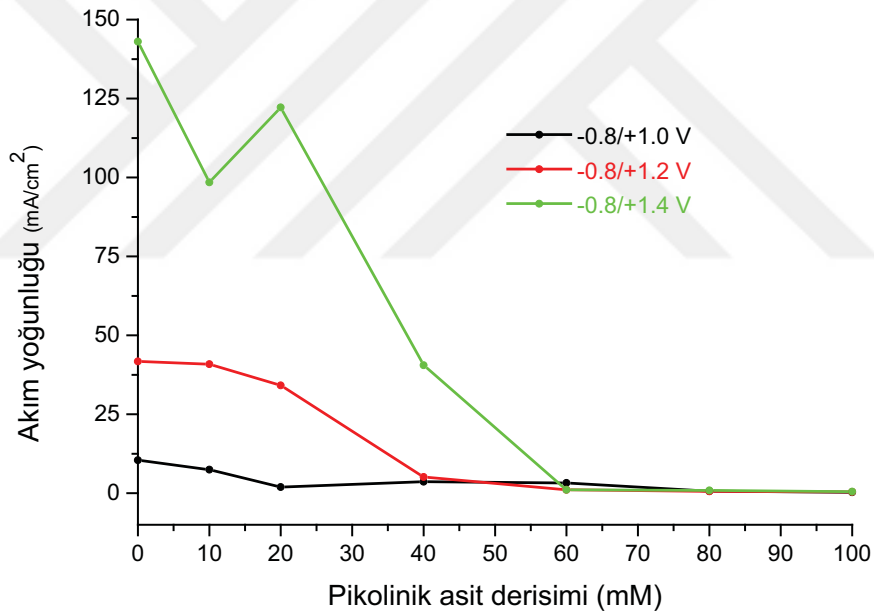
Şekil 7.12. Artan derişimde pikolinik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



Şekil 7.13. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pikolinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.12’de Pirol/PA çözeltisi içinde artan derişimde pikolinik asit eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında biriktirilen polipirol miktarının 10 mM pikolinik asit ilavesinde arttığı, daha yüksek derişimlerde polipirol oluşumunun inhibe olmaya başladığı gözlenmektedir. 60 mM’den sonra polimer oluşumunun her üç gerilim aralığında da tamamen inhibe olduğu gözlenmektedir.

Şekil 7.13’de Pirol/Cu/PA çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, pirol ilavesi ile birlikte polimer oluşumunun inhibe olduğu gözlenmektedir. Akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde, Cu(I) iyonu ile biriktirilen polipirol miktarında artış olsa da polipirol filminin oldukça az olduğu net olarak anlaşılmaktadır.



Şekil 7.14. Artan derişimde pikolinik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.14’de Pirol/Cu/PA çözeltisi içinde artan derişimde pikolinik asit eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, pikolinik asit derişiminin artışı ile birlikte polimer oluşumunun inhibe olduğu gözlenmektedir. -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında 40 mM, -

0.8 / +1.4 V aralığında ise 60 mM'dan sonra tamamen inhibasyon gerçekleşmektedir.

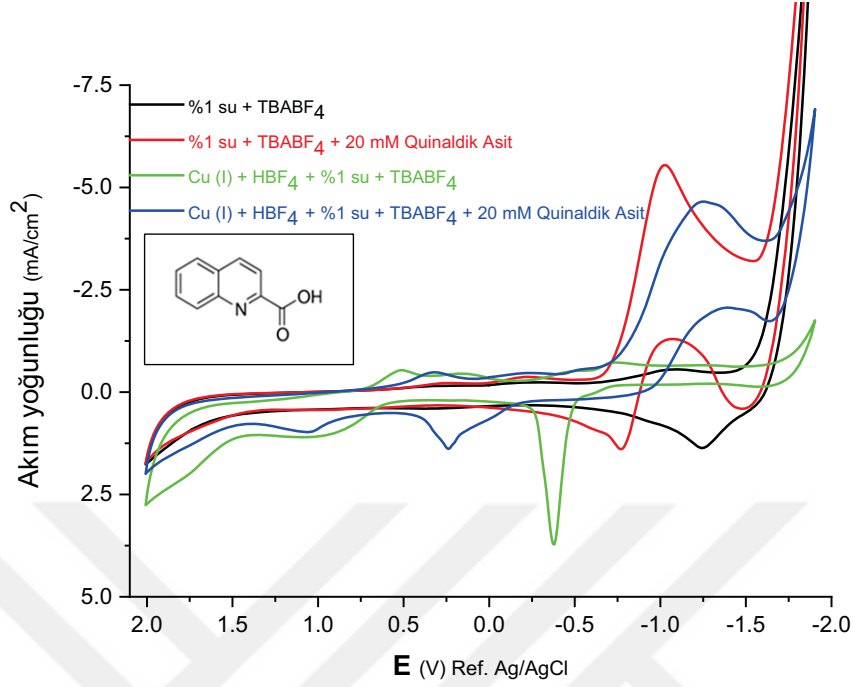
Pirol/PA ve Pirol/Cu/PA çözeltilerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde, pikolinik asitin polipirol film oluşumunu inhibe ettiği açıkça gözlenmektedir. Pirol derişiminin arttırılması ile yapılan deneylerde, pikolinik asit çözelti ortamında bulunduğu için ilk pirol eklenmesinde inhibasyon tamamlanır ve eklenen pirol artık polimer oluşumuna katkıda bulunamaz. Pikolinik asit derişiminin arttırılması ile yapılan deneylerde ise pirol miktarı çözelti ortamında daha fazla olduğu için pikolinik asit eklendikçe inhibasyon gerçekleşir ve diğerine nazaran biraz daha fazla polimer oluşmaktadır. Ayrıca tüm gerilim aralıkları incelendiği zaman daha yüksek pozitif potansiyellere gidildikçe elde edilen polipirol miktarında belirgin bir değişim gözlenmemektedir.

7.1.3. Pirolün Quinaldik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu

0.1 M TBABF₄ destek elektroliti ve %1 su içeren asetonitril çözeltilerinde 0.1 M pirol varlığında artan quinaldik asit derişimlerinde ve 0.1 M quinaldik asit varlığında artan pirol derişimlerinde elektrokimyasal polimerizasyon yapılmıştır. Aynı deneyler 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında da yapılmış, Cu(I) iyonunun etkisi incelenmiştir.

Şekil 7.15'da 0.1M TBABF₄ ve %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde quinaldik asit ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde quinaldik asit çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışlar incelenmiş ve diğer asitlere de uygun olarak 20 mM quinaldik asit ile elde edilen sonuçlar, asit içermeyen çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. -1.0 V civarında quinaldik asite ait indirgenme piki, -1.6 V civarında ise suyun indirgenmesi ile hidrojen çıkışını gözlenmektedir. Cu(I) iyonu eklenmesi ile kompleks oluşumundan dolayı quinaldik asitin indirgenmesi -1.3 V'a kaymakta ve genişlemektedir. Cu sıyırma piki ise quinaldik asit varlığında daha pozitif gerilimlere kaymaktadır. Bu asitin elektrokimyasal davranışı pikolinik asite oldukça fazla benzemektedir.

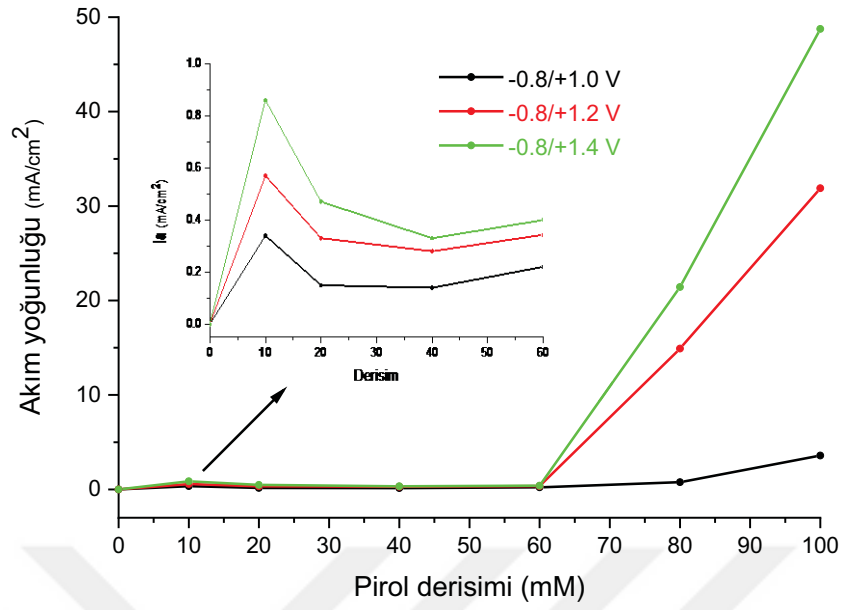
Yapılan çalışmalarda quinaldik asit derişimi arttıkça yükseltgenme ve indirgenme pik şiddetlerinin de arttığı gözlemlenmiştir.



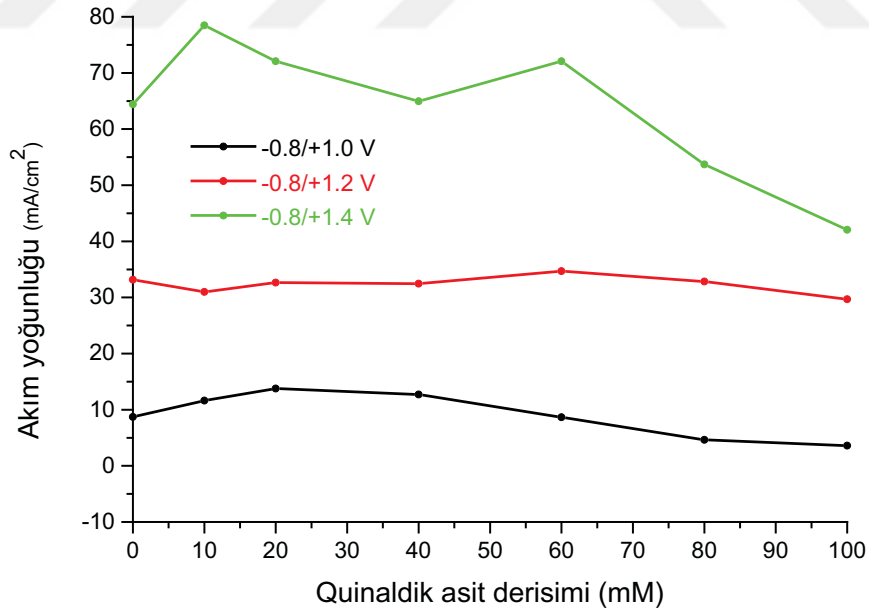
Şekil 7.15. 0.1 M TBABF₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM quinaldik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 7.16'de Pirol/QA çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, pirol derişiminin 60 mM'a kadar polipirol film oluşumuna etkisi olmadığı, derişim arttıkça akım yoğunluklarının arttığı; akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde ise pozitif potansiyel değerleri arttıkça polipirol miktarının da arttığı gözlenmektedir.

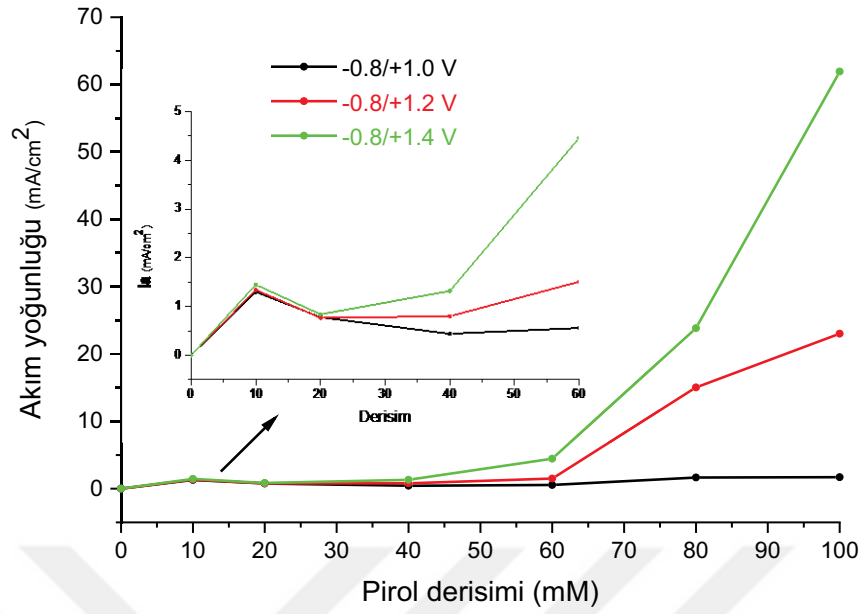
Şekil 7.17'de Pirol/QA çözeltisi içinde artan derişimde quinaldik asit eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında 20 mM quinaldik asit eklenmesinden sonra polipirol miktarının azalma gösterdiği ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise 10 mM ve 60 mM quinaldik asit eklenmesi durumları hariç olmak üzere akım yoğunluk değerlerinin azaldığı gözlenmektedir.



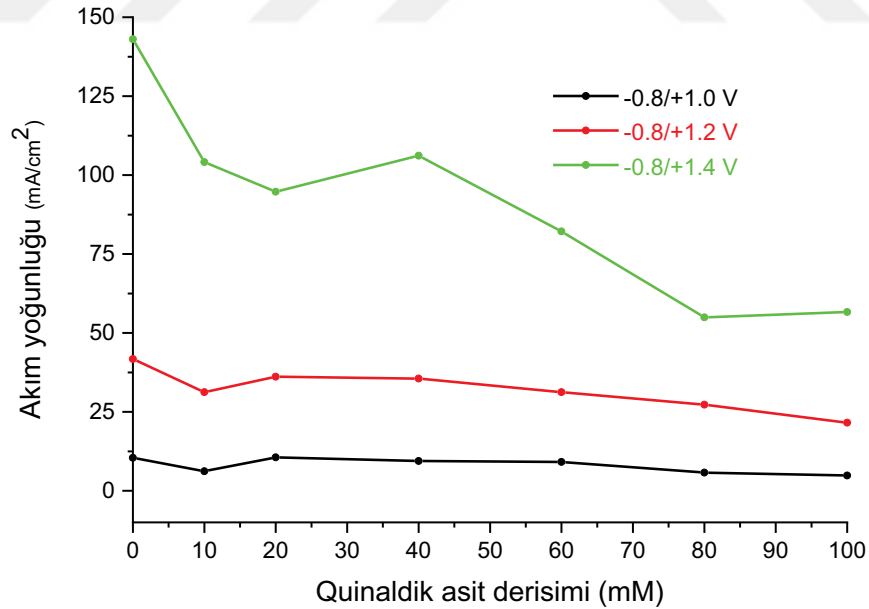
Şekil 7.16. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M quinaldik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



Şekil 7.17. Artan derişimde quinaldik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



Şekil 7.18. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M quinaldik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



Şekil 7.19. Artan derişimde quinaldik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

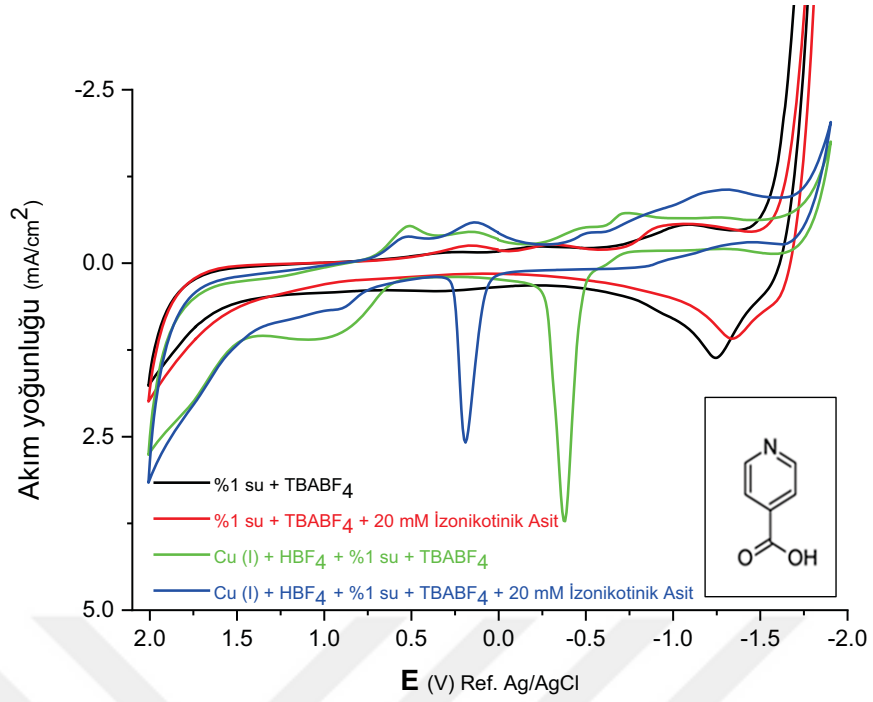
Şekil 7.18'de Pirol/Cu/QA çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm potansiyel aralıklarında pirol ilavesi ile önce küçük bir azalma olsa da 40 mM'dan sonra oluşan polipirol miktarının belirgin şekilde arttığı akım yoğunluk değerlerindeki artıştan anlaşılmaktadır.

Şekil 7.19'de Pirol/Cu/QA çözeltisi içinde artan derişimde quinaldik asit eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm potansiyel aralıklarda quinaldik asit derişimi artırıldıkça akım yoğunluk değerlerinin azalma eğiliminde olduğu gözlenmektedir. Sadece -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında 20 mM, 0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise 40 mM quinaldik asit eklenmesi ile polipirol film oluşumunun arttığını, 40 mM'dan sonraki derişimlerde ise inhibasyona neden olduğunu söyleyebiliriz.

Pirol/QA ve Pirol/Cu/QA çözeltilerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında inhibasyon olduğu gözlenmektedir. Pirol derişiminin artması sırasında, quinaldik asitin ilk ilavesinde inhibasyon tamamladığı dolayısıyla eklenen pirolün artık polimer oluşumuna katkıda bulunamadığı için inhibasyon daha fazladır. Ayrıca tüm gerilim aralıkları incelendiği zaman her ne kadar inhibasyon olsa da daha yüksek potansiyellere gittikçe elde edilen polimer miktarında artış gözlenmektedir.

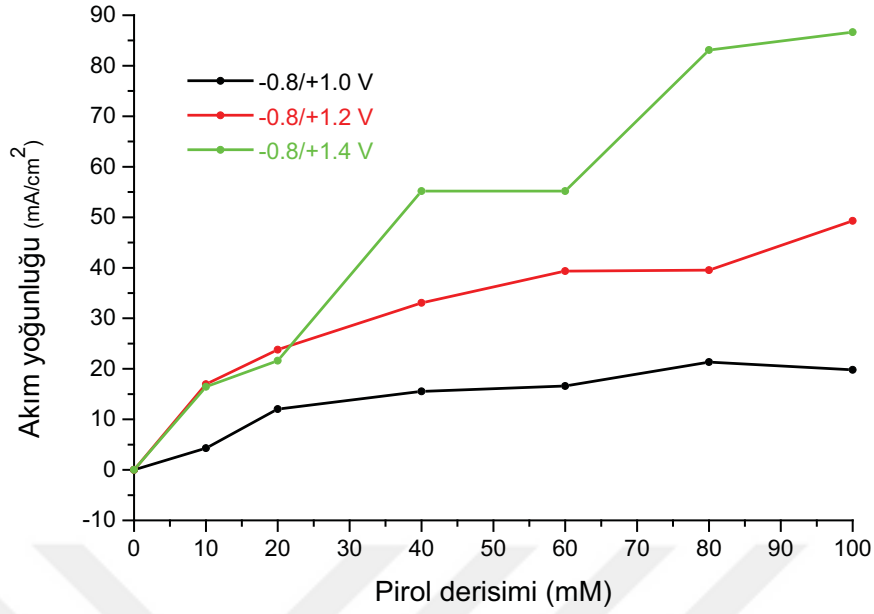
7.1.4. Pirolün İzonikotinic Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu

0.1 M TBABF₄ destek elektroliti ve %1 su içeren asetonitril çözeltilerinde 0.1 M pirol varlığında artan izonikotinic asit derişimlerinde ve 0.1 M izonikotinic asit varlığında artan pirol derişimlerinde elektrokimyasal polimerizasyon yapılmıştır. Aynı deneyler 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında da yapılmış, Cu(I) iyonunun etkisi incelenmiştir.



Şekil 7.20. 0.1 M TBABF₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM izonikotininik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

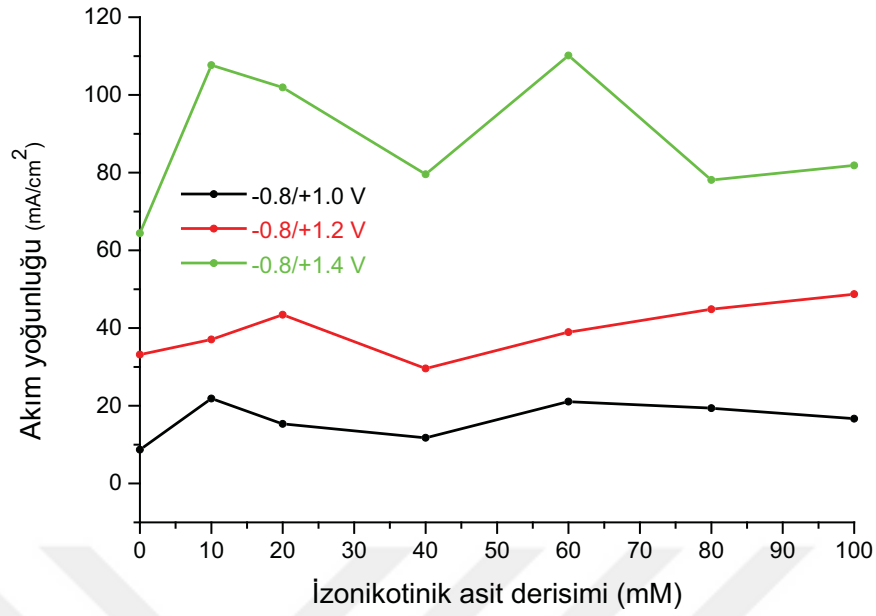
Şekil 7.20’de 0.1 M TBABF₄ ve %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde izonikotininik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde izonikotininik asit çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışlar incelenmiş ve diğer asitlere de uygun olarak 20 mM izonikotininik asit ile elde edilen sonuçlar, asit içermeyen çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. İzonikotininik asit varlığının belirgin bir değişikliğe sebep olmadığı, Cu(I) iyonu eklenmesi ile +0.2 V ve -1.4 V civarında izonikotininik asite ait indirgenme piki, geri döngüde ise Cu sıyrılmasına ait pikin daha pozitif değerlere kaydığı gözlenmektedir. Yapılan çalışmalarda izonikotininik asit derişiminin artırılmasının belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.



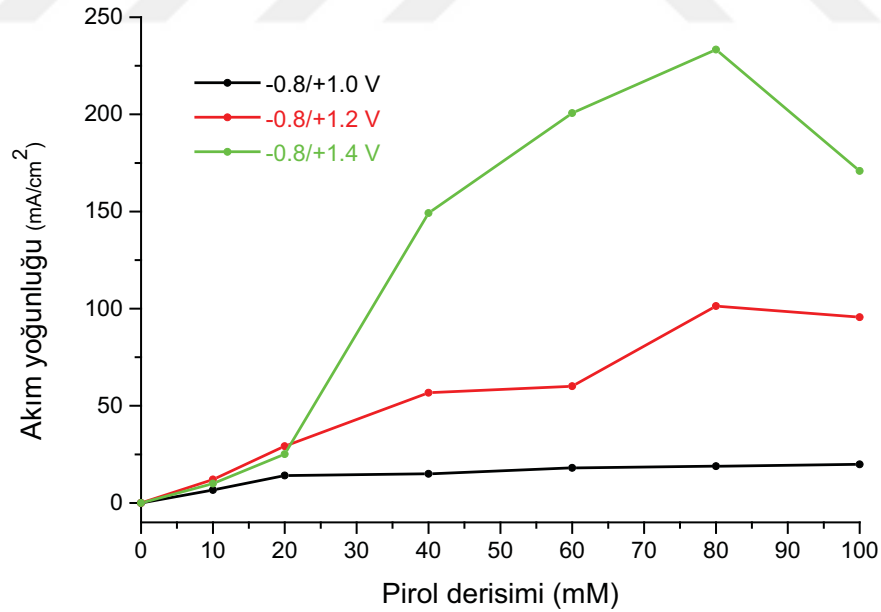
Şekil 7.21. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M izonikotinic asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.21’de Pirol/INA çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, - 0.8 / +1.0 V gerilim aralığında pirol derişimi arttıkça biriktirilen polipirol miktarının arttığı, 80 mM’den sonra düşüş gösterdiği, -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında ise pirol derişimi arttıkça akım yoğunluk değerlerinin arttığı gözlenmektedir. -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında 10 - 20 mM, 40 - 60 mM ve 80 – 100 mM pirol derişimlerinde ikili gruplar arasında belirgin bir artış yokken pirol derişimi arttıkça akım yoğunluk değerlerinin arttığı gözlenmektedir.

Şekil 7.22’de Pirol/INA çözeltisi içinde artan derişimde izonikotinic asit eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, izonikotinic asit derişimi artışının elektropolimerizasyona düzenli bir etkisinin olmadığı ve tüm gerilim aralıklarında 40 mM izonikotinic asit eklenmesinde akım yoğunluk değerlerinde azalma gözlenmektedir.

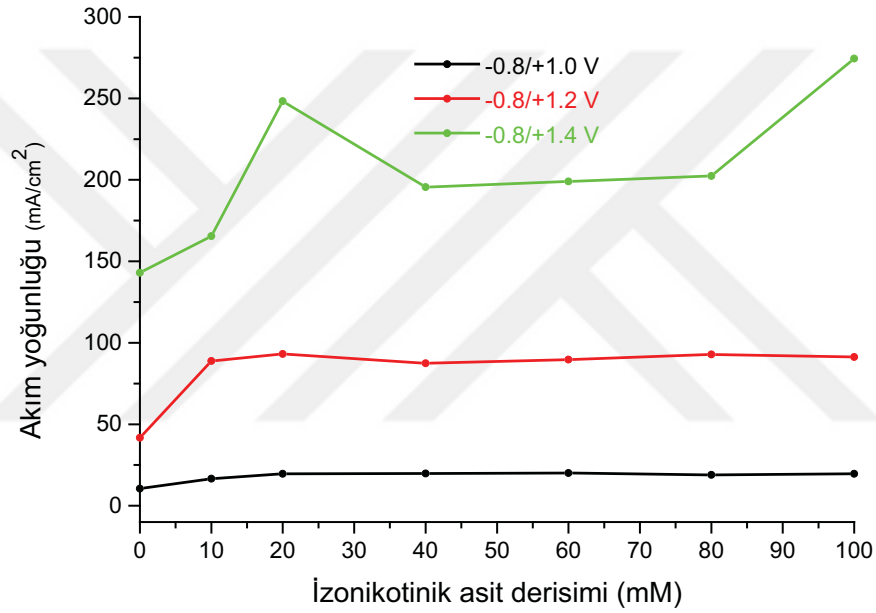


Şekil 7.22. Artan derişimde izonikotinic asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



Şekil 7.23. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M izonikotinic asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.23'de Pirol/Cu/INA çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm potansiyel aralıklarda, pirol derişimi arttıkça elde edilen polipirol miktarının arttığı akım yoğunluk değerlerinden anlaşılmaktadır. -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında her ne kadar pirol derişimi arttıkça akımlar artsa da 40 – 60 mM ve 80 – 100 mM pirol derişimlerinde ikili gruplar arasında belirgin bir değişim gözlenmemiştir. -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise 40 mM pirol eklenmesi ve sonrasında polimerleşmede bir artış görölmüş olsa da 100 mM'da akım yoğunluk değerinin tekrar düştüğü gözlenmektedir.



Şekil 7.24. Artan derişimde izonikotinik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

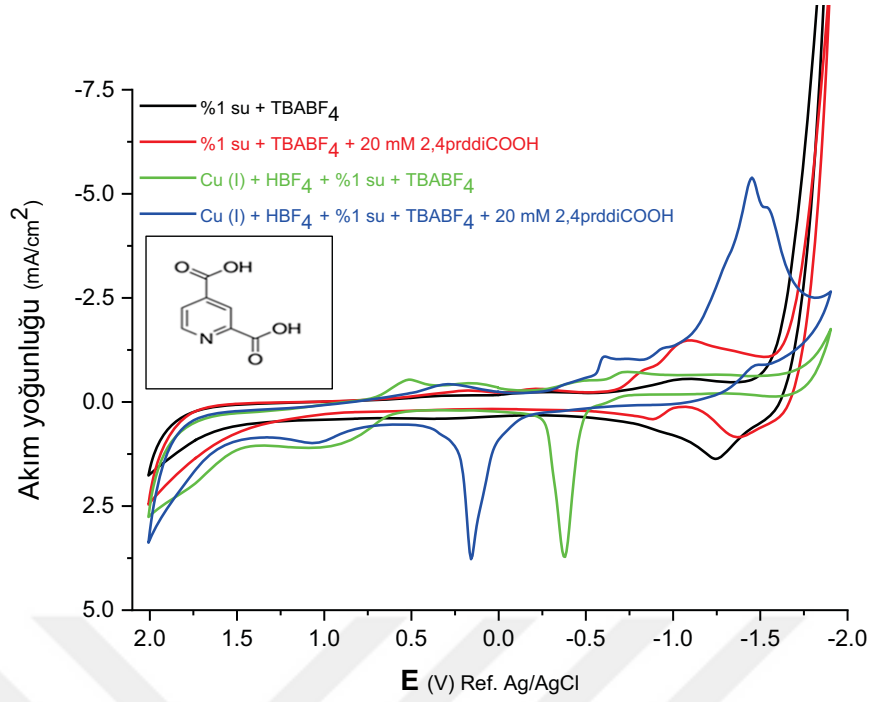
Şekil 7.24'de Pirol/Cu/INA çözeltisi içinde artan derişimde nikotinik asit eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında izonikotinik asit derişiminin artışı sonucu akım yoğunluk değerlerinde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise 40, 60 ve 80 mM'da belirgin bir değişim gözlenmezken 20 ve 100 mM izonikotinik asit ile biriktirilen polipirol miktarında artış gözlenmiştir.

Pirol/INA ve Pirol/Cu/INA çözeltilerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında izonikotinic asitin genel olarak polimer oluşumunu artırıcı etkisinin olduğu görülmekte özellikle Cu(I) iyonu eklenmesi ile bu durumun daha fazla olduğu akım yoğunluğu değerlerinden anlaşılmaktadır. Daha pozitif potansiyellerde Cu(I) iyonunun artırıcı etkisi daha net görülmektedir. İzonikotinic asit derişimi ve ya pirol derişimi artışı arasında Pirol/INA çözeltisinde belirgin bir fark yokken Pirol/Cu/INA çözeltisinde elde edilen sonuçlarda INA derişimi artışının polipirol oluşumunu artırıcı etkisinin daha fazla olduğu gözlenmektedir.

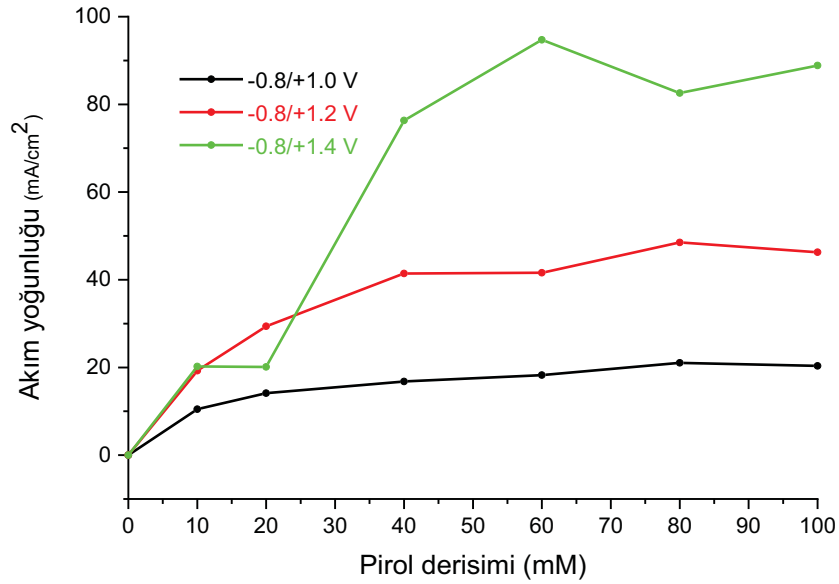
7.1.5. Pirolün 2,4 Piridindikarboksilik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu

0.1 M TBABF₄ destek elektroliti ve %1 su içeren asetonitril çözeltilerinde 0.1 M pirol varlığında artan 2,4 piridindikarboksilik asit derişimlerinde ve 0.1 M 2,4 piridindikarboksilik asit varlığında artan pirol derişimlerinde elektrokimyasal polimerizasyon yapılmıştır. Aynı deneyler 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında da yapılmış, Cu(I) iyonunun etkisi incelenmiştir.

Şekil 7.25'da 0.1M TBABF₄ ve %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde 2,4prddiCOOH ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde 2,4prddiCOOH çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışlar incelenmiş ve diğer asitlere de uygun olarak 20 mM 2,4prddiCOOH ile elde edilen sonuçlar, asit içermeyen çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. -1.0 V civarında 2,4prddiCOOH'ie ait geniş indirgenme piki, -1.6 V civarında ise eklenen suyun indirgenmesi nedeniyle hidrojen çıkışını gözlenmektedir. Cu(I) iyonu eklenmesi ile indirgenme piki -1.5 V'a kaymakta ve +0.2 V civarında ise Cu sıyrılmasına ait pik gözlenmektedir. Yapılan çalışmalarda 2,4prddiCOOH derişiminin artırılmasının düzenli bir etkisi gözlenmemiştir.

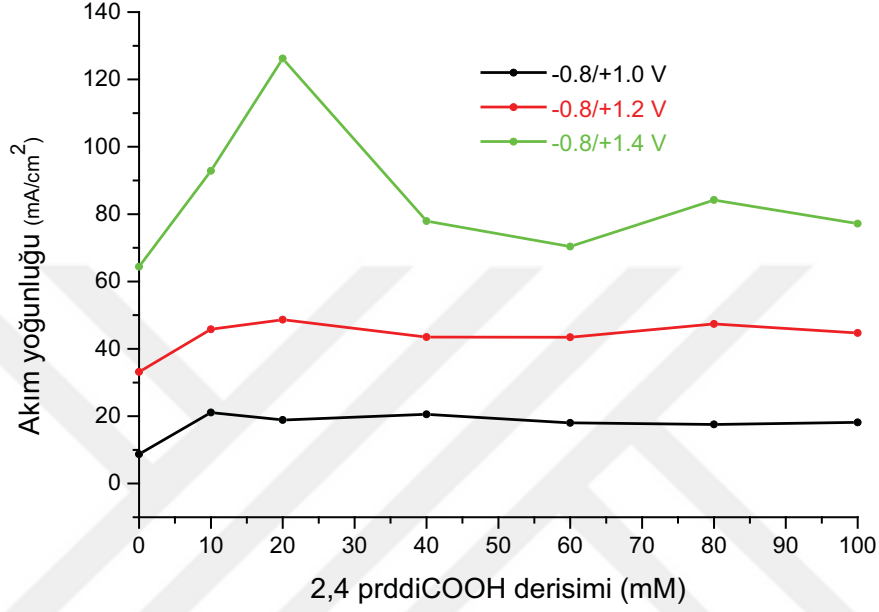


Şekil 7.25. 0.1M TBABF₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM 2,4 piridindikarboksilik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



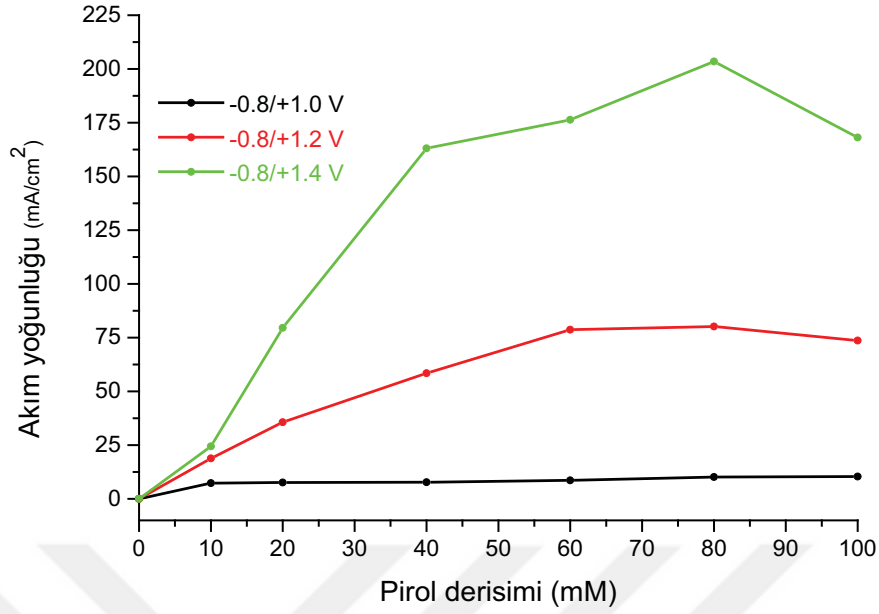
Şekil 7.26. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M 2,4 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.26'da Piro/2,4prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında pirol derişimi arttıkça biriktirilen polipirol miktarının arttığı gözlenmekle birlikte -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmde 40 mM'da bir artış gözlenmektedir.

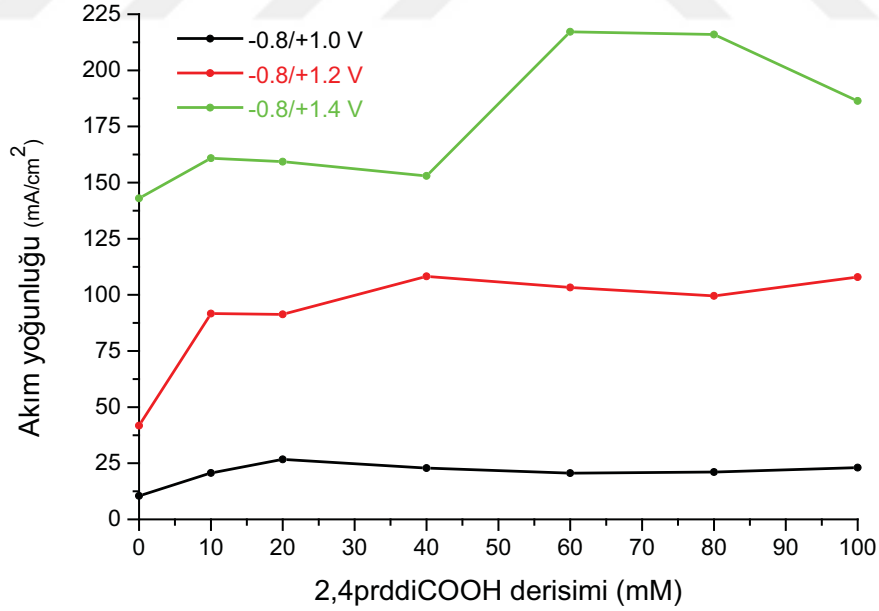


Şekil 7.27. Artan derişimde 2,4 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.27'de Piro/2,4prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde 2,4prddiCOOH eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında polipirol oluşumunu arttırma üzerine kayda değer bir etkisinin olmadığı sadece -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında 20 mM 2,4prddiCOOH eklenmesi ile elde edilen polipirol miktarında bir artış olduğu akım yoğunluk değerlerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 7.28. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M 2,4 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



Şekil 7.29. Artan derişimde 2,4 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

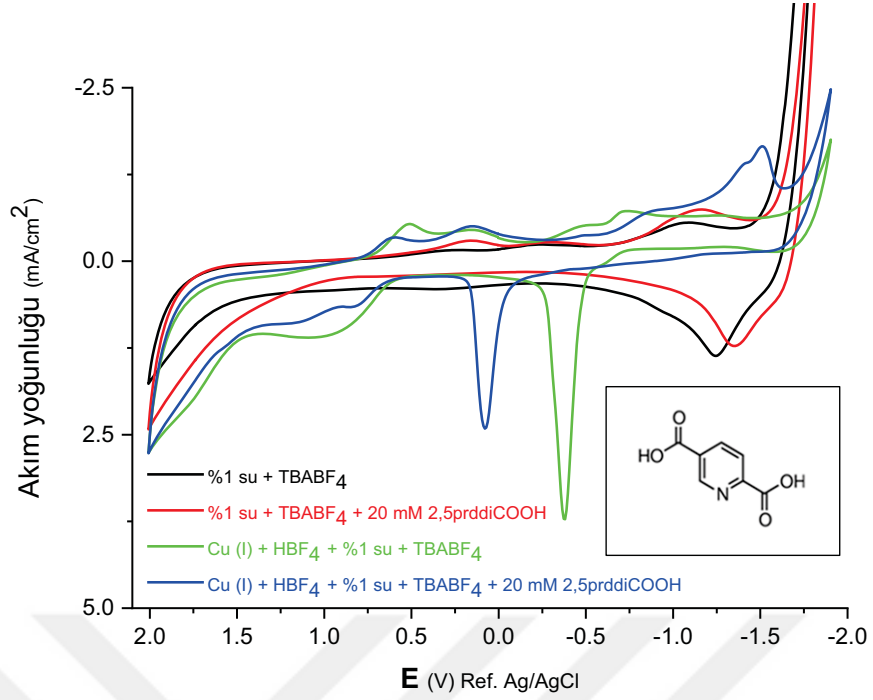
Şekil 7.28'de Piyol/Cu/2,4prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm potansiyel aralıklarda, pirol derişimi arttıkça elde edilen polipirol miktarının arttığı, -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında 100 mM pirol eklendiği zaman akım yoğunluk değerlerinde düşüş olduğu gözlenmektedir.

Şekil 7.29'da Piyol/Cu/2,4prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde 2,4prddiCOOH eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında derişim artışının polipirol film oluşumuna düzenli bir etkisinin olmadığı gözlenmektedir.

Ppy/2,4prddiCOOH ve Ppy/Cu/2,4prddiCOOH çözeltilerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde; 2,4 prddiCOOH'in polimer oluşumunu artırıcı etkisinin olduğu gözlenmektedir. Cu(I) iyonu eklenmesi ile -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında 2,4prddiCOOH derişiminin artırılması ile yapılan çalışmalarda daha fazla polipirol oluştuğu gözlenmektedir. Cu(I) iyonu ile 2,4prddiCOOH arasındaki kompleks sonucu polipirol oluşumu arttığı daha yüksek akım yoğunluk değerlerine sahip olmasından anlaşılmaktadır. -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında yapılan çalışmalar incelendiğinde ise pirol derişiminin veya 2,4prddiCOOH derişiminin artırılması ile yapılan çalışmalar arasında belirgin bir fark gözlenmemektedir.

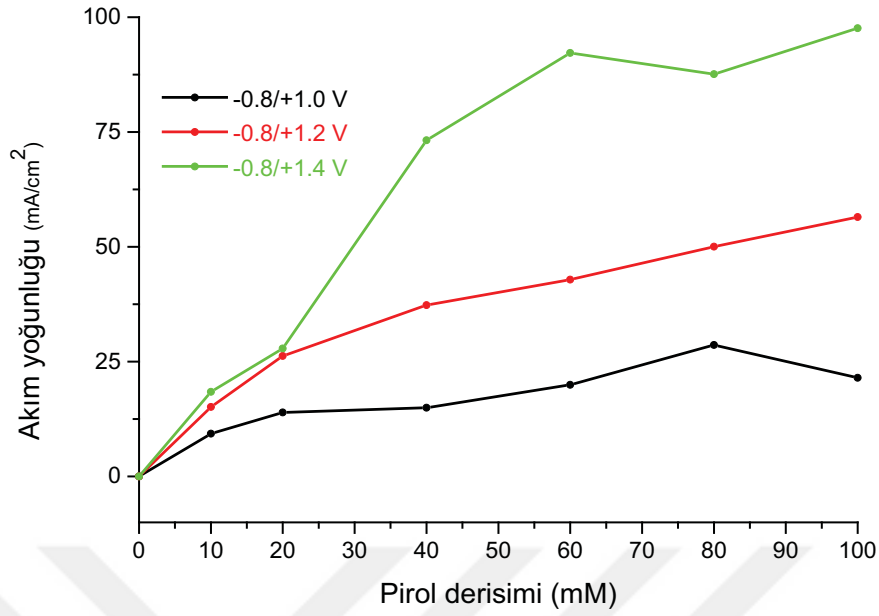
7.1.6. Piyolün 2,5 Piridindikarboksilik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu

0.1 M TBABF₄ destek elektroliti ve %1 su içeren asetonitril çözeltilerinde 0.1 M pirol varlığında artan 2,5 piridindikarboksilik asit derişimlerinde ve 0.1 M 2,5 piridindikarboksilik asit varlığında artan pirol derişimlerinde elektrokimyasal polimerizasyon yapılmıştır. Aynı deneyler 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında da yapılmış, Cu(I) iyonunun etkisi incelenmiştir.

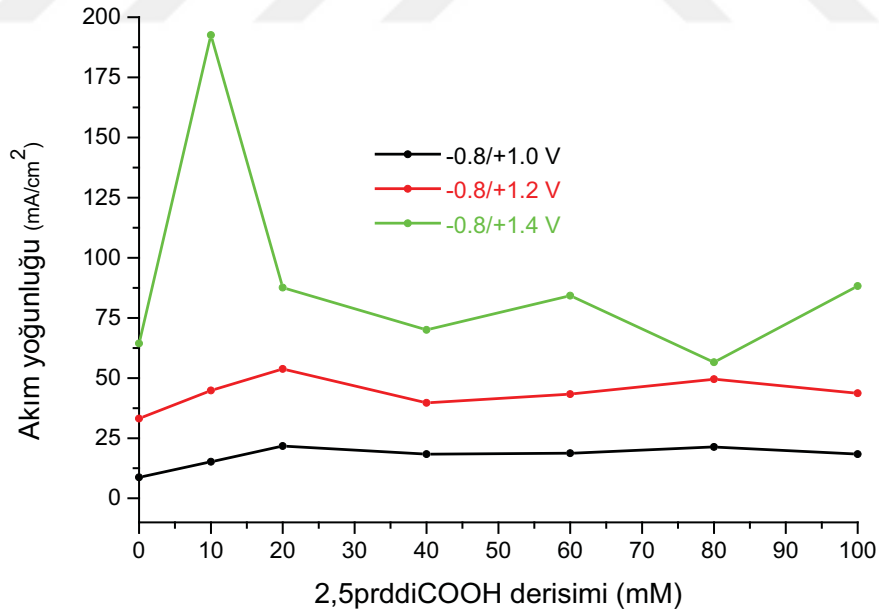


Şekil 7.30. 0.1 M TBABF₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM 2,5 piridindikarboksilik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 7.30'da 0.1 M TBABF₄ ve %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde 2,5prddiCOOH ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde 2,5prddiCOOH çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışlar incelenmiş ve diğer asitlere de uygun olarak 20 mM 2,5prddiCOOH ile elde edilen sonuçlar, asit içermeyen çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. 2,5prddiCOOH'a ait indirgenme piki -1.1 V civarında, eklenen suyun indirgenmesi nedeniyle hidrojen çıkışını ise -1.6 V civarında ise gözlenmektedir. Cu(I) iyonu eklenmesi ile kompleks oluşumundan dolayı indirgenme piki -1.5 V civarında gözlenmiştir. Geri döngüde ise metalik Cu sıyrılması daha pozitif gerilimlere (+0.2 V) kaymaktadır. Yapılan çalışmalarda 2,5prddiCOOH derişiminin artırılmasının küçük fakat düzenli bir etkisi olduğu gözlenmiştir.



Şekil 7.31. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M 2,5 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



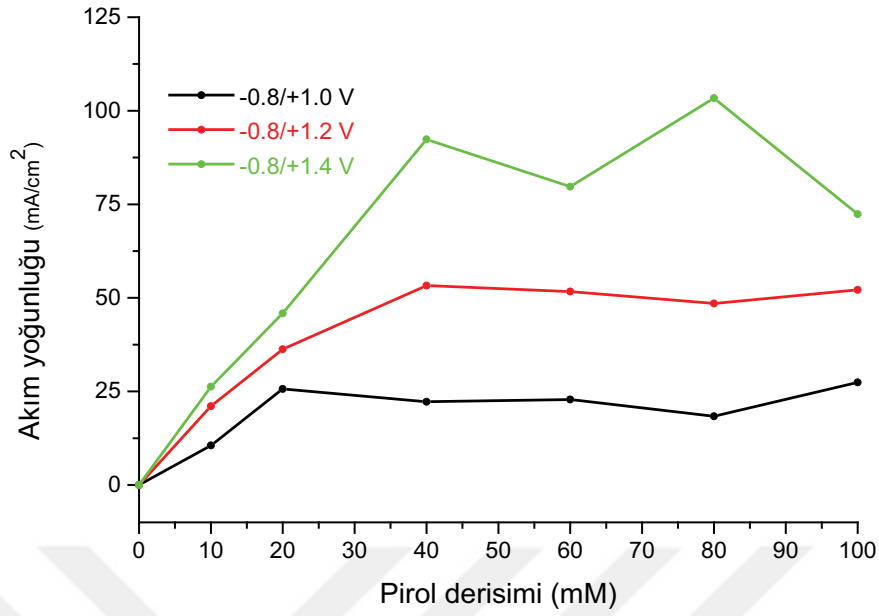
Şekil 7.32. Artan derişimde 2,5 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.31'de Pirol/2,5prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında pirol derişimi arttıkça oluşan polipirol miktarının arttığı gözlenmekle birlikte -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında 100 mM ile akım yoğunluk değeri azalma ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise 40 mM'da artış gözlenmektedir.

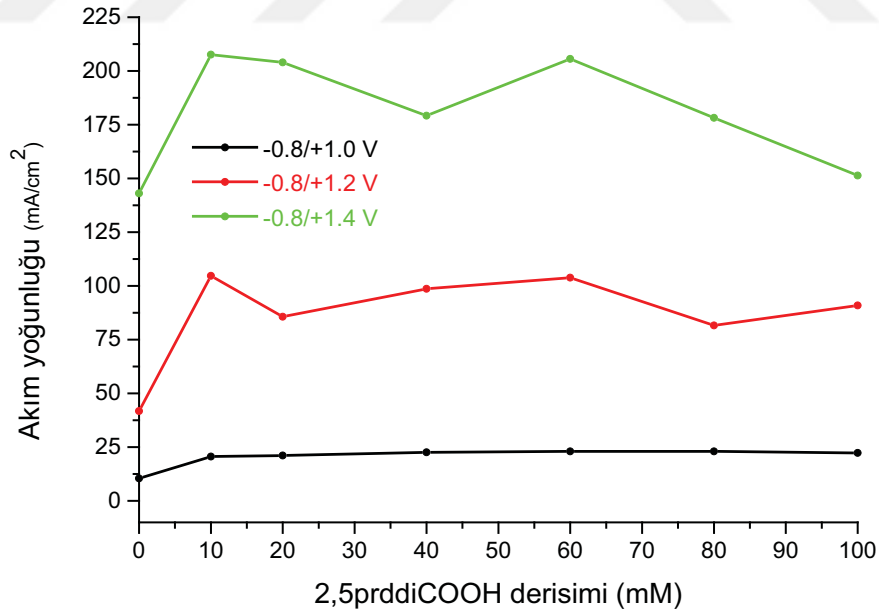
Şekil 7.32'de Pirol/2,5prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde 2,5prddiCOOH eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, derişim artışı ile -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında benzer özellikler gözlenirse de; -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında 10 mM'da oldukça yüksek bir akım yoğunluk değerine ulaştıktan sonra düşüş gözlenmiş ve diğer derişim aralıklarından farklı olarak 80 mM'da en düşük akım yoğunluk değeri gözlenmiştir.

Şekil 7.33'de Pirol/Cu/2,5prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında akım yoğunluk değerleri pirol derişimi artışı ile orantılı bir değişim göstermemiştir. -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında 40 mM'a kadar elde edilen polipirol miktarında düzenli bir artış gözlenmiş olup daha yüksek derişimlerde görülen değişimler derişim artışı ile orantılı olmamıştır.

Şekil 7.34'de Pirol/Cu/2,5prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde 2,5prddiCOOH eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm gerilim aralığında derişim artışının biriktirilen polipirol miktarı ile orantılı bir şekilde artış veya azalış olmamıştır.



Şekil 7.33. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M 2,5 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



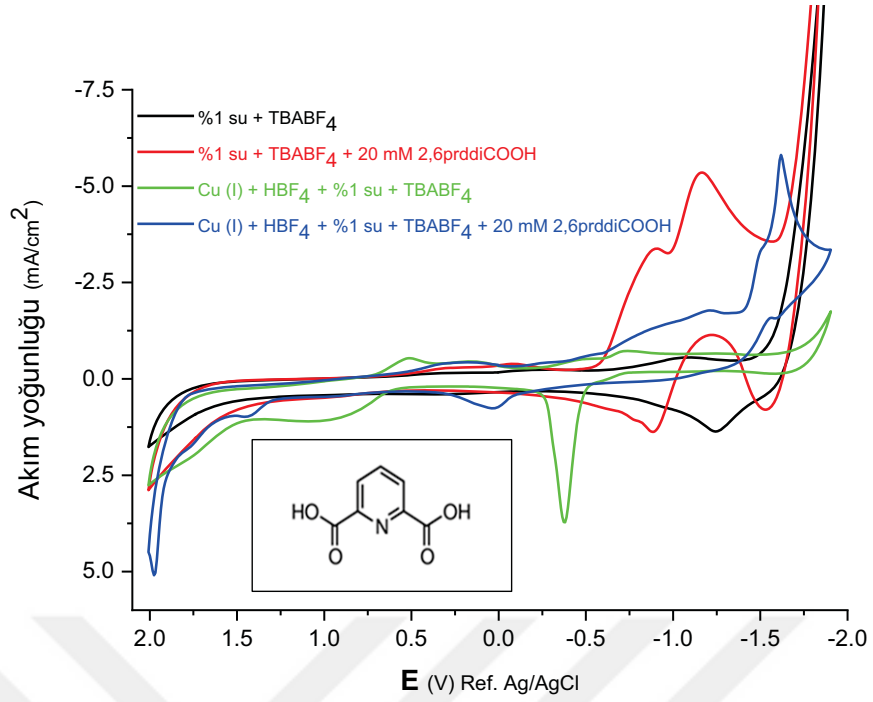
Şekil 7.34. Artan derişimde 2,5 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Ppy/2,5prddiCOOH ve Ppy/Cu/2,5prddiCOOH çözeltilerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde; tüm gerilim aralıklarında 2,5prddiCOOH ilavesinin arttırıcı etkisinin olduğu gözlenmektedir. Ppy/2,5prddiCOOH çözeltisinde pirol derişiminin arttırılması ile, Ppy/Cu/2,5prddiCOOH çözeltisinde ise 2,5prddiCOOH derişiminin arttırılması ile yapılan çalışmalarda oluşan polipirol miktarlarının daha fazla arttığı gözlenmektedir.

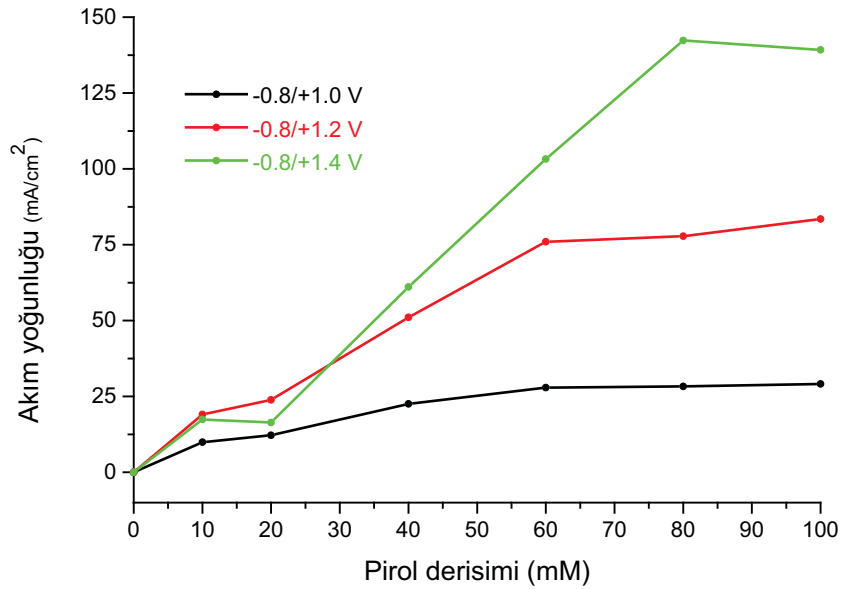
7.1.7. Pirolün 2,6 Piridindikarboksilik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu

0.1 M TBABF₄ destek elektroliti ve %1 su içeren asetonitril çözeltilerinde 0.1 M pirol varlığında artan 2,6 piridindikarboksilik asit derişimlerinde ve 0.1 M 2,6 piridindikarboksilik asit varlığında artan pirol derişimlerinde elektrokimyasal polimerizasyon yapılmıştır. Aynı deneyler 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında da yapılmış, Cu(I) iyonunun etkisi incelenmiştir.

Şekil 7.35'de 0.1M TBABF₄ ve %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde 2,6prddiCOOH ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu çözeltisi ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde 2,6prddiCOOH çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışlar incelenmiş ve diğer asitlere de uygun olarak 20 mM 2,6prddiCOOH ile elde edilen sonuçlar, asit içermeyen çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. -0.8 V ile -1.3 V aralığında 2,6prddiCOOH'e ait geniş indirgenme pikleri, -1.6 V civarında ise eklenen suyun indirgenmesi nedeniyle hidrojen çıkışını gözlenmektedir. Cu(I) iyonu ilavesi ile kompleks oluşumu nedeniyle indirgenme piki -1.5 V civarına, Cu sıyrılmasına ait pik ise 0 V civarına kaymıştır. Yapılan çalışmalarda 2,6prddiCOOH derişiminin arttırılmasının belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.

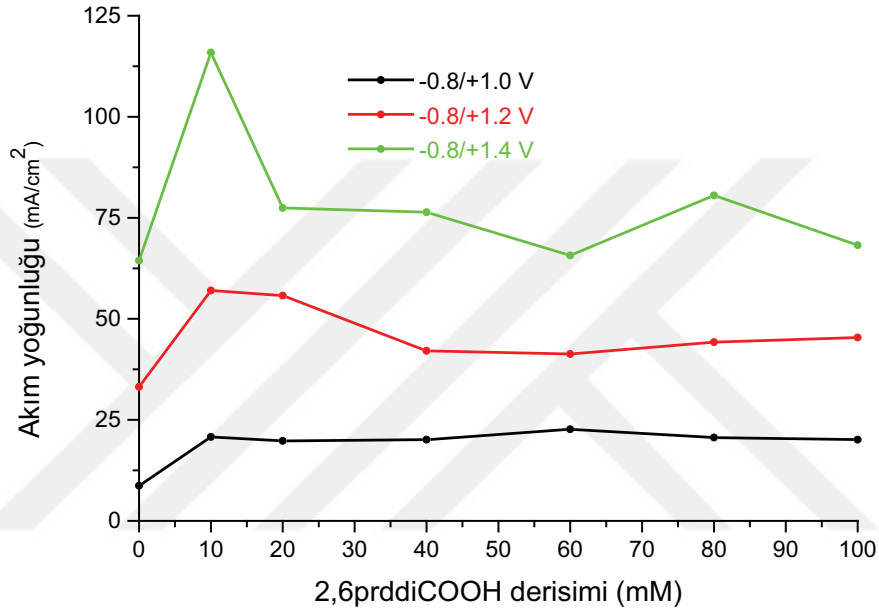


Şekil 7.35. 0.1M TBABF₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM 2,6 piridindikarboksilik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



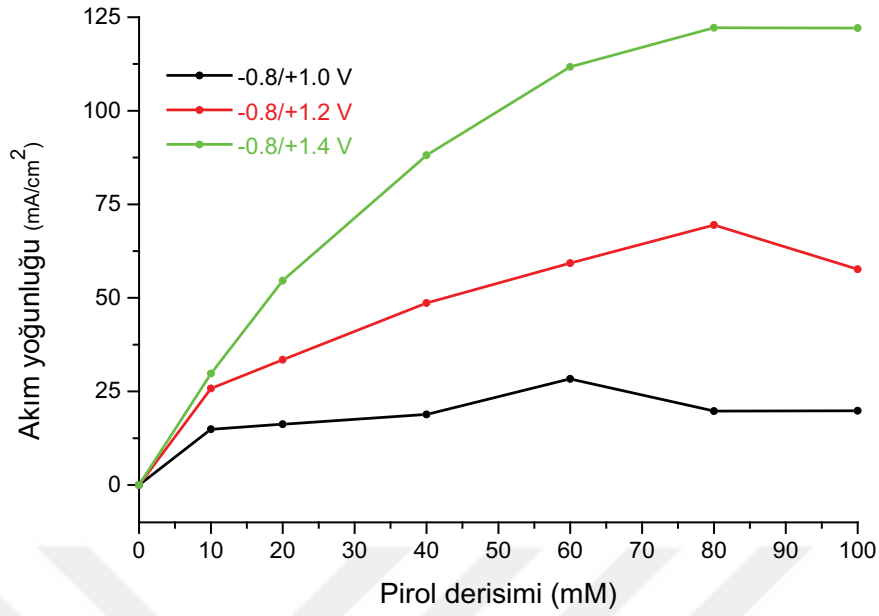
Şekil 7.36. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M 2,6 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.36'da Piro/2,6prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında 10 mM ve 20 mM'da belirgin bir değişim yokken derişim arttıkça akım yoğunluk değerinin arttığı -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında 60 mM pirol, -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise 80 mM pirol eklenmesinden sonra akım yoğunluk değerinde kayda değer bir değişim gözlenmemektedir.

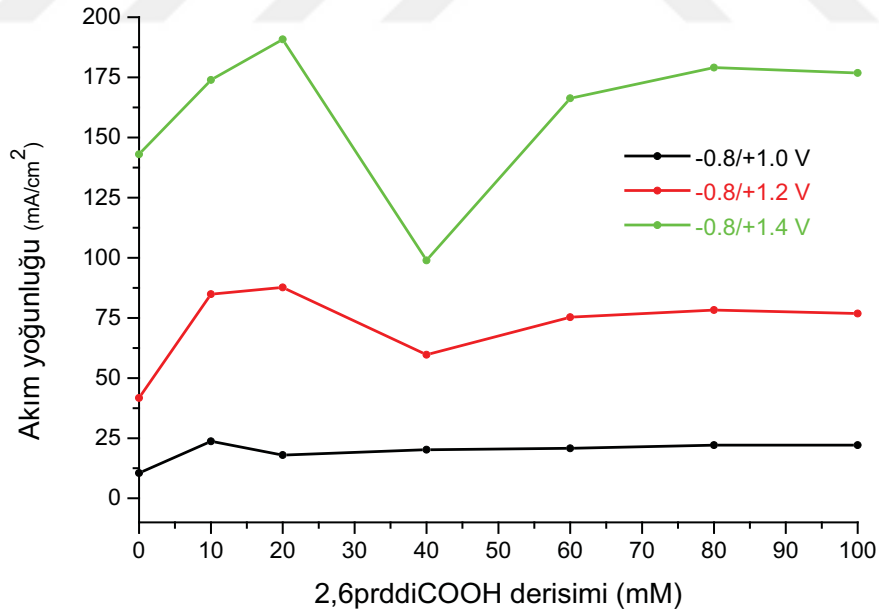


Şekil 7.37. Artan derişimde 2,6 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.37'de Piro/2,6prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde 2,6prddiCOOH eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında ise 10 mM 2,6prddiCOOH ile katkılama gözlendikten sonra sonra akım değerlerinde düşme gözlenmiş ve sonrasında artan derişimle orantılı bir değişim gözlenmemiştir. -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında 10 mM'da görülen artış oldukça belirgindir.



Şekil 7.38. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M 2,6 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



Şekil 7.39. Artan derişimde 2,6 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

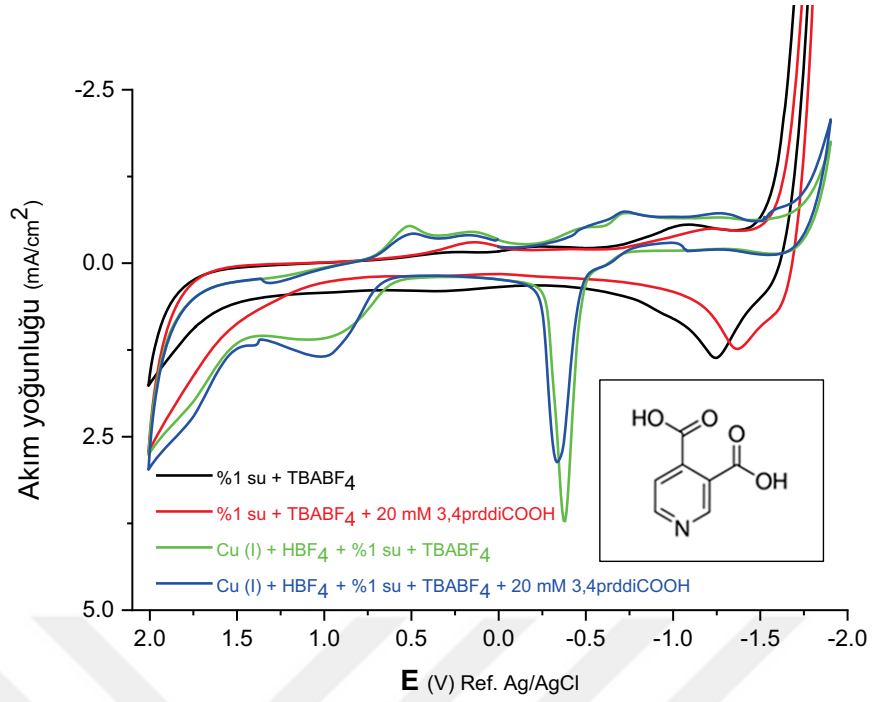
Şekil 7.38'de Piyol/Cu/2,6prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde piyol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında piyol derişimi arttıkça biriktirilen polipiyol miktarının arttığı; 60 mM'dan sonra akım yoğunluk değerlerin düştüğü gözlenmektedir. -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında ise piyol derişiminin artışı ile birlikte akım yoğunluk değerleri artarken 80 mM'dan sonra düşüş gözlenmiştir.

Şekil 7.39'da Piyol/Cu/2,6prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde 2,6prddiCOOH eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında 20 mM'da, 0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında ise 40 mM'da akım yoğunluk değerlerinde düşüş olsa da diğer derişimlerde az da olsa akım yoğunluk değerlerinde artış gözlenmektedir.

Ppy/2,6prddiCOOH ve Ppy/Cu/2,6prddiCOOH çözeltilerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde; tüm gerilim aralıklarında 2,6prddiCOOH ilavesinin arttırıcı etkisinin olduğu gözlenmektedir. Ppy/2,6prddiCOOH çözeltisinde yapılan çalışmalarda piyol derişiminin arttırılması ile daha fazla polipiyol filmi oluşurken, Ppy/Cu/2,6prddiCOOH çözeltisinde yapılan çalışmalarda 2,6prddiCOOH derişiminin arttırılması ile daha fazla polipiyol filmi oluşmaktadır.

7.1.8. Piyolün 3,4 Piyridindikarboksilik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu

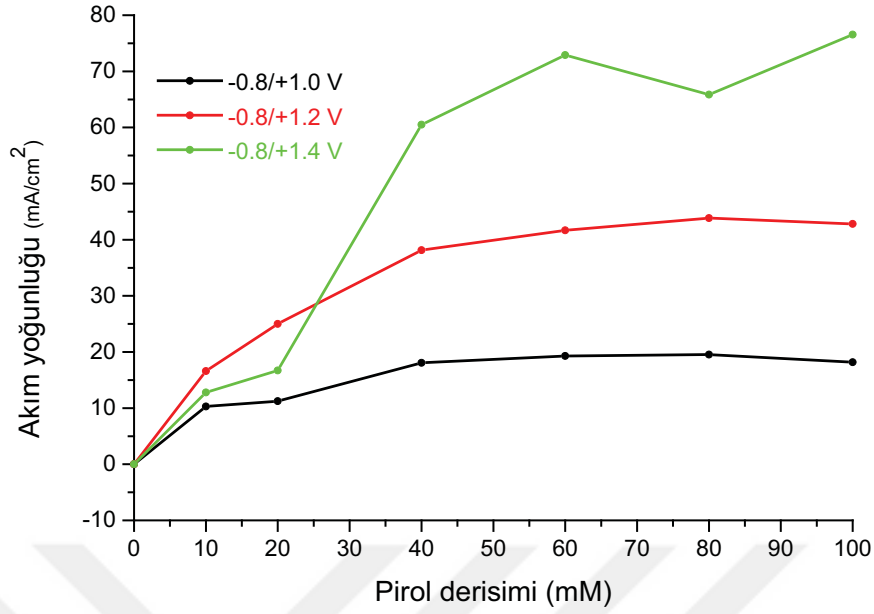
0.1 M TBABF₄ destek elektroliti ve %1 su içeren asetonitril çözeltilerinde 0.1 M piyol varlığında artan 3,4 piyridindikarboksilik asit derişimlerinde ve 0.1 M 3,4 piyridindikarboksilik asit varlığında artan piyol derişimlerinde elektrokimyasal polimerizasyon yapılmıştır. Aynı deneyler 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında da yapılmış, Cu(I) iyonunun etkisi incelenmiştir.



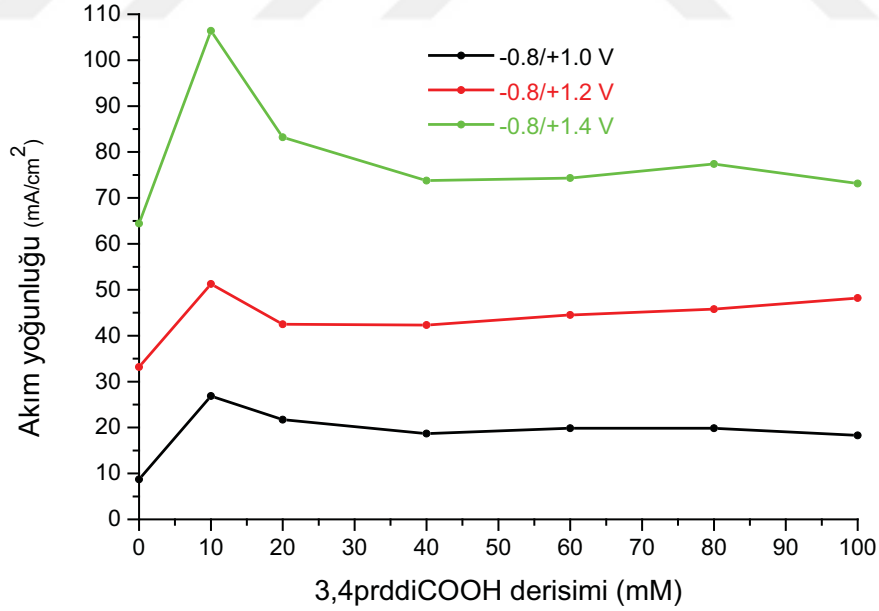
Şekil 7.40. 0.1M TBABF₄ ile %1 su ve bu çözeltiye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM 3,4 piridindikarboksilik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 7.40'da 0.1M TBABF₄ ve %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde 3,4prddiCOOH ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde 3,4prddiCOOH çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışlar incelenmiş ve diğer asitlere de uygun olarak 20 mM 3,4prddiCOOH ile elde edilen sonuçlar, asit içermeyen çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmalarda 3,4prddiCOOH eklenmesinin her iki çözeltide de kayda değer bir etkisi gözlenmemektedir.

Şekil 7.41'de Pirol/3,4prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, 0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında 40 mM pirol ile elde edilen polipirol miktarında diğer derişimlere göre hızlı bir artış olduğu, -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında 80 mM'da akım yoğunluk değerinde düşüş olsa da sonra tekrar arttığı gözlenmektedir.

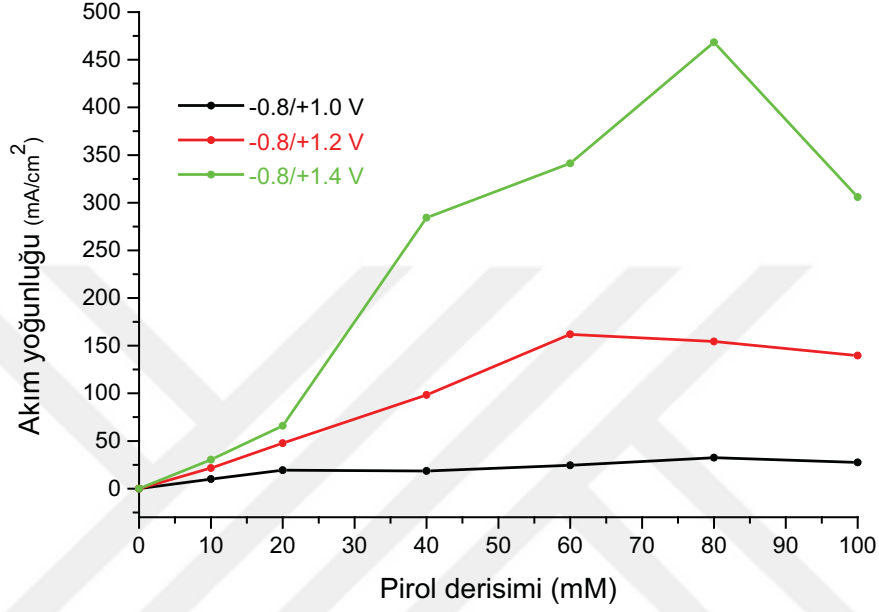


Şekil 7.41. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M 3,4 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



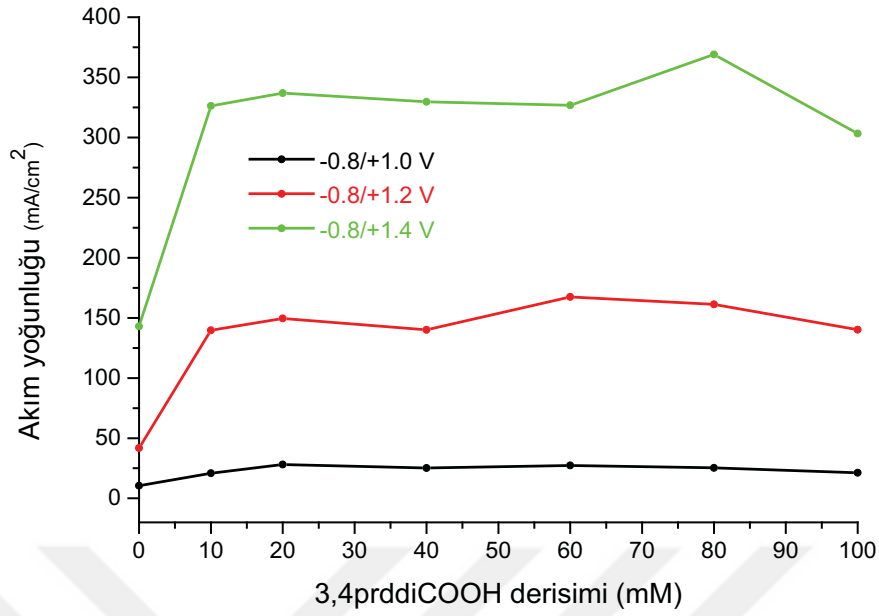
Şekil 7.42. Artan derişimde 3,4 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.42’de Pirol/3,4prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde 3,4prddiCOOH eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında 10 mM 3,4prddiCOOH ile oluşan polipirol miktarının arttığı gözlenmekte 20 mM’da azaldığı ve artan derişimle birlikte önemli bir değişim olmadığı gözlenmektedir.



Şekil 7.43. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M 3,4 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.43’de Pirol/Cu/3,4prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında kayda değer bir değişim olmadığı, -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında pirol derişiminin artışı akım yoğunluk değerinin artmasına sebep olurken 60 mM’dan sonra düşüş göstermeye başlamıştır. -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında pirol derişimi arttıkça akım yoğunluk değeri artmış 40 mM 3,4prddiCOOH ile ani artış ve 100 mM’da düşüş gözlenmiştir.



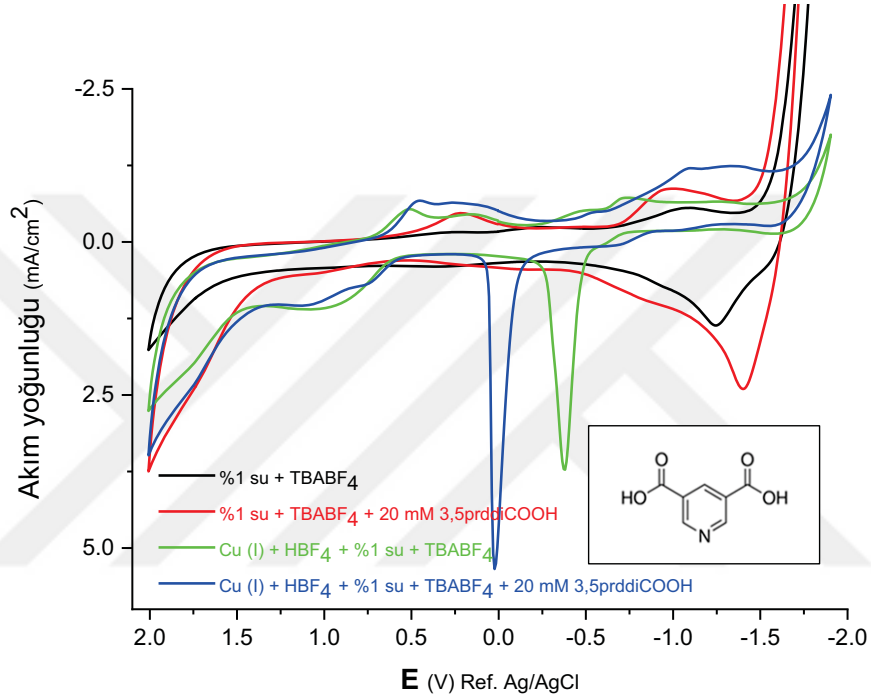
Şekil 7.44. Artan derişimde 3,4 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.44’de Pirol/Cu/3,4prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde 3,4prddiCOOH eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında 10 mM 3,4prddiCOOH ile akım yoğunluk değerinde artma gözlenmiş ve artan derişimle birlikte düzenli ve belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

Ppy/3,4prddiCOOH ve Ppy/Cu/3,4prddiCOOH çözeltilerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde; tüm gerilim aralıklarında 3,4prddiCOOH ilavesinin arttırıcı etkisinin olduğu gözlenmektedir. Yapılan çalışmalarda pirol derişiminin veya 3,4prddiCOOH derişiminin arttırılması arasında belirgin bir fark olmadığı ve Ppy/Cu/3,4prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol miktarının daha fazla olduğu akım yoğunluk değerlerinden anlaşılmaktadır.

7.1.9. Pirolün 3,5 Piridindikarboksilik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu

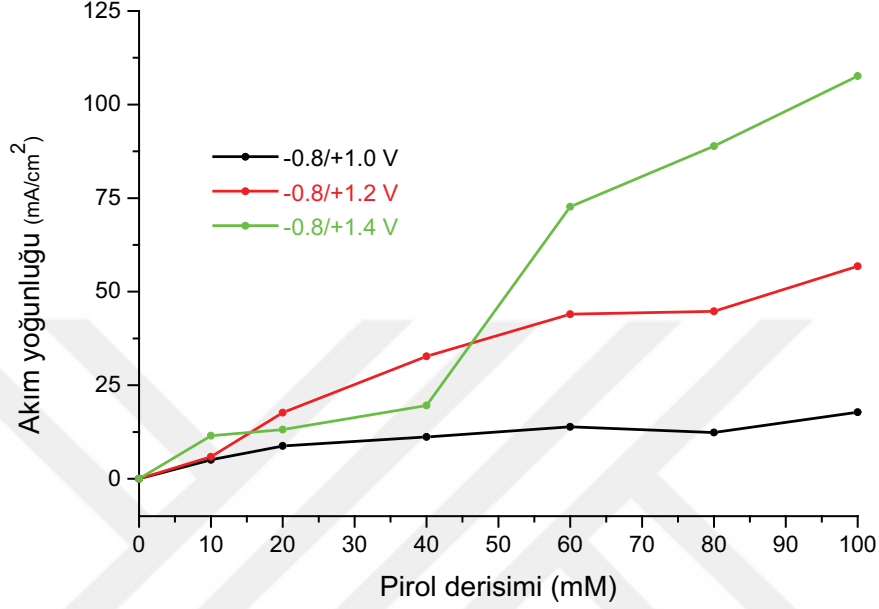
0.1 M TBABF₄ destek elektroliti ve %1 su içeren asetonitril çözeltilerinde 0.1 M pirol varlığında artan 3,5 piridindikarboksilik asit derişimlerinde ve 0.1 M 3,5 piridindikarboksilik asit varlığında artan pirol derişimlerinde elektrokimyasal polimerizasyon yapılmıştır. Aynı deneyler 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında da yapılmış, Cu(I) iyonunun etkisi incelenmiştir.



Şekil 7.45. 0.1M TBABF₄ ile %1 su ve bu çözeltiliye eklenen 2 mM Cu(I) iyonu ile 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 20 mM 3,5 piridindikarboksilik asitin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 7.45'de 0.1M TBABF₄ ve %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde 3,5prddiCOOH ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu çözeltisi ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan derişimde 3,5prddiCOOH çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışlar incelenmiş ve diğer asitlere de uygun olarak 20 mM 3,5prddiCOOH ile elde edilen sonuçlar, asit içermeyen çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. -1.0 V civarında 3,5prddiCOOH'e ait indirgenme piki, -1.6 V civarında ise eklenen suyun

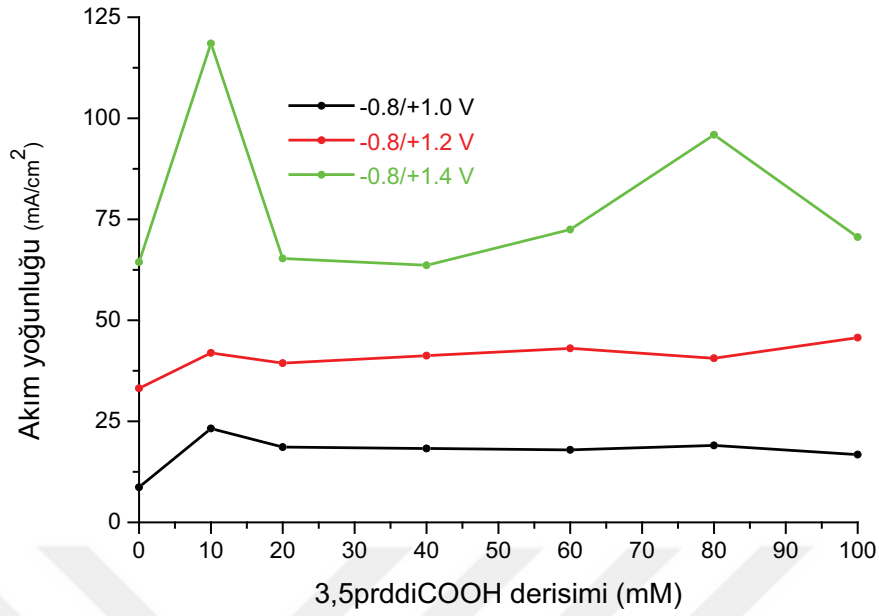
indirgenmesi nedeniyle hidrojen çıkışını gözlenmektedir. Cu(I) iyonu eklenmesi ile kompleks oluşumu +0.4 V ve -1.2 V civarında küçük indirgenme pikleri, 0 V civarında ise Cu sıyrılmasına ait pik gözlenmektedir. Yapılan çalışmalarda 3,4prddiCOOH derişiminin arttırılmasının düzenli bir etkisi gözlenmemektedir.



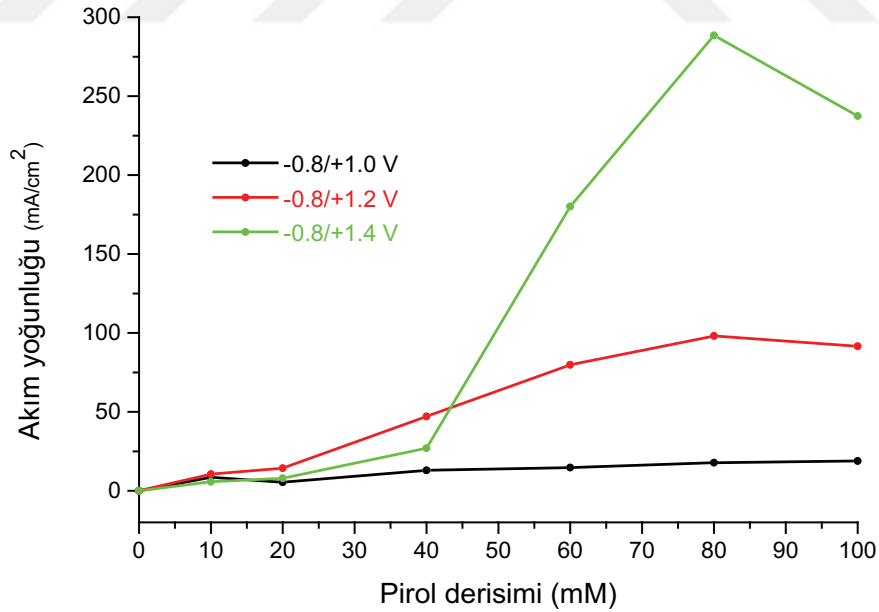
Şekil 7.46. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M 3,5 piridindikarboksilik asit varlığında asetonyril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.46'da Pirol/3,5prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında pirol derişimi arttıkça polipirol miktarının arttığı gözlenmekle birlikte -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında akım yoğunluk değerlerinde önce yavaş bir artış olmasına rağmen 40 mM 3,5prddiCOOH eklenmesi ile artış olduğu gözlenmektedir.

Şekil 7.47'de Pirol/3,5prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde 3,5prddiCOOH eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında 10 mM 3,5prddiCOOH ile akım yoğunluk değerlerinde artış olduğu derişim arttıkça düzenli bir derişim olmadığı gözlenmektedir.

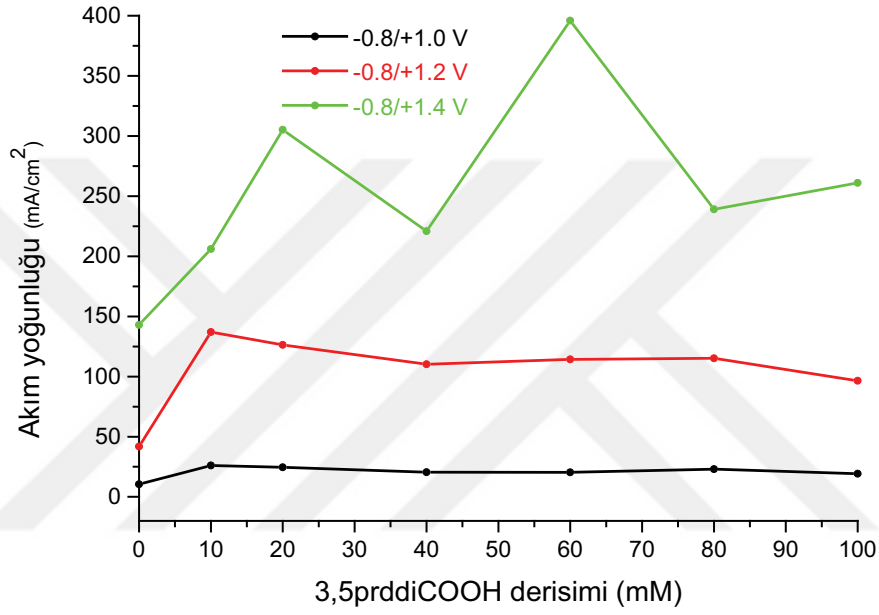


Şekil 7.47. Artan derişimde 3,5 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



Şekil 7.48. Artan derişimde pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M 3,5 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.48'de Pirol/Cu/3,5prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde pirol eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında oluşan polipirol miktarında kayda değer bir artış olmadığı, -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında ise 20 mM'dan sonra akım yoğunluk değerinde artış olduğu ve 100 mM'da azaldığı gözlenmektedir. -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise 40 mM'dan sonra hızlı bir artış olduğu ve 100 mM'da akım yoğunluk değerinde düşüş olduğu gözlenmektedir.

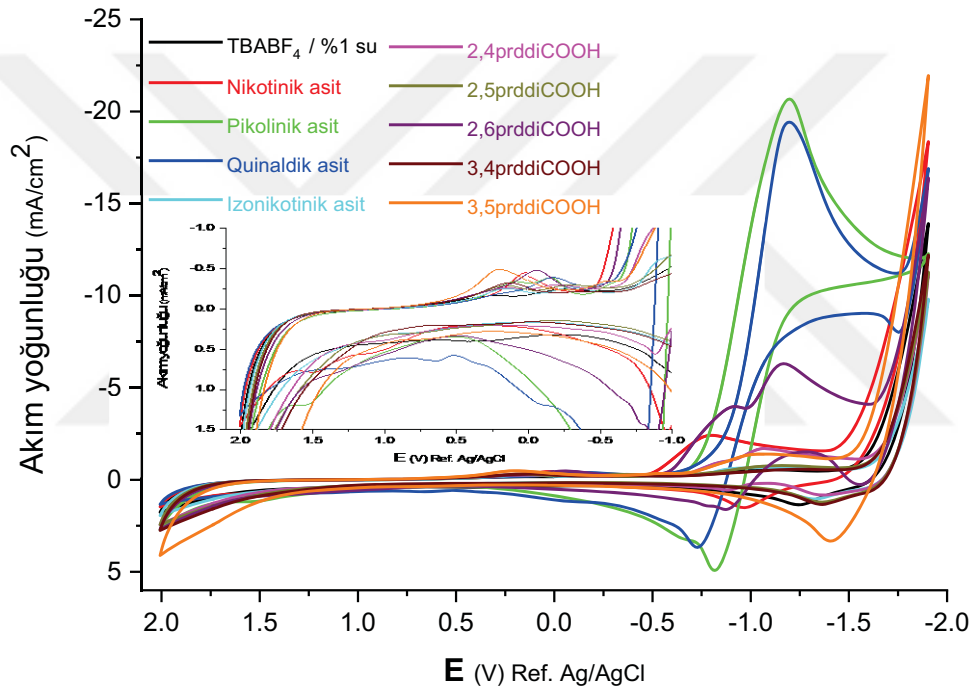


Şekil 7.49. Artan derişimde 3,5 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerinin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.49'da Pirol/Cu/3,5prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde 3,5prddiCOOH eklenmesi ile elde edilen son döngü voltamogramlarının anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında 10 mM'da akım yoğunluk değerinin arttığı ve daha sonraki pirol eklemelerinde azalma eğilimi olduğu, -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise 40 mM ve 80 mM'da akım yoğunluk değerlerinin azaldığı diğer derişimlerde ise arttığı gözlenmektedir.

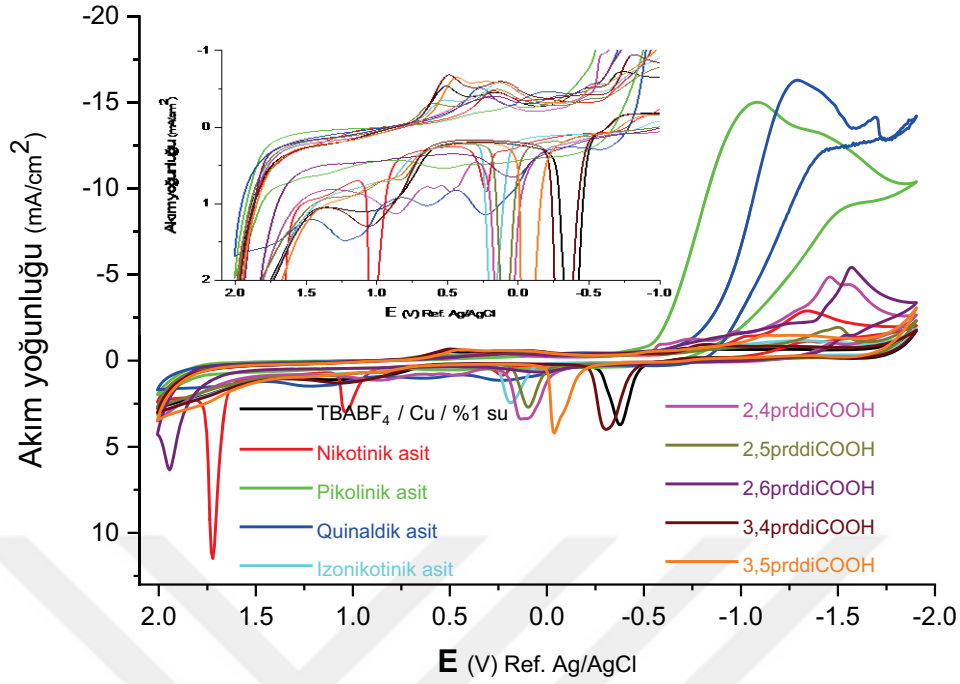
Ppy/3,5prddiCOOH ve Ppy/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde; tüm gerilim aralıklarında 3,5prddiCOOH ilavesinin artırıcı etkisinin olduğu gözlenmektedir. Yapılan çalışmalarda pirol derişiminin veya 3,5prddiCOOH derişiminin artırılması arasında belirgin bir fark olmadığı ve Ppy/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol miktarının daha fazla olduğu akım yoğunluk değerlerinden anlaşılmaktadır.

7.2. Pirolün, Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonunun Karşılaştırılması



Şekil 7.50. 0.1M TBABF₄ ve %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde 100 mM piridin karboksilik asitlerin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

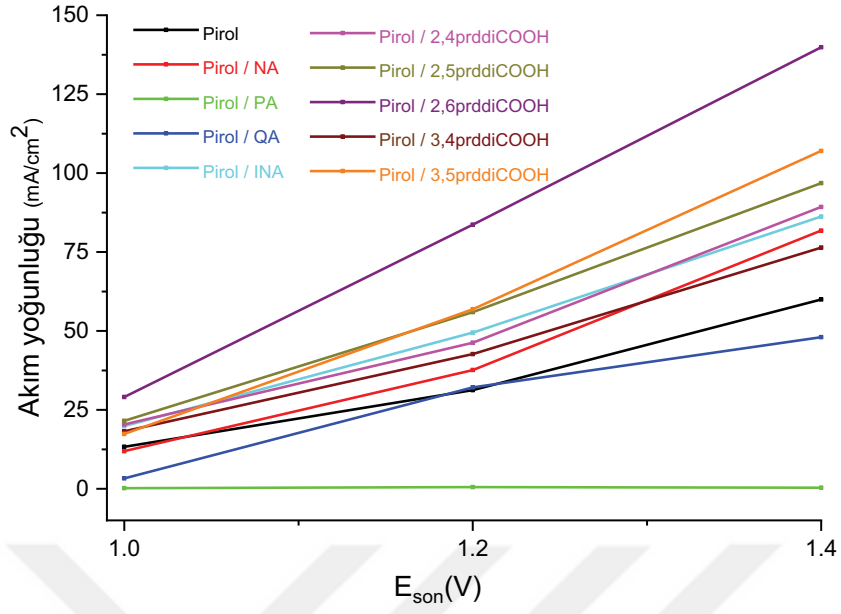
Şekil 7.50'de piridin karboksilik asitlerin varlığında elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen polipirol filmlerin voltamogramları incelendiğinde, pikolinik asit ve quinaldik asitin yükseltgenme indirgenme piklerinin diğerlerinden farklı olduğu gözlenmektedir. Bu durumda bu iki asitin ilavesi ile elde edilen polipirol inhibasyonunu açıklamada bize yardımcı olmaktadır.



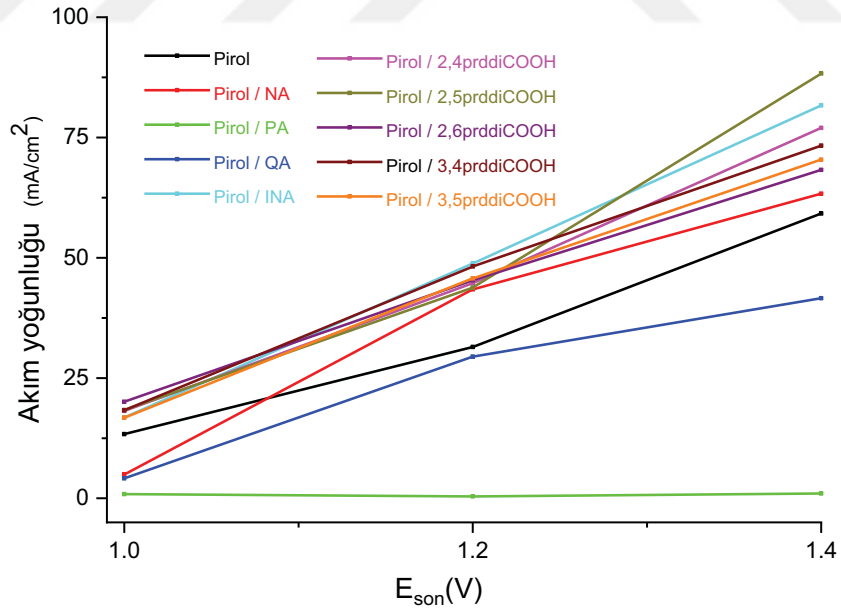
Şekil 7.51. 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde 100 mM piridin karboksilik asitlerin -1.9 / +2.0 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal davranışları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 7.51’de piridin karboksilik asitlerin varlığında Cu(I) iyonu içeren çözeltide elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen polipirol filmlerin voltamogramları incelendiğinde de yine Şekil 7.50’de görüldüğü gibi pikolinik asit ve quinaldik asit farklı davranışlar sergilemektedirler ve yükseltgenmelerine ait pikler gözlenmemektedir. Diğer tüm piridin karboksilik asitler de Cu sıyırma piki gözlenmektedir. Bu sıyırma pikleri -0.4 civarında beklenirken piridin karboksilik asitlerle birlikte oluşan kompleks yapıdan dolayı daha pozitif değerlere kayma göstermiştir.

Şekil 7.52’de piridin karboksilik asitlerin varlığında elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, pikolinik asitte tam inhibasyon varken 2,6prddiCOOH en iyi arttırıcı etkiyi göstermiştir. Biriktirilen polipirol miktarlarında, tüm gerilim aralıklarında, pikolinik asit ve quinaldik asit hariç artış gözlenmiştir.



Şekil 7.52. Artan derişim sonucu 0.1 M pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M piridindikarboksilik asitler varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

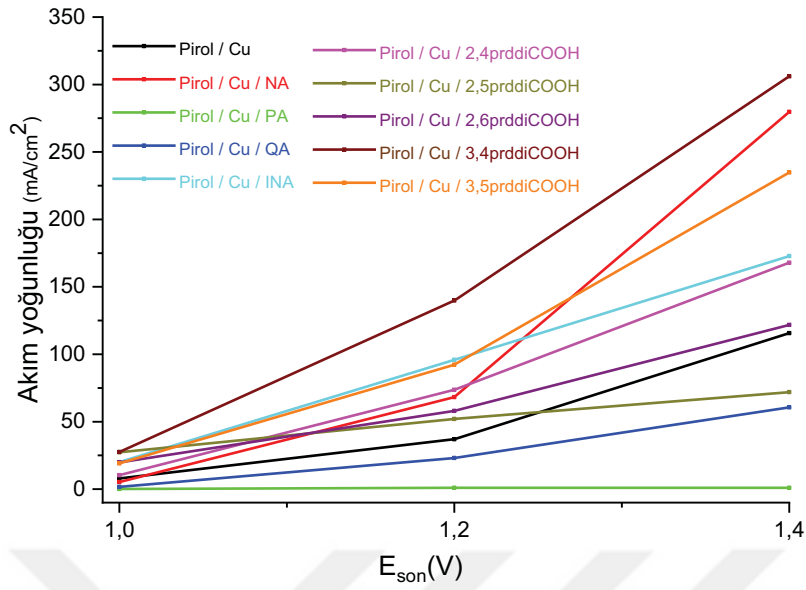


Şekil 7.53. Artan derişim sonucu 0.1 M piridindikarboksilik asitler ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

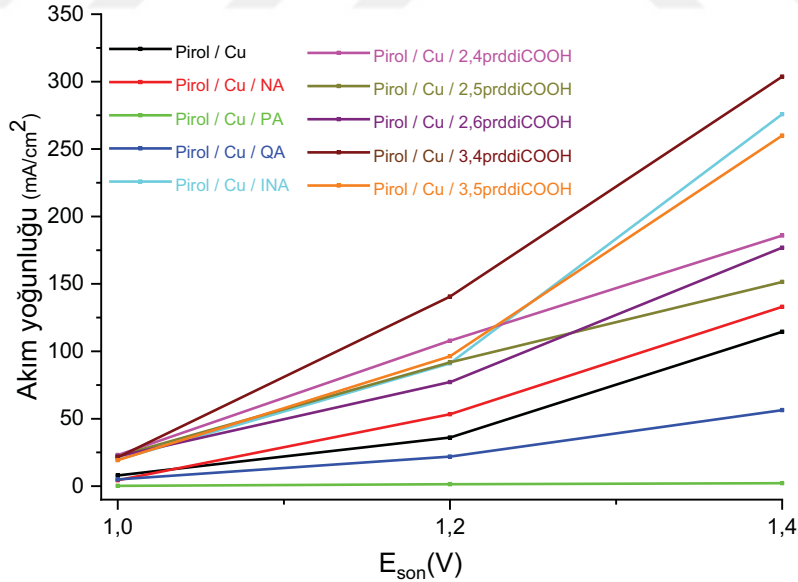
Şekil 7.53'de piridin karboksilik asitlerin varlığında elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, pikolinik asitte tam inhibasyon olduğu quinaldik asitte ise kısmi inhibasyon olduğu görülmekle birlikte diğer piridin karboksilik asitlerin arttırıcı etkisi her gerilim aralığında farklı sonuçlar göstermektedir. -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında 2,6prddiCOOH, -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında INA ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında 2,5prddiCOOH'in polipirol oluşumunu arttırıcı etkisi öne çıkmaktadır.

Şekil 7.52 ve 7.53'de son derişimler 0.1 M olsa da pirol derişiminin artması ile piridin karboksilik asit derişiminin artması arasında inhibasyon durumlarında fark gözlenmemekte fakat polimer oluşumunu arttırıcı etkisi üzerinde farklar gözlenmektedir. Anodik akım yoğunluğu değerlerine bakıldığında pirol derişiminin artışı sonucu elde edilen polipirol miktarlarının daha fazla olduğu gözlenmektedir. Piridin karboksilik asitlerin polipirol oluşumu üzerine arttırıcı etkisi, hem gerilim aralıklarına göre hem de asit derişiminin veya pirol derişiminin artmasına göre değiştiği gözlenmektedir.

Şekil 7.54'de Cu(I) iyonu içeren piridin karboksilik asitlerin varlığında elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, pikolinik asitte tam inhibasyon varken en iyi arttırıcı etki yapan asit ise 3,4prddiCOOH olmuştur. Quinaldik asit varlığında elde edilen polipirol filmde az miktarda inhibasyon varken diğer tüm asitlerde katkılama olduğu sadece -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında 2,5prddiCOOH varlığında elde edilen polipirol film oluşumunda az miktarda inhibasyon gözlenmektedir. Pirol/NA çözeltisinde -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmine göre Pirol/Cu/NA çözeltisinde elde edilen polipirol filminde belirgin bir artışla oldukça fazla miktarda polipirol elde edilmiştir.



Şekil 7.54. Artan derişim sonucu 0.1 M pirol ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M piridindikarboksilik asitler varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



Şekil 7.55. Artan derişim sonucu 0.1 M piridindikarboksilik asitler ve 0.1 M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

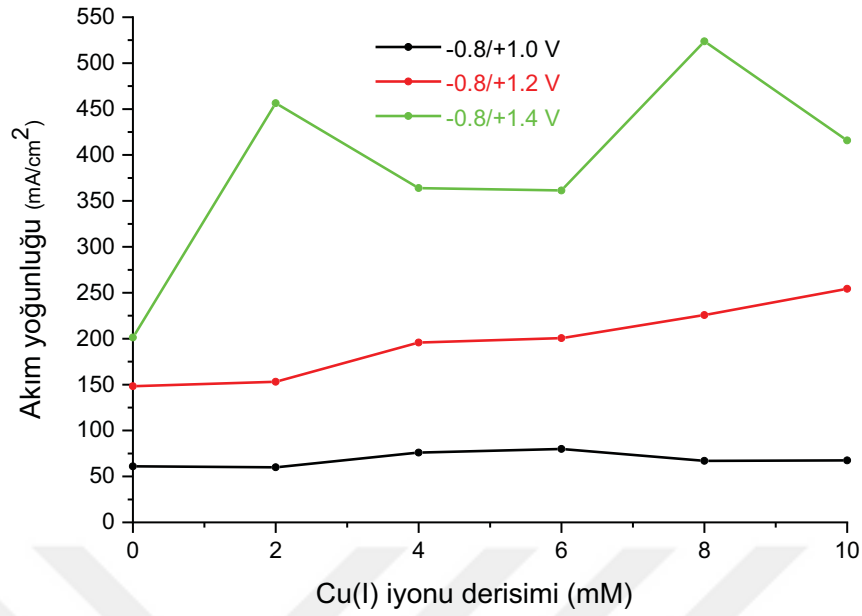
Şekil 7.55'de Cu(I) iyonu içeren piridin karboksilik asitlerin varlığında elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, yine pikolinik asitte tam inhibasyon olduğu quinaldik asitte ise kısmi inhibasyon olduğu gözlenmektedir. En iyi arttırıcı etkiyi ise tüm gerilim aralıklarında 3,4prddiCOOH varlığında elde edilen polipirol filmde görmekteyiz.

Şekil 7.54 ve 7.55'de son derişimler 0.1 M olsa da pirol derişiminin artması ile piridin karboksilik asit derişiminin artması arasında inhibasyon durumlarında ve en iyi katkılamayı yapan asit arasında fark olmadığı gözlenmektedir. Anodik akım yoğunluğu değerleri arasında belirgin farklar olmasa da piridin karboksilik asitlerin katkılamadaki sıralanışı hem gerilim aralıklarına göre hem de asit derişiminin veya pirol derişiminin artmasına göre değiştiği gözlenmektedir. Ayrıca piridin karboksilik asitler varlığında Pirol/Cu(I) çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerde daha fazla polimer oluştuğu akım yoğunluğu değerlerinden anlaşılmaktadır.

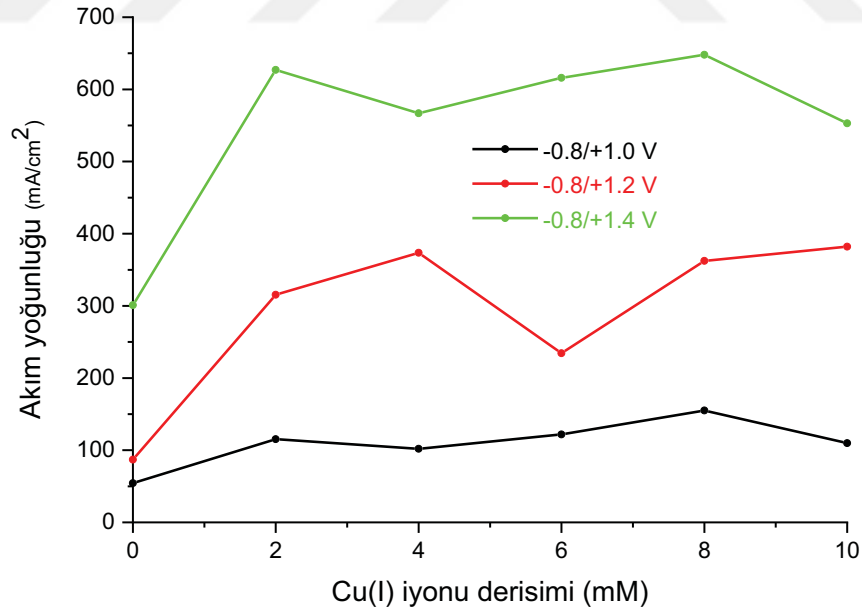
7.3. Pirolün, Piridin Karboksilik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonuna Artan Derişimde Cu(I) İyonunun Etkisi

TBABF₄ destek elektroliti içeren asetonitril çözeltilerinde artan derişimde piridin karboksilik asitler ve artan derişimde pirol çalışmaları yapıldıktan sonra Cu(I) iyonunun etkisi araştırmak amacıyla Cu(I) iyonun derişimi arttırılarak elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Çalışma yine aynı koşullarda 100 mM pirol ve 100 mM piridin karboksilik asit varlığında -0.8 / +1.0 V, -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V (referans elektrot: Ag/AgCl, karşıt elektrot: Pt tel) gerilim aralıklarında potansiyel taramalı olarak Pt disk (0.00785 cm²) elektrot yüzeyinde yapılmıştır.

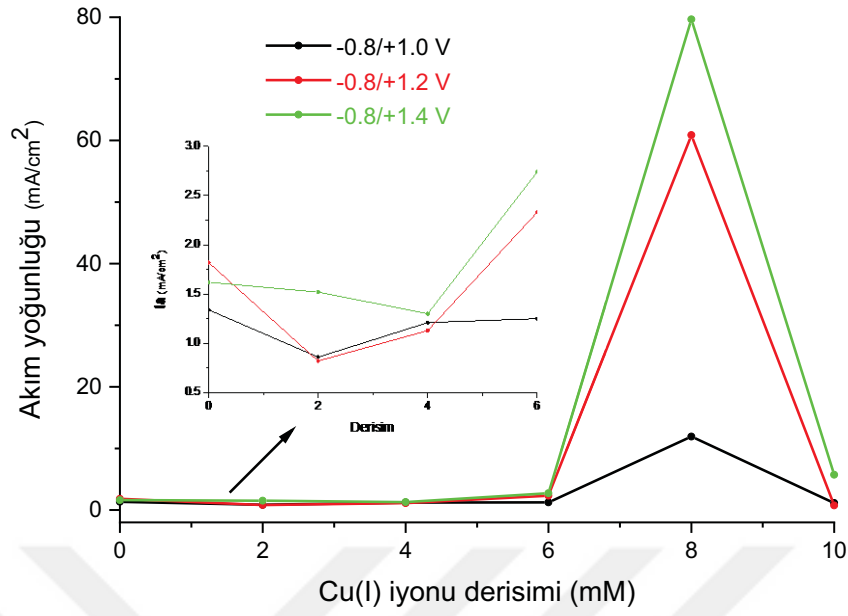
Şekil 7.56'da Pirol çözeltisi içinde artan derişimde Cu(I) iyonun etkisi incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında 6 mM'dan sonra akım yoğunluğu değerinde azalma olduğu, -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında artış eğiliminde olduğu ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında 2 mM ve 8 mM Cu(I) iyonu ile belirgin bir artış olduğu diğer derişim değerlerinde azalma olduğu gözlenmektedir.



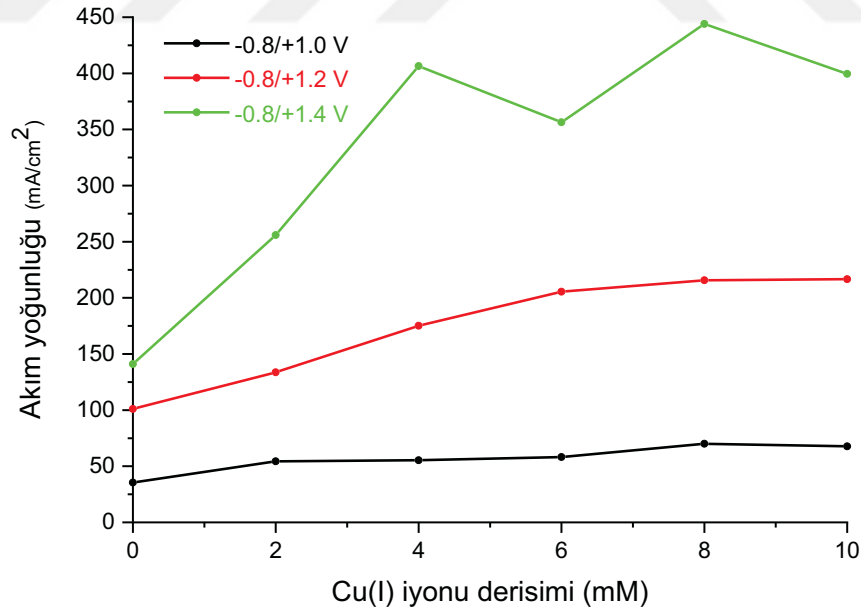
Şekil 7.56. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



Şekil 7.57. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol, 0.1 M nikotinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



Şekil 7.58. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol, 0.1 M pikolinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

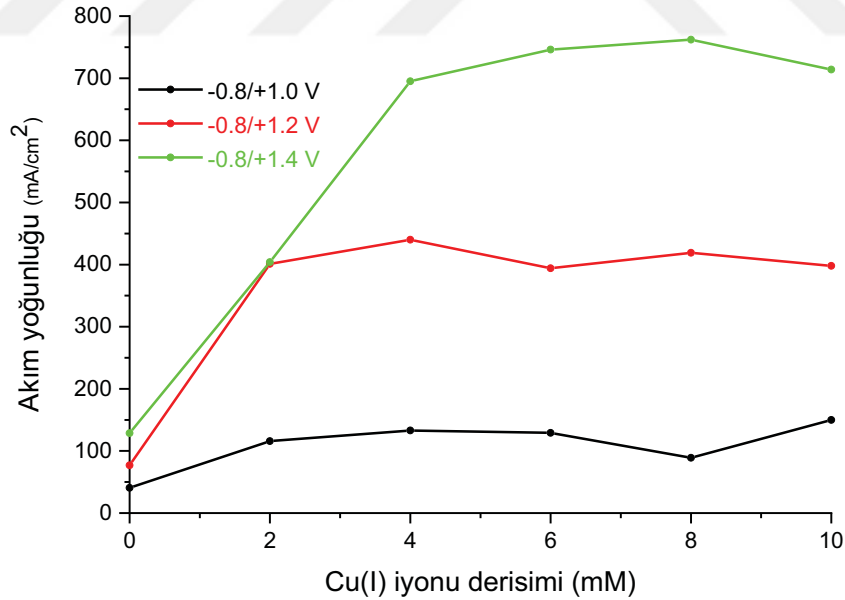


Şekil 7.59. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol, 0.1 M quinaldik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.57’de Pirol/NA çözeltisi içinde artan derişimde Cu(I) iyonun etkisi incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.4 Vgerilim aralıklarında 4 mM ve 10 mM’da akım yoğunluğu değerlerinde azalma diğer derişimlerde artış olduğu, -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında ise sadece 6 mM Cu(I) ile azalma olduğu gözlenmektedir.

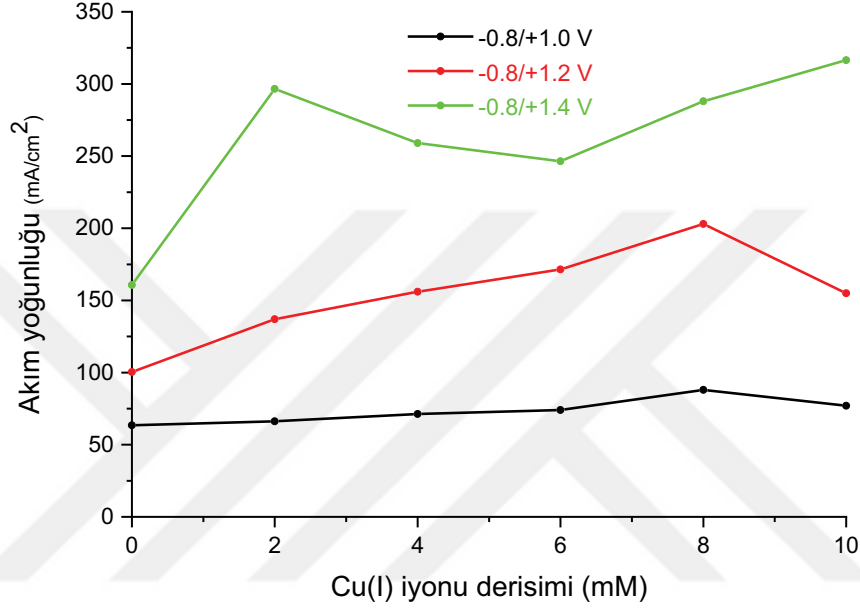
Şekil 7.58’de Pirol/PA çözeltisi içinde artan derişimde Cu(I) iyonun etkisi incelendiğinde, tüm gerilim aralıklarında 8 mM Cu(I) ile oldukça yüksek akım yoğunluğu değerlerine ulaştığı gözlenmektedir. Diğer derişim aralıklarında PA yine klasik davranışı olan inhibasyona neden olmaktadır. 8 mM Cu(I) iyonu ile akım yoğunluğu değeri diğer piridin karboksilik asit değerlerine yakın bir görüntü sergilemektedir.

Şekil 7.59’da Pirol/QA çözeltisi içinde artan derişimde Cu(I) iyonun etkisi incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 Vgerilim aralıklarında artan derişimde Cu(I) iyonu ilavesi ile akım yoğunluğu değerlerinin artış eğiliminde olduğu, -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise sadece 6 mM’da azalma olduğu gözlenmektedir.



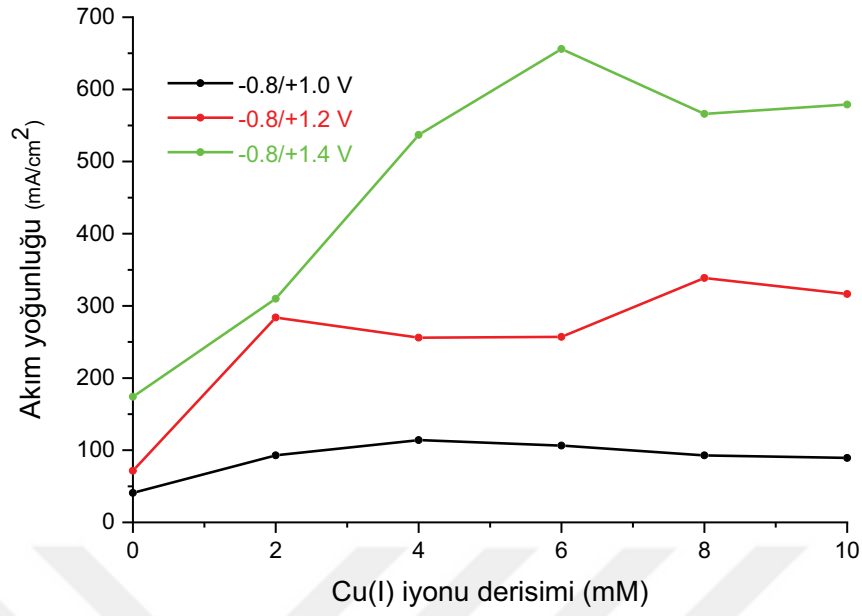
Şekil 7.60. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol, 0.1 M izonikotinik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.60'da PiroI/INA çözeltisi içinde artan derişimde Cu(I) iyonun etkisi incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında 8 mM'da akım yoğunluğu değerlerinde azalma olduğu, -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında ise 6mM ve 10 mM Cu(I) iyonu ile azalma olduğu gözlenmektedir. -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise 4 mM'a kadar hızlı bir artış göstermiş olup sonrasında yavaşlamış ve 10 mM Cu(I) iyonu ile akım yoğunluğu değerinin azaldığı gözlenmiştir.

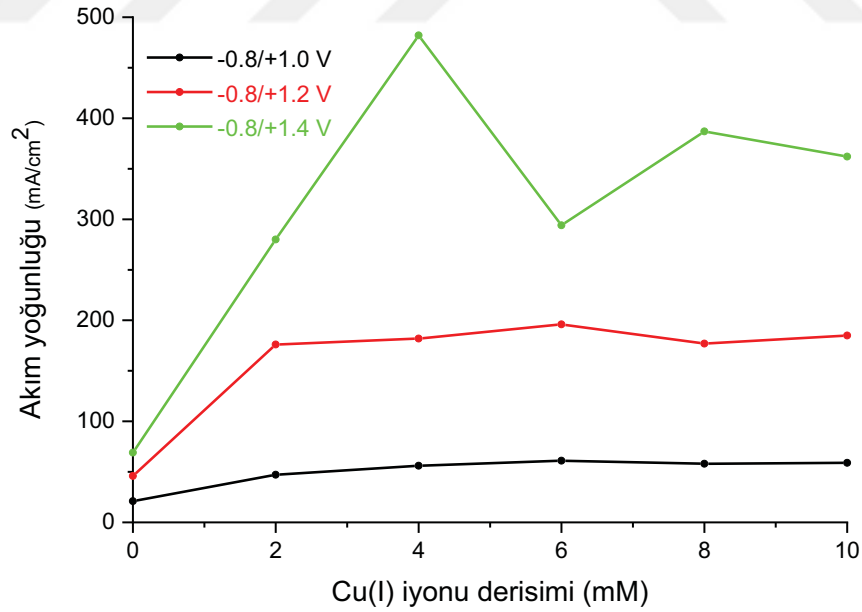


Şekil 7.61. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol, 0.1 M 2,4 piridindikarboksilik asit varlığında asetronitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.61'de PiroI/2,4prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde Cu(I) iyonun etkisi incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında 10 mM Cu(I) iyonuna kadar akım yoğunluğu değerinin arttığı 10 mM ile azalma olduğu, -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise 2 mM Cu(I) iyonu eklenmesinden sonra azalma olduğu 6 mM'dan sonra tekrar artış gösterdiği gözlenmektedir.



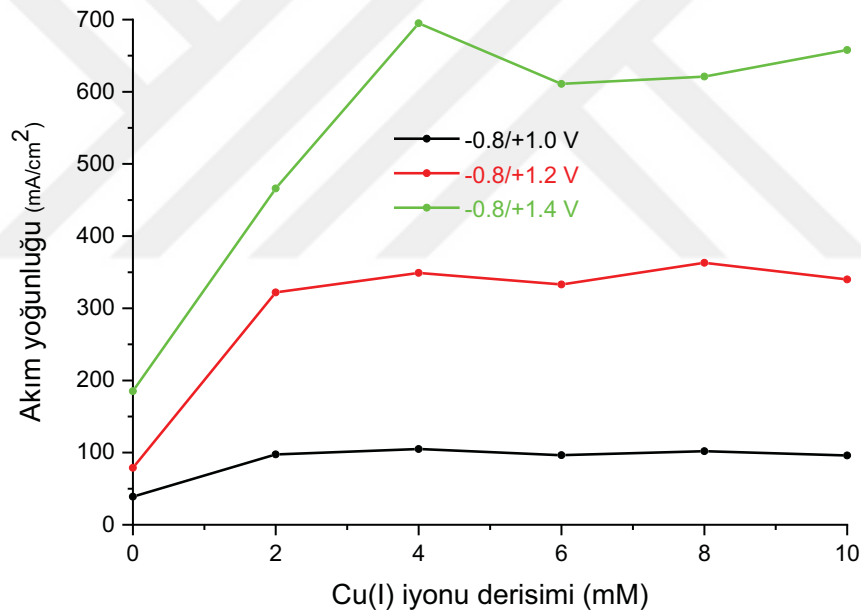
Şekil 7.62. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol, 0.1 M 2,5 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



Şekil 7.63. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol, 0.1 M 2,6 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.62'de Pirol/2,5prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde Cu(I) iyonun etkisi incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında 4 mM'a kadar akım yoğunluğu değerinde artış olduğu daha sonra düşme eğiliminde olduğu, -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında 2 mM ve 8 mM Cu(I) iyonu ile artış olduğu diğer derişimlerde düşüş olduğu ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise sadece 8 mM Cu(I) iyonu ile azalma olduğu diğer derişimlerde artış olduğu gözlenmektedir.

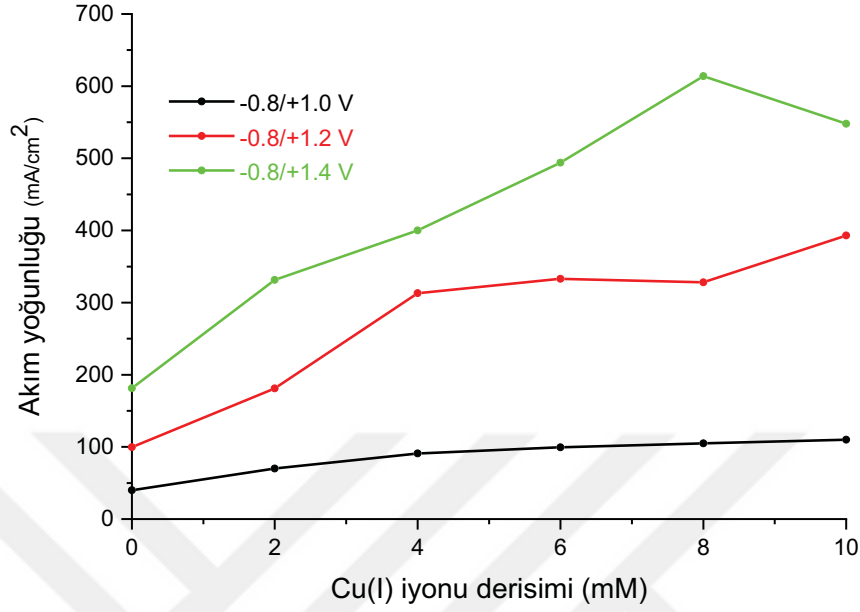
Şekil 7.63'de Pirol/2,6prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde Cu(I) iyonun etkisi incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında akım yoğunluğu değerlerinin artış eğiliminde olduğu, -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında 8 mM'da düşüş olduğu ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise 6 mM ve 10 mM'da düşüş olduğu diğer Cu(I) iyonu derişimlerinde artış olduğu gözlenmektedir.



Şekil 7.64. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol, 0.1 M 3,4 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.64'de Pirol/3,4prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde Cu(I) iyonun etkisi incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında akım yoğunluğu değerlerinde belirgin bir değişim olmadığı, -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında 6 mM ve 10 mM Cu(I)

iyonu ile düşüş olduğu ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise sadece 6 mM'da düşüş olduğu diğer derişimlerde artış olduğu gözlenmektedir.



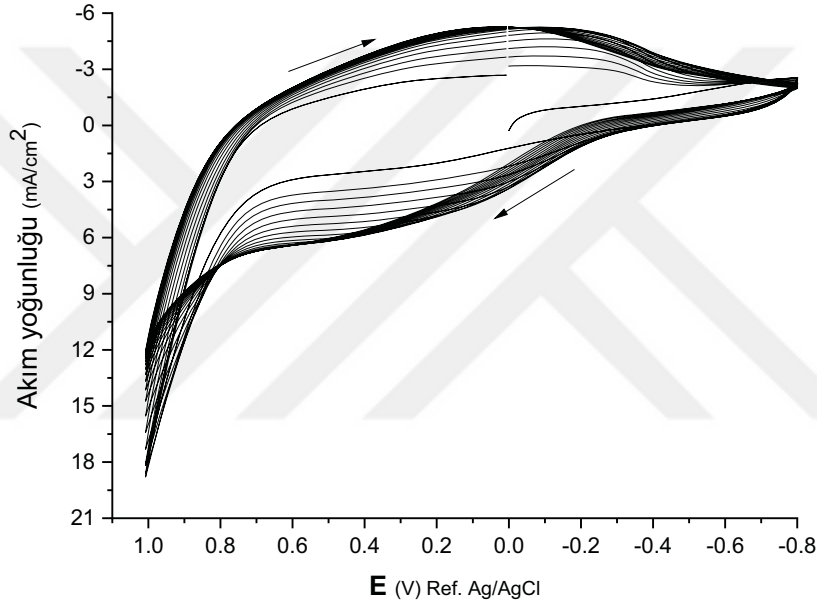
Şekil 7.65. Artan derişimde Cu(I) iyonu ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄, 0.1 M pirol, 0.1 M 3,5 piridindikarboksilik asit varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.65'de Pirol/3,5prddiCOOH çözeltisi içinde artan derişimde Cu(I) iyonun etkisi incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında akım yoğunluğu değerlerinde artış olduğu, -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında ise 10 mM Cu(I) iyonu ile düşüş olduğu diğer derişimlerde artış olduğu gözlenmektedir.

Bu çalışmada artan derişimde Cu(I) iyonunun piridin karboksilik asitler varlığında elde edilen polipirol filmi üzerindeki etkileri araştırılmış ve genel olarak Cu(I) iyonu derişiminin artışı ile elde edilen polipirol miktarının da arttığı gözlenmiştir. Aynı derişimde Cu(I) iyonu ile piridin karboksilik asitler varlığında elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluğu grafikleri Ek 9-12 arasında verilmiştir. Cu(I) iyonunun tüm derişimlerinde ve tüm gerilim aralıklarında en çok izonikotinic asit varlığında elde edilen polipirol miktarında artış olduğu gözlenmektedir.

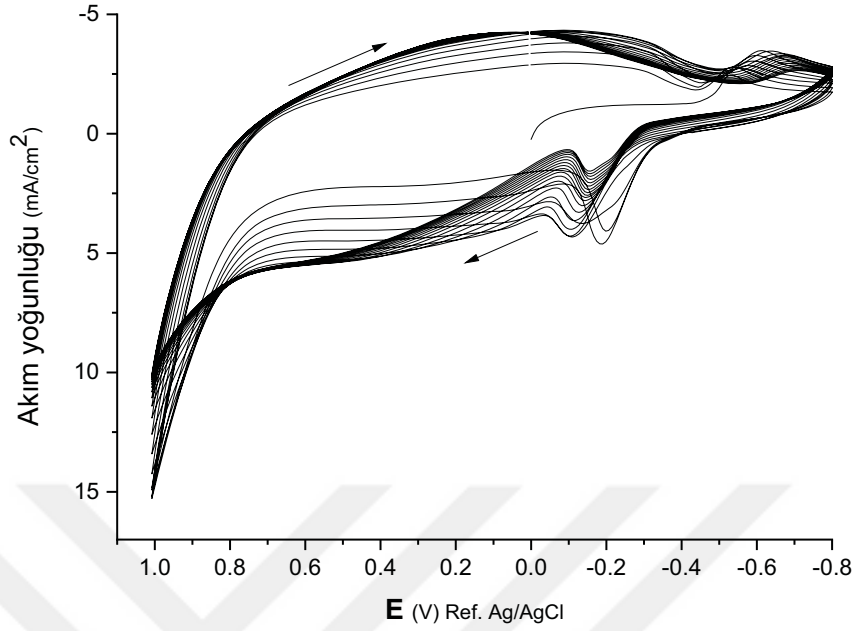
7.4. Pirolün Grafit Disk Elektrot Üzerinde Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Pt disk elektrot üzerinde pirol monomeri, piridin karboksilik asitler ve TBABF₄ destek elektroliti içeren asetonitril çözeltilerinde elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleştirildikten sonra FB grafit disk elektrot (0.0314 cm²) üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar Pt disk elektrot ile aynı koşullarda -0.8 / +1.0 V, -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V (referans elektrot: Ag/AgCl, karşıt elektrot: Pt tel) gerilim aralıklarında potansiyel taramalı olarak gerçekleştirilmiştir. Aynı şartlar altında 2 mM Cu(I) iyonu ilavesi ile deneyler tekrarlanıp Cu(I) iyonu etkisi incelenmiştir.



Şekil 7.66. 0.1 M Pirolün, 0.1M TBABF₄ ile %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile FB grafit disk elektrot üzerinde elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

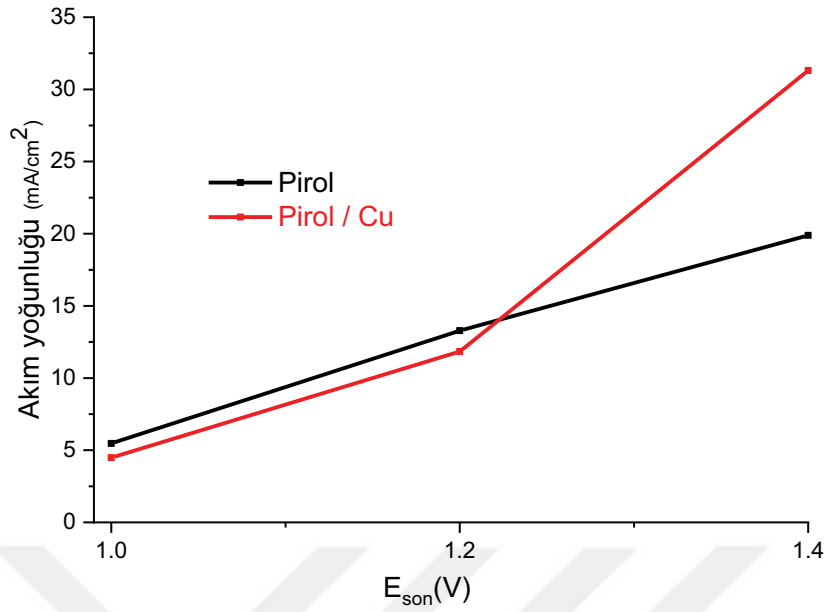
Şekil 7.66 ve 7.67’de görüldüğü gibi Pirol ve Pirol/Cu(I) çözeltilerinde -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sırasında artan döngü sayısı ile orantılı olarak polimerizasyon akımı ve dolayısıyla polipirol miktarı da artmaktadır. Ek 13-16’de gösterilen -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında Pirol ve Pirol/Cu(I) çözeltilerinde yapılan elektrokimyasal polimerizasyonlarda da artan döngü sayısı ile polimerizasyon akımının arttığı gözlenmektedir.



Şekil 7.67. 0.1 M Pirlün, 0.1M TBABF₄ destek elektroliti, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile FB grafit disk elektrot üzerinde elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 7.67’de Cu(I) iyonu varlığında yapılan polimerizasyonlarda -0.2 V civarında Cu sıyrılması tüm döngülerde gözlenirken; Ek 15-16’de görüldüğü gibi daha pozitif son potansiyel değerlerinde, Cu(I) iyonunun polipirrol filmi içinde atomik olarak dağılması sonucu ilk döngü haricinde bu sıyrma piki gözlenmemektedir.

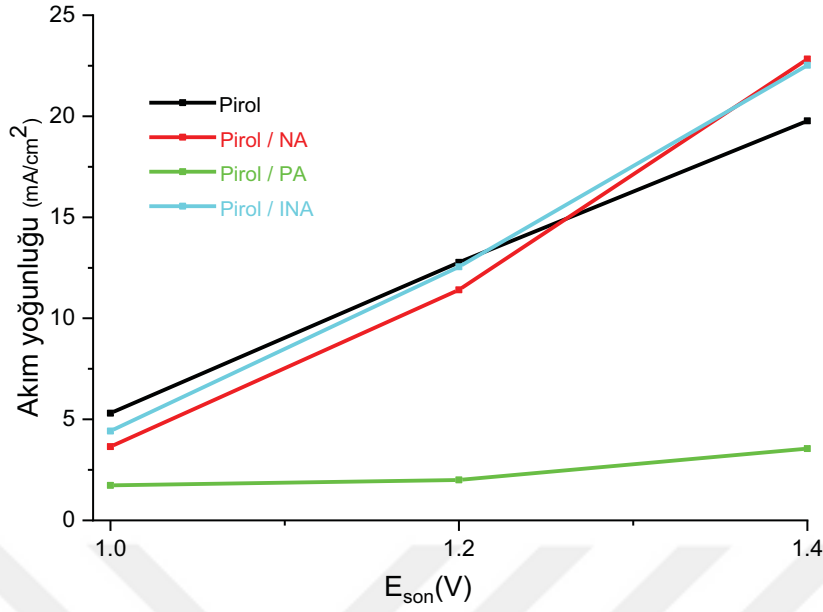
Şekil 7.68’de Pirl ve Pirl/Cu(I) çözeltilerinde elde edilen polipirrol filmlerinin, tüm gerilim aralıkları karşılaştırıldığında daha pozitif potansiyellere gidildikçe elektropolimerizasyonda elde edilen polipirrol miktarının arttığı gözlenmektedir (Ek 17-18). -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında Cu(I) iyonu varlığının belirgin bir etkisi gözlenmese de -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında akım yoğunluk değerinin arttığı ve dolayısıyla polimer oluşumunu arttırdığı gözlenmektedir.



Şekil 7.68. 0.1 M Pirol (—) ve 0.1 M Pirol ile 2 mM Cu(I) (—), 0.1M TBABF₄ destek elektroliti ile %1 su içeren asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile FB grafit disk elektrot üzerinde 20 döngüde elde edilen polipirol fimlerinin son döngü anodik akım yoğunluğuna göre gerilim tarama (-0.8 / +1.0 V, -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V) aralıklarına bağlı olarak değişimi

7.4.1. Pirolün, Piridin Karboksilik Asit Varlığında Grafit Disk Elektrot Üzerinde Elektrokimyasal Polimerizasyonu

FB grafit disk elektrot üzerinde gerçekleştirilecek olan piridin karboksilik asitler varlığında elektrokimyasal polimerizasyonlar için nikotinik asit, pikolinik asit ve izonikotinik asit kullanılmıştır. Bu çalışmalar Pt disk elektrot ile aynı koşullarda 0.1M TBABF₄, %1 su, 0.1 M piridin karboksilik asitler ve 0.1 M pirol varlığında -0.8 / +1.0 V, -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V (referans elektrot: Ag/AgCl, karşıt elektrot: Pt tel) gerilim aralıklarında potansiyel taramalı olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.69. 0.1M TBABF₄, %1 su ve 0.1 M piridin karboksilik asitler varlığında asetonitril çözeltisi içinde 0.1 M piról ile gerilim taraması yöntemi kullanılarak FB grafit disk elektrot üzerinde elde edilen polipiról filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması

Şekil 7.69'da FB grafit disk elektrot üzerinde, piridin karboksilik asitlerin varlığında elde edilen polipiról filmlerin anodik akım yoğunlukları incelendiğinde, pikolinik asitin Pt diskte olduğu gibi inhibasyona neden olduğu gözlenmektedir. -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında piridin karboksilik asitlerin hepsinde inhibasyon olduğu görülse de -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında pikolinik asit ile elde edilen polipiról miktarında aralarında ciddi fark oluşmaktadır. Daha pozitif son potansiyel değerlerine gidildikçe oluşan polipiról miktarının arttığı akım yoğunluk değerlerinden anlaşılmaktadır.

Pt disk ile yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında tüm gerilim aralıklarında FB grafit disk elektrotta biriktirilen polipiról miktarının daha az olduğu ve pikolinik asitte ise belirgin bir değişiklik olmadığı gözlenmektedir.

7.5. Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerin Raman Spektroskopisi İle Analizi

0.1 M TBABF₄ destek elektroliti, %1 su, 0.1 M pirol ve 0.1 M piridin karboksilik asitler varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile -0.8 / +1.1 V gerilim aralığında potansiyel taramalı olarak 80 döngüde elde edilen polipirol filmler Pt levha (1 cm²) üzerinde analizler için hazırlanmıştır. Daha sonra levhadan sıyrılarak analizler için saklanmıştır. Aynı deney 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ ile yapılarak analiz örnekleri hazırlanmıştır. +1.1 V gerilimi Cu(I) iyonunun Cu(II) iyonuna yükseltgendiği değer olduğundan bu gerilimin üstüne çıkılmamıştır.

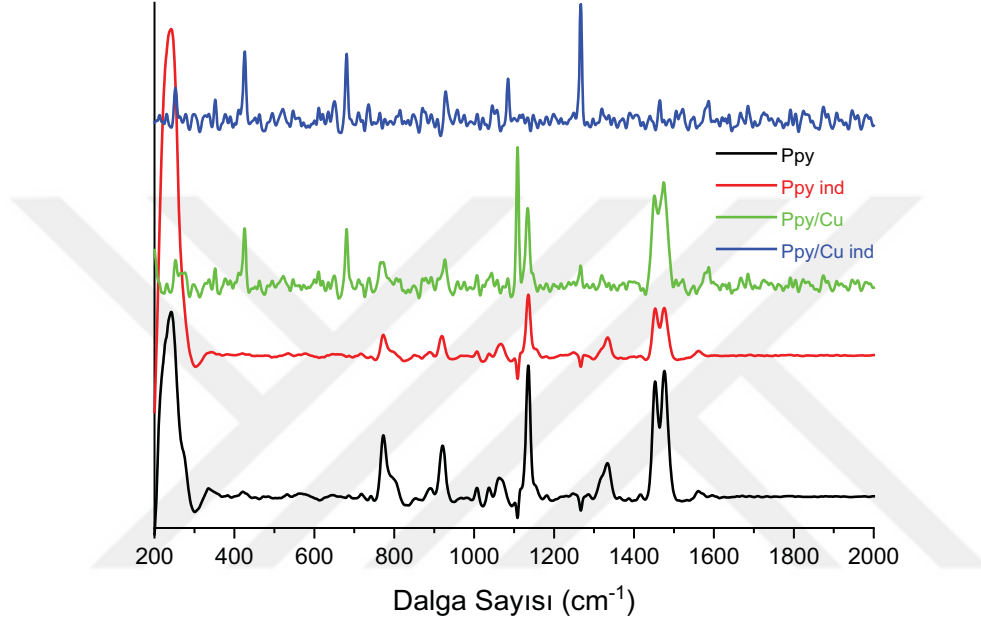
Polipirol örneklerinin analizi alimünyum levha üzerinde ve Ag nanoparçacık çözeltisi damlatılarak yapılmıştır. NuSpect Deltanu marka cihaz, polarize olmayan, 785 nm dalga boyunda yüksek lazer gücü ve 30 s bekleme süresine ayarlanmıştır. Analiz sırasında örnek üzerine Ag nanoparçacık çözeltisi damlatılıp ölçüm alındıktan sonra diğer polipirol filmine geçilmiştir.

Ag nanopartikül eklenmesi ile Ag fonksiyonel gruplarla paralel veya dik olarak etkileşir ve titreşim sinyalinin şiddetini SERS etkisi ile artırarak Raman kayması piklerini daha belirgin hale getirir [56].

Yapılan çalışmalarda Ppy filmi ile arasındaki farkları daha rahat açıklamak için öncelikle piridin karboksilik asit kristallerinin Raman spektrumu alınmıştır. Sonraki aşamada, sadece pirol içeren çözeltilerde, piridin karboksilik asit ve Cu(I) iyonu varlığında elde edilen Ppy filmlerin Raman spektrumu alınmıştır. Spektrumlar alındıktan sonra Raman kaymalarına ait Çizelge 4 hazırlanmıştır.

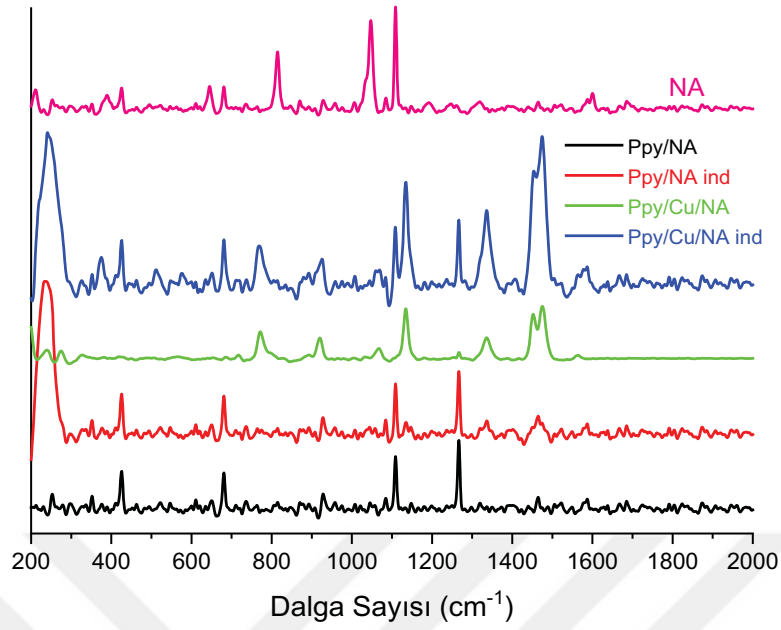
Şekil 7.70’de, Ppy filmlerin Raman spektrumları incelendiğinde, yapıya Cu(I) iyonu girdiğinde spektrumun değiştiği gözlenmektedir. 1560 cm⁻¹’de görülen zayıf pikler C=N (g), 1440-1470 cm⁻¹’de görülen şiddetli pikler, PPy yapısında aromatik halkadaki C=C (g) olduğunu göstermektedir. 1320-1340 cm⁻¹ aralığındaki pikler ise PPy yapısındaki Pirol halka deformasyonuna ait gerilme titreşimine aittir. Ppy/Cu(I)

çözeltisinde -0.8 V'da indirgenerek elde edilen filmde bu pikler kaybolmaktadır. Ppy/Cu(I)/ind filmde 1268 cm^{-1} 'de C-N (g) piki belirginleşmiştir. 1100 cm^{-1} 'de ise C-O (g) piki gözlenmektedir. 919-932 cm^{-1} 'de görülen pikler C-H (ddb)'e aittir. Ppy filmlerde 770 cm^{-1} ve 680 cm^{-1} 'de aromatik C-H (ddb) pikleri gözlenmektedir. Cu(I) iyonu ile elde edilen filmlerde, 428 cm^{-1} 'deki pikler ise C-N-C deformasyonuna aittir.

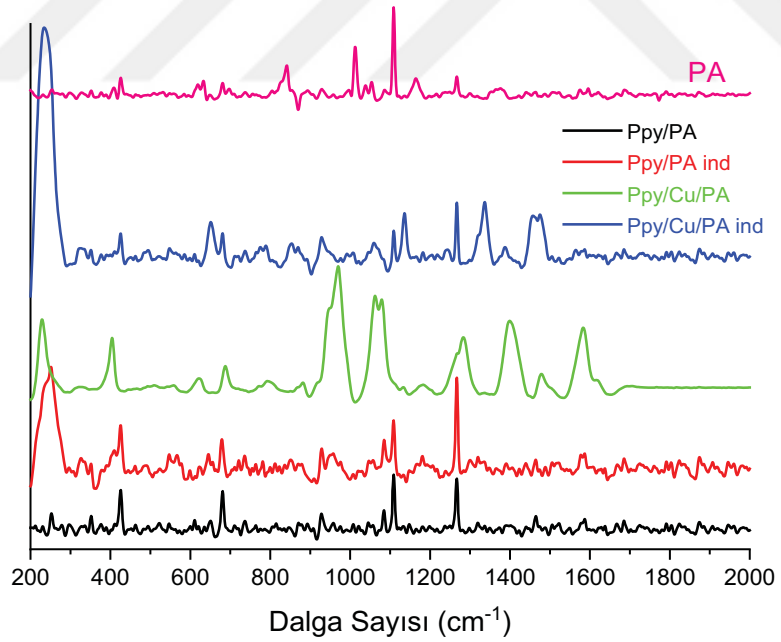


Şekil 7.70. Polipirol filmlerin Raman spektrumları

Şekil 7.71'de polipirol film yapısına NA'nın girip girmediğini daha iyi yorumlayabilmek için öncelikle NA'ye ait Raman spektrumu alınmış, Ppy ve Ppy/Cu(I) filmlerde görülmeyen NA'ye ait olan 1111 cm^{-1} 'de C-O (g) Raman piki Ppy/NA ve Ppy/Cu/NA filmlerinde gözlenmiştir. NA'ye ait 1610 cm^{-1} 'de C=O (g) ve 640 cm^{-1} 'de C-C (b) pikleri, Ppy/NA ve Ppy/Cu/NA filmlerinde gözlenmemiştir. 1454 cm^{-1} 'deki C-O (dib) piki, NA ve Ppy/Cu/NA filmlerinde görülürken Ppy/NA filmlerinde görülmemektedir. 1133 cm^{-1} 'de C-O (dib) piki ve 770 cm^{-1} 'de C-H (ddb) piki sadece Ppy/Cu/NA filmlerinde görülmektedir. 929 cm^{-1} 'de görülen C-H (ddb) piki ise sadece NA'te gözlenmemiştir.

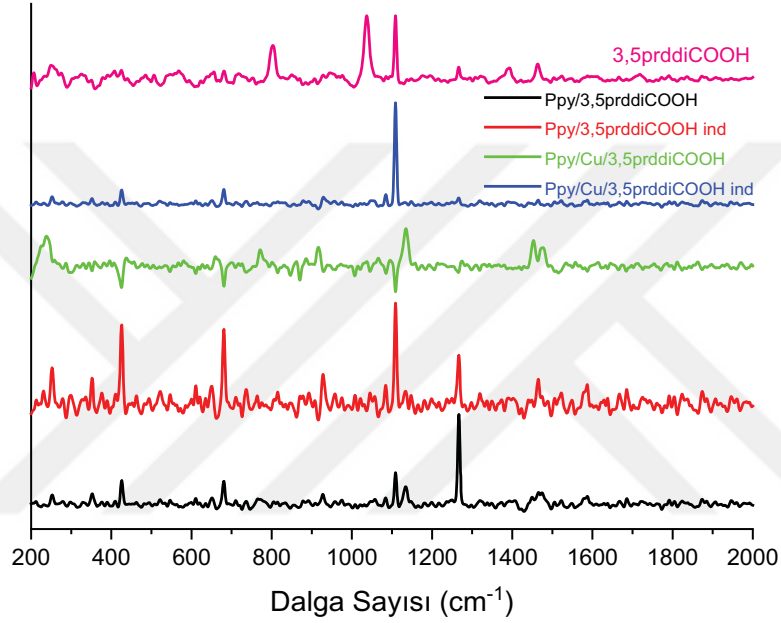


Şekil 7.71. Ppy/NA ve Ppy/Cu/NA çözeltilerinde elde edilmiş polipirol filmlerinin Raman spektrumları



Şekil 7.72. Ppy/PA ve Ppy/Cu/PA çözeltilerinde elde edilmiş polipirol filmlerinin Raman spektrumları

Şekil 7.72’de PA’e ait olan 1111 cm^{-1} ’de C-O (g) Raman piki Ppy ve Ppy/Cu(I) filmlerde görülmezken Ppy/PA ve Ppy/Cu/PA filmlerinde görülmüştür. PA’e ait 1621 cm^{-1} ’de C=O (g) piki, Ppy/PA filmlerinde gözlenmemektedir. 1438 cm^{-1} ’deki C-O (dib) piki, PA ve Ppy/Cu/PA(ind) filminde görülmüştür. $1340\text{--}1396\text{ cm}^{-1}$ arasındaki C-O (g) pikleri ve $624\text{--}649\text{ cm}^{-1}$ arasındaki C-C (b) pikleri, PA ve Ppy/Cu/PA filmlerinde görülürken Ppy/PA filmlerinde görülmemektedir. 796 cm^{-1} ’de C-H (ddb) piki sadece Ppy/Cu/PA filmlerinde görülmektedir.



Şekil 7.73. Ppy/3,5prddiCOOH ve Ppy/Cu/3,5prddiCOOH çözeltisinde elde edilmiş polipirrol filmlerinin Raman spektrumları

Şekil 7.73’de de Şekil 7.71 ve 72’de olduğu gibi 1111 cm^{-1} ’de C-O (g) Raman piki polimer yapısına 3,5prddiCOOH’ın girdiğini ispatlamaktadır. 3,5prddiCOOH’e ait 1615 cm^{-1} ’de C=O (g) piki, polipirrol filmlerinde gözlenmemektedir. 3,5prddiCOOH, NA ve PA spektrumlarından oldukça farklı spektrumlar vermektedir. 1560 cm^{-1} civarında görülen C=C (g) ve C=N (g) pikleri burada gözlenmemektedir. 1390 cm^{-1} ’deki C-O (g) piki, 1034 cm^{-1} ’deki COO⁻ piki ve 718 cm^{-1} ’deki C-H (ddb) piki sadece 3,5prddiCOOH’de görülmüştür. 1446 cm^{-1} ’deki C-O (dib) piki Ppy/Cu/3,5prddiCOOH filminde, 1265 cm^{-1} ’deki C-N (g) ve N-H (g) pikleri 3,5prddiCOOH ve Ppy/3,5prddiCOOH filmlerinde gözlenmiştir.

Diğer piridin karboksilik asit türevleri ile elde edilen polipirol filmleri Ek 19-24 arasında verilmiş olup Raman kaymalarına ait gerilme ve bükülme değerleri Çizelge 4’de verilmiştir. Kristal haldeki QA için Raman spektrumu alınamamıştır. 2,4prddiCOOH, 2,5prddiCOOH, 2,6prddiCOOH ve 3,4prddiCOOH’e ait Raman kaymaları 3,5prddiCOOH ile benzerlik göstermektedir. Kullanılan piridin karboksilik asitlerin yapısının benzer olduğu ve piridine bağlı grupların aynı olduğu sadece bağlanma noktaları ve sayıları farklı olduğu için Raman spektrumlarının da benzer olmasının normal bir durum olduğu söylenebilir.

Genel anlamda Çizelge 4’i yorumlayacak olursak; [6,57,58,59,60,61].

- 1101-1140 cm^{-1} aralığındaki C-O (g) ait Raman pikleri bu çalışmada belirleyici olmuştur. Ppy ve Ppy/Cu(I) filmlerinde gözlenmeyen pik, piridin karboksilik asitler varlığında tüm filmlerde gözlenmiştir. Bu pik piridin karboksiliklerin yapıya girdiğini göstermektedir.
- 1614-1688 cm^{-1} aralığındaki C=O (g) ait pikler, piridin karboksilik asitlere ait olsada, polipirol filmlerinde de su varlığında yükseltgenme sırasında azda olsa C=O grupları oluşabilmektedir. Dolayısıyla bu çalışma için ayırıcı bir Raman kayması piki olarak alınmamıştır.
- 1462-1486 cm^{-1} aralığındaki C=C (g) ait pikler, normal olarak aromatik yapıdaki bileşikler olan hem piridin karboksilik asitler hemde polipirol filmlerinde gözlenmiştir. Bu açıdan ayırıcı bir veri elde edilememiştir.
- 1125-1195 cm^{-1} aralığındaki C-O (g) pikler, NA, PA, QA ve INA ile elde edilen polipirol filmlerde gözlenirken diğer piridin karboksilik asit türevleri varlığında elde edilen polipirol filmlerinde gözlenmemiştir.
- 912-975 cm^{-1} aralığındaki C-H (ddb) pikler, tüm polipirol filmlerinde gözlenmektedir.
- 624-649 cm^{-1} aralığındaki C-C (b) pikler, NA ve PA kristalleri ile Ppy/Cu/PA ve Ppy/QA filmleri hariç gözlenmemiştir.
- Yaklaşık 250 cm^{-1} ’de görülen pikler ise genellikle Ag nanopartiküllere aittir.

Çizelge 4. Elektropolimerizasyonla farklı ortamlarda piridin karboksilik asit türevleri ve Cu(I) ionu varlığında biriktirilmiş polipiröl filmlerine ait Raman spektrumlarından elde edilen farklı gerilme ve titreşimlere ait Raman kaymaları (cm⁻¹), g=gerilme, b=bükülme, ddb=düzlem dışı bükülme, dib=düzlem içi bükülme, Pyr.h. def : Piröl halka deformasyonu (Kırmızı: şiddetli, mavi: orta şiddetli, siyah: zayıf pik)

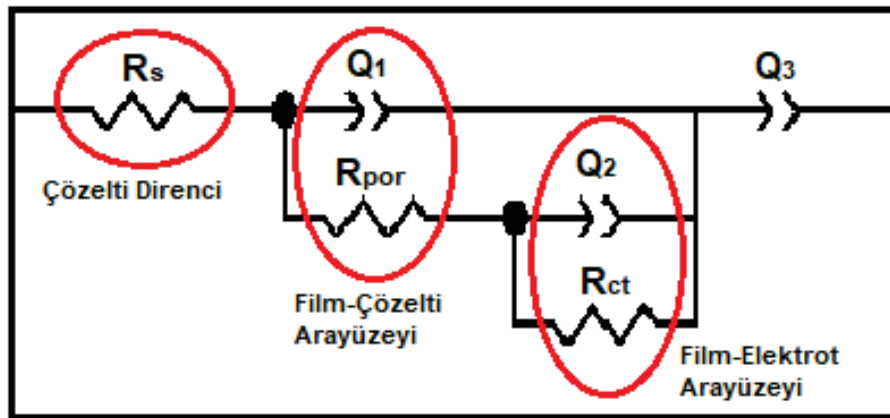
Raman spektrumu alınan polipiröl filmleri	C=O,g	C=C,g	C=C,g	C-O, dib	Pyr.h. def	C-N,g N-H, dib	C-O,g	COO ⁻	C-H, ddb	C-H, ddb BF ₄ ⁻	C-H, ddb	C-C,b	C-N-C, def.	Ag np
Ppy	1560	1476	1451	1332	1137	1066	919	772						240
Ppy (ind.)	1560	1473	1454	1335	1134	1063	920	772						237
Ppy / Cu	1589	1473	1451	1319	1265	1125	926	762	679				429	249
Ppy / Cu (ind)	1589	1467			1268	1082	932		679				423	256
NA	1610	1594	1464	1314	1265	1111	1044		687	640			410	211
Ppy / NA	1585	1460			1268	1105	929		679				423	253
Ppy / NA (ind.)	1589	1470		1330	1268	1105	925		677				422	235
Ppy / Cu / NA	1568	1475	1449	1330	1273	1107	925	770	261					
Ppy / Cu / NA (ind)	1578	1475	1454	1335	1262	1133	925	770	682				425	246
PA	1621	1595	1464	1374	1268	1108	1015		679	631			426	254
Ppy / PA	1585	1464			1268	1112	925		687				433	251
Ppy / PA (ind.)	1573	1467		1396	1268	1101	956		677				428	246
Ppy / Cu / PA	1589	1475		1396	1288	1134	972	796	692	624			407	230
Ppy / Cu / PA (ind)	1578	1480	1454	1340	1268	1107	925	791	682	649			422	249
QA														
Ppy / QA	1582	1470	1412	1371	1265	1108	929	784	685	637			429	259
Ppy / QA (ind.)	1589	1486	1400	1335	1268	1111	936	780	682	624			412	241
Ppy / Cu / QA		1464		1392	1268	1107	925	785	682				422	
Ppy / Cu / QA (ind)		1470		1382	1268	1107	925	785	677				429	241
INA	1614	1572	1415	1335	1268	1108	1035		669				423	210
Ppy / INA		1480	1441	1340	1262	1138	925	775	677				422	251
Ppy / INA (ind.)		1480	1440	1325	1268	1133	925	785	677				422	251
Ppy / Cu / INA		1470		1392	1268	1138	925	785	682				428	251
Ppy / Cu / INA (ind)	1615	1537	1475	1335	1262	1138	956	785						235

Raman spektrumu alınan polipirol filmleri	C=O,g	C=C,g C=N,g	C=C,g	C-O, dib	Pyr.h. def	C-N,g N-H, dib	C-O,g	C-O,g	COO ⁻	C-H, ddb	C-H, ddb BF ₄ ⁻	C-H, ddb	C-C,b	C-N-C, def.	Ag np
2,4prddiCOOH	1614	1576		1428	1329	1257	1191	1108	1021		784	679		448	246
Ppy / 2,4prddiCOOH		1589	1464			1268		1107	1086	931	677			422	251
Ppy / 2,4prddiCOOH (ind.)		1589	1464			1268		1107	1081	931	677			422	251
Ppy / Cu / 2,4prddiCOOH		1589	1464			1268		1107	1081	931	677			422	251
Ppy / Cu / 2,4prddiCOOH (ind.)		1589	1464			1268		1107	1086	931	677			422	251
2,5prddiCOOH	1621				1377	1230	1178	1140			795	647		416	261
Ppy / 2,5prddiCOOH						1262		1107	1086	931		682		422	
Ppy / 2,5prddiCOOH (ind.)								1107		930		682		422	241
Ppy / Cu / 2,5prddiCOOH			1480	1449	1340			1138	1065	925	770			422	241
Ppy / Cu / 2,5prddiCOOH (ind.)			1480	1449	1340			1138	1065	925	770				
2,6prddiCOOH	1640	1572	1451		1325	1275		1108	1002		762	650		402	205
Ppy / 2,6prddiCOOH		1584	1471			1270		1110		927		679		426	
Ppy / 2,6prddiCOOH (ind.)		1584	1467			1270		1110		927		679		426	205
Ppy / Cu / 2,6prddiCOOH		1589	1462				1139			927					
Ppy / Cu / 2,6prddiCOOH (ind.)		1560	1467			1270		1106		927		684		421	239
3,4prddiCOOH				1403		1253	1175	1108	1063	975	733	679		426	253
Ppy / 3,4prddiCOOH								1106	1087	942		679		421	252
Ppy / 3,4prddiCOOH (ind.)										942					243
Ppy / Cu / 3,4prddiCOOH		1593	1462			1265		1106	1087	927		679		421	252
Ppy / Cu / 3,4prddiCOOH (ind.)		1593	1462			1265		1106	1087	927		679		421	252
3,5prddiCOOH	1615		1460		1390	1268	1195	1111	1034	941	718	653		433	246
Ppy / 3,5prddiCOOH			1476			1265		1110		927		674		426	252
Ppy / 3,5prddiCOOH (ind.)			1476			1265		1110		927		684		426	252
Ppy / Cu / 3,5prddiCOOH			1481	1446						914					234
Ppy / Cu / 3,5prddiCOOH (ind.)								1110				679		421	252

7.6. Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi İle Karakterizasyonu

0.1M TBABF₄ destek elektroliti, %1 su, 0.1 M pirol ve 0.1 M piridin karboksilik asitler varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile - 0.8 / +1.0 V, -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında potansiyel taramalı olarak yaklaşık 10 mC olacak şekilde elde edilen polipirol filmler Pt disk (0.00785 cm²) üzerinde analizler için hazırlanmıştır. Aynı deney 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ eklenmesi ile yapılarak analiz örnekleri hazırlanmıştır.

Polipirol filmleri hazırlandıktan sonra Pt disk elektrot üzerinde 0.1 M TBABF₄ destek elektroliti ve %1 su içeren asetonitril çözeltisi içinde 0.01 - 10⁵ Hz frekans aralığında, Çizelge 5'da gösterilen OCP (açık devre potansiyeli) değerlerinde 3 tekrarlı olarak empedans ölçümleri alınarak elektriksel özellikleri incelenmiştir. Empedans verileri, Nyquist Grafiği: Z''- Z' ve Bode Grafiği: faz açısı-log frekans şeklinde hazırlanmıştır. ZSimpwin V3.50 yazılımı ile çeşitli eşdeğer devreler arasından uygun olan devre belirlenmiştir. Belirlenen eşdeğer devre ile çakıştırma yüzdeleri (χ^2) yaklaşık 10⁻³-10⁻⁴ aralığında olduğu Çizelge 6'de verilmiştir. Kullanılan eşdeğer devrelerdeki bileşenlerin, filmin hangi bölgesi hakkında bilgi verdiği Şekil 7.74'de gösterilmiştir.



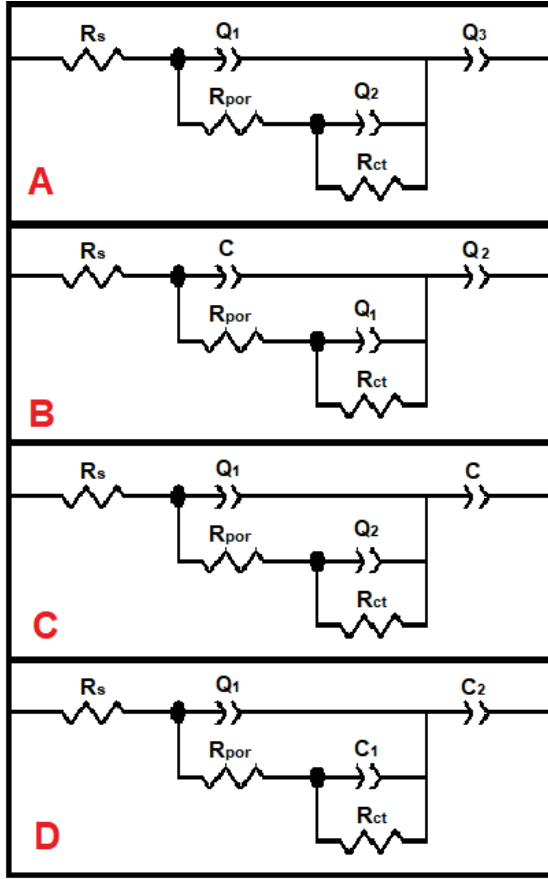
Şekil 7.74. Eşdeğer devre gösterimi

Çizelge 5. Piridin karboksilik asit varlığında elde edilen polipirol fimlerin OCP değerleri

	-0,8/+1,0 V	-0,8/+1,2 V	-0,8/+1,4 V
Ppy	0.041	-0.029	-0.006
Ppy/Cu	-0.099	-0.384	-0.315
Ppy/NA	-0.287	-0.407	-0.319
Ppy/Cu/NA	-0.348	-0.315	-0.303
Ppy/PA	-0.242	-0.218	-0.163
Ppy/Cu/PA	-0.268	-0.288	-0.229
Ppy/QA	-0.289	-0.331	-0.038
Ppy/Cu/QA	-0.362	-0.198	-0.314
Ppy/INA	-0.315	-0.338	-0.279
Ppy/Cu/INA	-0.308	-0.132	-0.297
Ppy/2,4prddiCOOH	-0.338	-0.247	-0.258
Ppy/Cu/2,4prddiCOOH	-0.329	-0.283	-0.314
Ppy/2,5prddiCOOH	-0.297	-0.273	-0.274
Ppy/Cu/2,5prddiCOOH	-0.318	-0.296	-0.297
Ppy/2,6prddiCOOH	-0.275	-0.271	-0.297
Ppy/Cu/2,6prddiCOOH	-0.312	-0.285	-0.298
Ppy/3,4prddiCOOH	-0.280	-0.195	-0.237
Ppy/Cu/3,4prddiCOOH	-0.334	-0.315	-0.316
Ppy/3,5prddiCOOH	-0.298	-0.297	-0.294
Ppy/Cu/3,5prddiCOOH	-0.311	-0.267	-0.094

7.6.1. Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerin Eşdeğer Devreleri

Ppy ve Ppy/Cu çözeltilerinde farklı gerilim aralıklarda piridinkarboksilik asitlerin varlığında elde edilen polipirol filmlerin, EIS ile uyumlu eşdeğer devreleri Şekil 7.75'de ve bu eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren grafikler birbirine benzer olduğundan sadece birkaç örnekle Şekil 76-78 arasında gösterilmektedir.



Şekil 7.75. Piridin karboksilik asitler varlığında Ppy ve Ppy/Cu çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin EIS ile elde edilen eşdeğer devreleri

A: Piridin karboksilik asit türevleri ile Ppy ve Ppy/Cu çözeltilerinde elde edilen filmlerin EIS sonuçlarının %80'i A eşdeğer devresi ile uyumludur. A eşdeğer devresi ile uyumlu olmayan Ppy filmler B, C ve D'de verilmiştir.

B: -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında Ppy/Cu çözeltilerinde elde edilen polipirol filmler,

-0.8 / +1.2 V gerilim aralığında Ppy/NA çözeltilisinde elde edilen polipirol,

-0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında Ppy/Cu/PA çözeltilisinde elde edilen polipirol filmler,

-0.8 / +1.2 V gerilim aralığında Ppy/QA çözeltilisinde elde edilen polipirol,

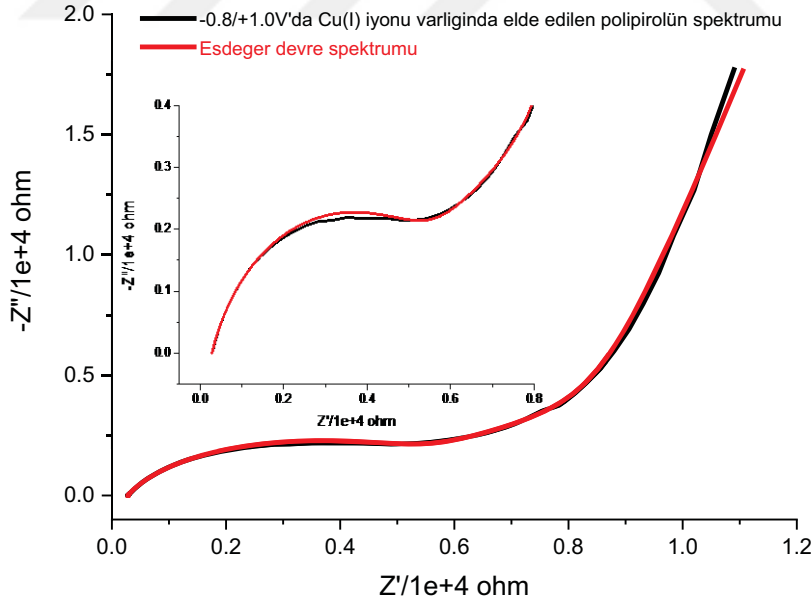
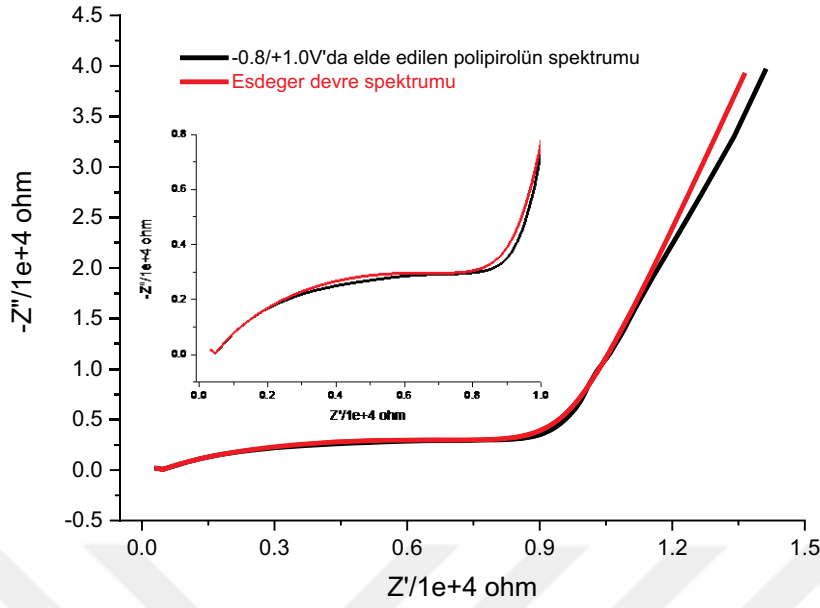
-0.8 / +1.0 V gerilim aralığında Ppy/Cu/INA çözeltilisinde elde edilen polipirol,

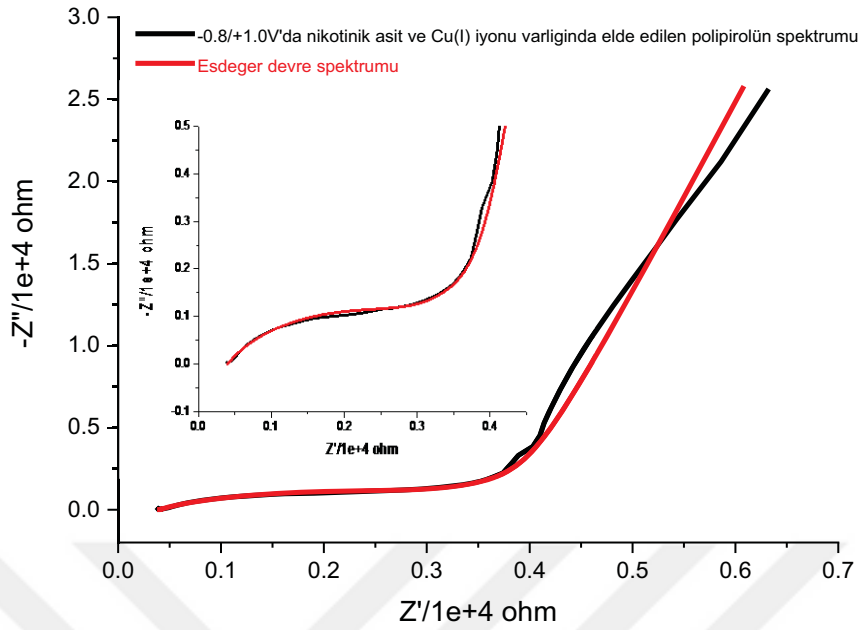
-0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında Ppy/2,4prddiCOOH çözeltilisinde elde edilen polipirol filmler,

C: -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında Ppy çözeltilisinde elde edilen polipirol filmler,

-0.8 / +1.0 V gerilim aralığında Ppy/QA çözeltilisinde elde edilen polipirol filmler,

D: -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında Ppy/Cu/INA çözeltilisinde elde edilen polipirol filmler

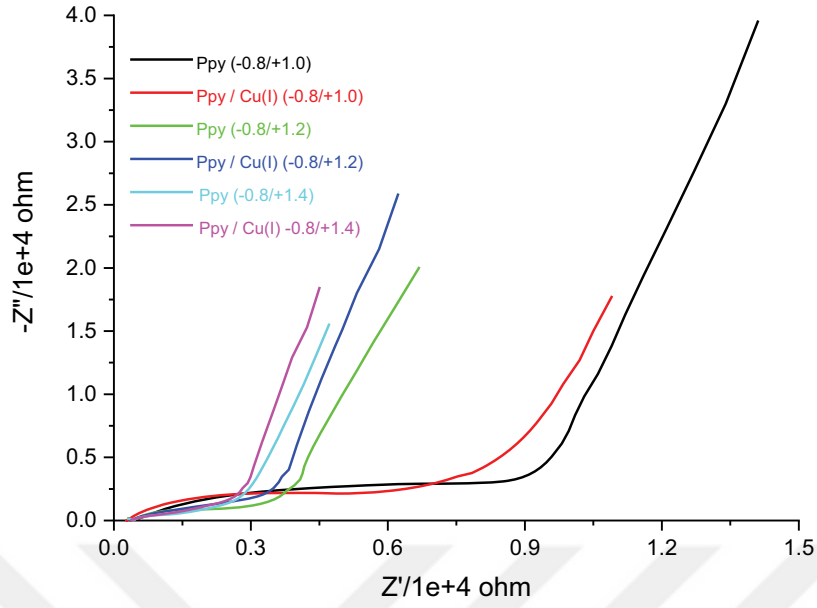




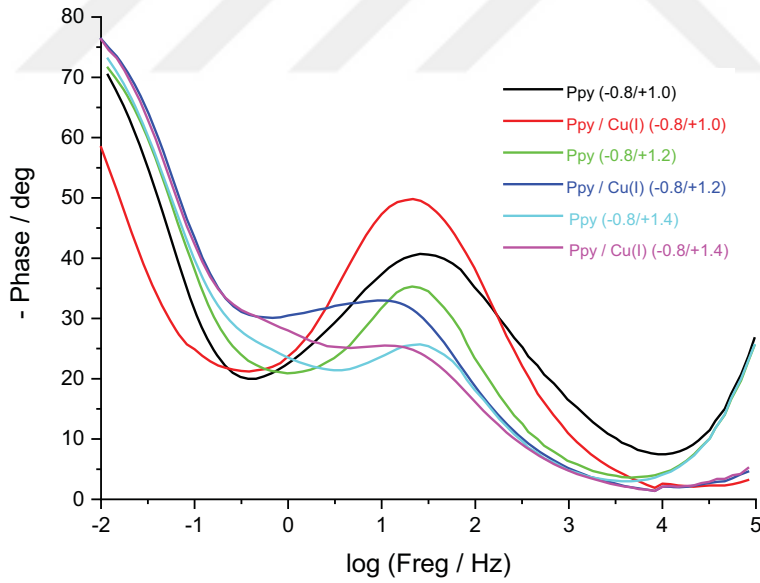
Şekil 7.78. Piro/Cu/NA çözeltisi içinde -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipirrol filmin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Nyquist grafiği

7.6.2. Piro/Cu Çözeltisi ve Piridin Karboksilik Asitler ile Cu(I) İyonu Varlığında Elde Edilen Polipirrol Filmlerin Empedans Spektrumları

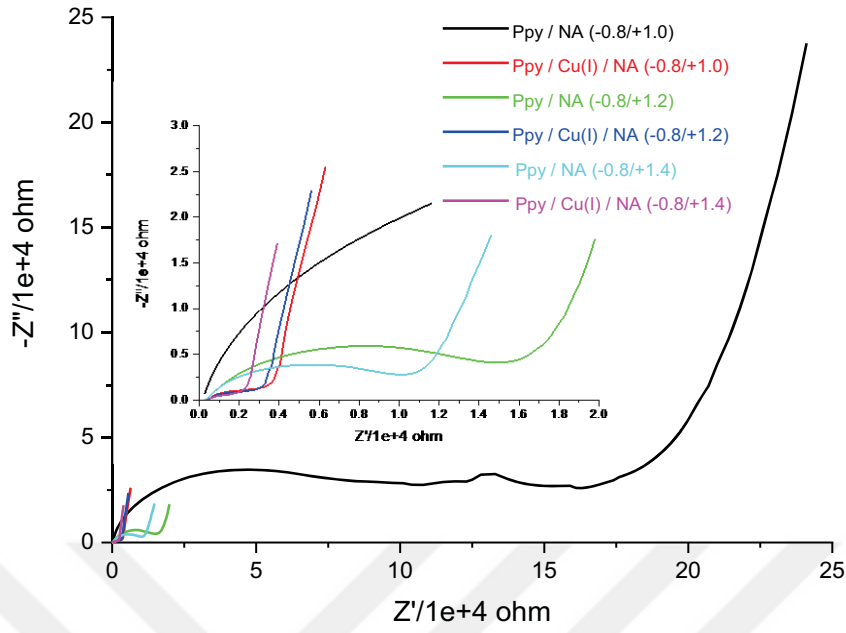
Şekil 7.79'de Nyquist (Z'' - Z') grafiği incelendiğinde -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen Ppy filmin direnci oldukça yüksektir. Direnç önce ani bir düşüş gösterdikten sonra pozitif potansiyellere kaydıkça daha yavaş düşmektedir. Piro/Cu(I) çözeltilerinde elde edilmiş Ppy filmlerin dirençleri, piro çözeltilerinde elde edilene göre tüm gerilim aralıklarında biraz daha düşük çıkmıştır. Bu durum gözeneklerin Cu(I) iyonu dolması ile açıklanabilir. Ayrıca +1.1 V gerilimden sonra Cu(I) iyonu Cu(II) iyonuna dönüşür ve Cu(II) iyonu da polimer oluşumuna katıldığından dolayı -0.8 / +1.0 V gerilim aralığından sonra ani bir direnç düşüşü gözlenir. Şekil 7.80'de Bode grafiği incelendiğinde Piro/Cu(I) çözeltisinde -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında elde edilen polipirrol filmlerin kapasitif özelliklerinin daha baskın olduğu gözlenmektedir.



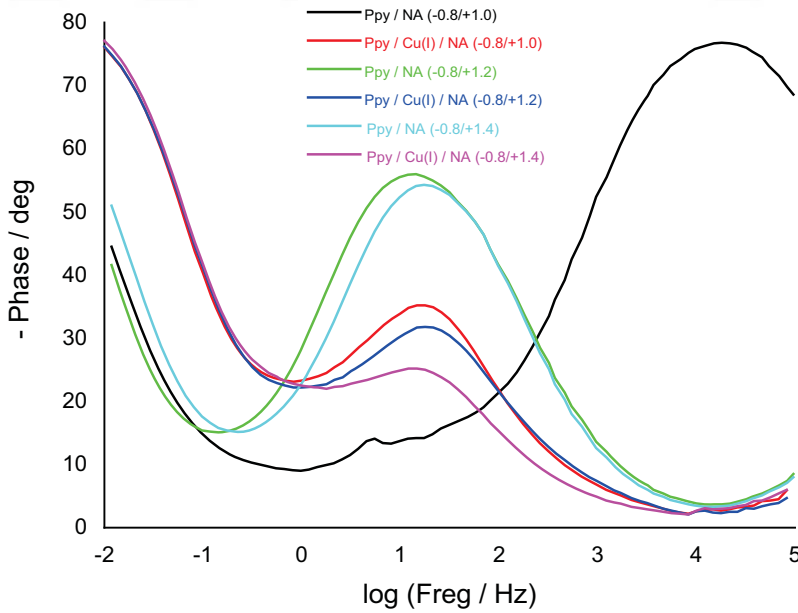
Şekil 7.79. PiroI ve PiroI/Cu çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiroI filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z'' - Z') grafiğı



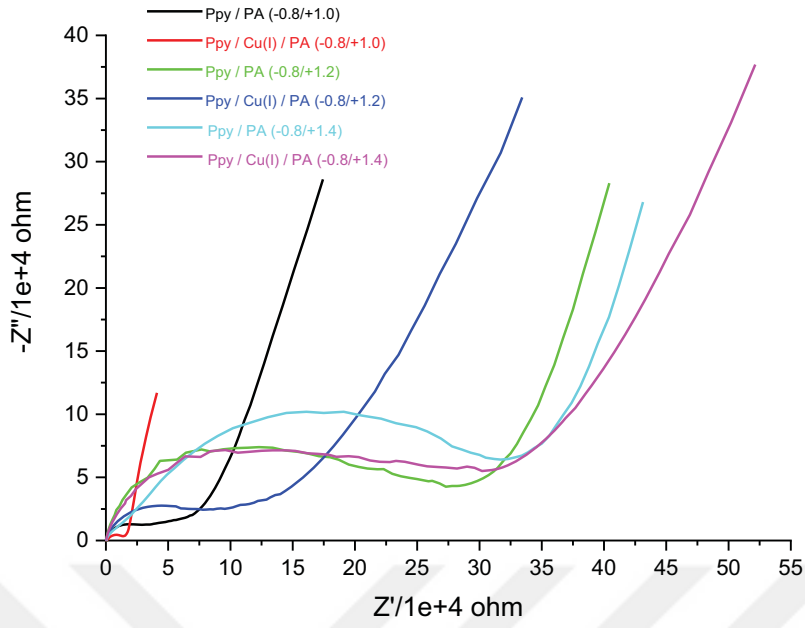
Şekil 7.80. PiroI ve PiroI/Cu çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiroI filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiğı



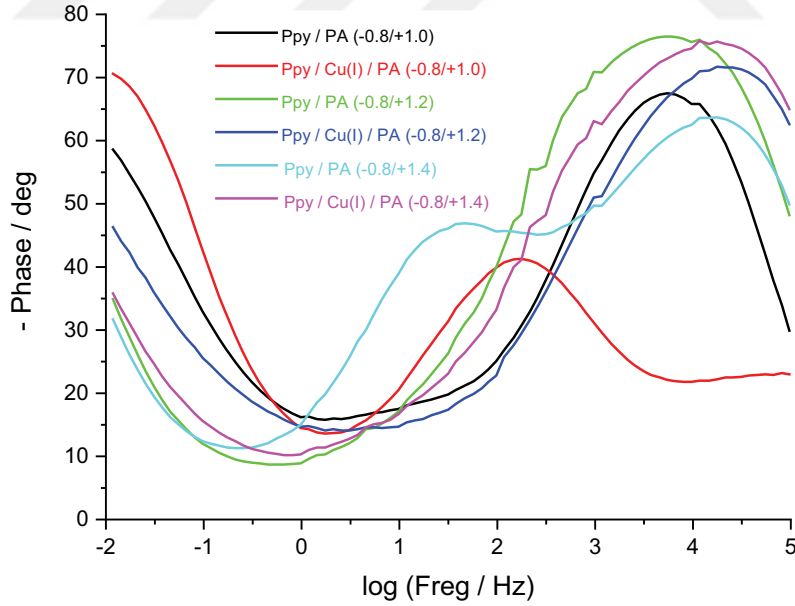
Şekil 7.81. Pirol/NA ve Pirol/Cu/NA çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z'' - Z') grafiği



Şekil 7.82. Pirol/NA ve Pirol/Cu/NA çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği



Şekil 7.83. Pirol/PA ve Pirol/Cu/PA çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z'' - Z') grafiği

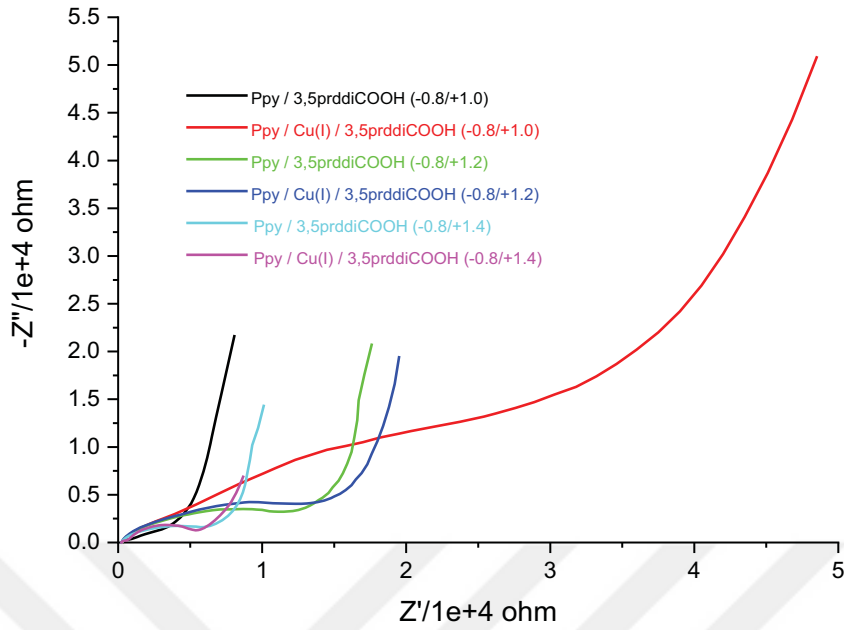


Şekil 7.84. Pirol/PA ve Pirol/Cu/PA çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği

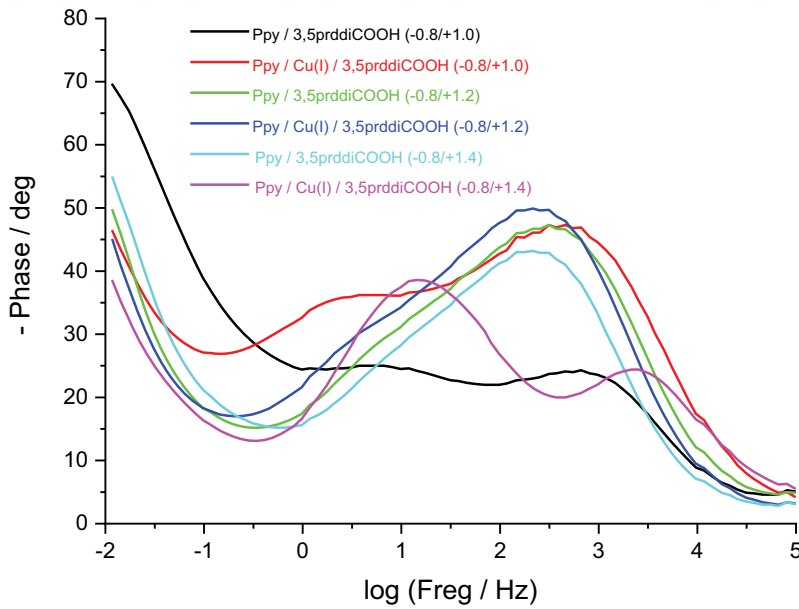
Şekil 7.81’de Nyquist (Z'' - Z') grafiği incelendiği zaman nikotinic asit ilavesi ile -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında Pirol/NA çözeltisinde elde edilen polipirol filminin oldukça yüksek direnç gözlenmektedir. Ayrıca Pirol/Cu/NA çözeltisinde elde edilen polipirol filmler gözenekler Cu(I) iyonu ile dolduğu için oldukça düşük direnç göstermektedir. Pirol/NA ve Pirol/Cu/NA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmler incelendiğinde daha yüksek potansiyellere çıkıldıkça daha düşük dirençlere kaydığı gözlenmektedir. Şekil 7.82’de Bode grafiği incelendiğinde Pirol/Cu/NA çözeltisinde tüm gerilim aralıklarında elde edilen polipirol filmlerin kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir.

Şekil 7.83’de Nyquist grafiği incelendiğinde de pikolinik asitin diğer piridin karboksilik asitlerden farklı olduğu empedans ölçümlerinde gözlenmektedir. -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında çok ince polipirol filmi oluşurken -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında polipirol film daha fazla oluşmaktadır. Voltamogramlarda görülen bu durum Nyquist grafiğinde de net bir şekilde gözlenmektedir. Direnç değerlerine bakarsak pozitif potansiyel değeri arttıkça dirençte artmaktadır. Ortama Cu(I) iyonu eklenmesi ile toplam direnç diğer asitlere benzer olarak düşmektedir. Şekil 7.84’de Bode grafiği incelendiğinde Pirol/Cu/PA çözeltisinde -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin en yüksek kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir.

Şekil 7.85’de Nyquist grafiği incelendiğinde Cu(I) iyonunun 3,5prddiCOOH ile kompleks oluşturduğu için -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında Pirol/Cu/3,5prddiCOOH çözeltisinde elde edilen polipirol filmin direnci diğerlerine göre oldukça yüksektir. Pirol/3,5prddiCOOH ve Pirol/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerde -0.8 / +1.2 V ile -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında ise birbirlerine oldukça yakın direnç değerleri gözlenmiştir. Şekil 7.86’de Bode grafiği incelendiğinde Pirol/3,5prddiCOOH çözeltisinde -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin en yüksek kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 7.85. Piro/3,5prddiCOOH ve Piro/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiro/ol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiği



Şekil 7.86. Piro/3,5prddiCOOH ve Piro/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiro/ol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği

Empedans spektroskopisi çalışması gerçekleştirilen QA, INA, 2,4prddiCOOH, 2,5prddiCOOH, 2,6prddiCOOH ve 3,4prddiCOOH ile elde edilen polipirol filmlere ait Nyquist Bode eğrileri Ek 25-36'da verilmiştir. Ek 25-36 arasında gösterilen piridin karboksilik asit türevleri ile elde edilen polipirol filmleri incelendiğinde,

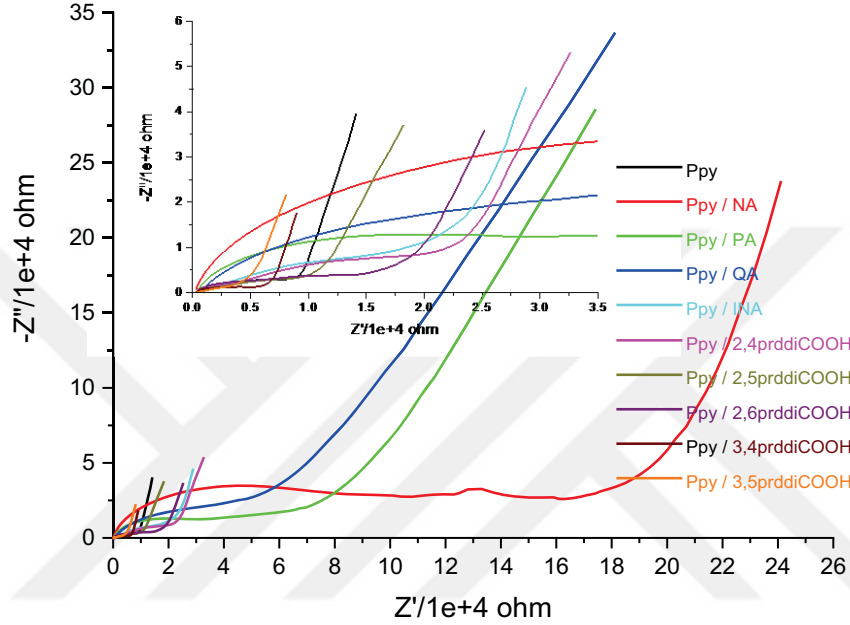
- Pirol/QA ve Pirol/Cu/QA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin nyquist grafiği incelendiğinde -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmler en yüksek, -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında en düşük direnç sahip olduğu gözlenmektedir. -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında Cu(I) iyonu ile direnç düşmekte iken -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında direnç artmaktadır. Bu durum +1.1 V geriliminden sonra ortamda Cu(II) iyonu oluşması ve quinaldik asitin Cu(II) iyonu ile kompleks yaparak direnci artırması ile açıklanabilir. Bode grafiğinde Pirol/QA çözeltisinde -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin en yüksek kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir. (Ek 25-26)
- Pirol/INA ve Pirol/Cu/INA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin nyquist grafiği incelendiğinde direncin pozitif potansiyel değerleri arttıkça ve ortama Cu(I) iyonu eklenmesi ile düştüğünü gözlenmektedir. Bode grafiği incelendiğinde Pirol/INA çözeltisinde -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin en yüksek kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir. (Ek 27-28)
- Pirol/2,4prddiCOOH ve Pirol/Cu/2,4prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin nyquist grafiği incelendiğinde direncin pozitif potansiyel değerleri arttıkça ve ortama Cu(I) iyonu eklenmesi ile düştüğünü gözlenmektedir. Bode grafiği incelendiğinde Pirol/Cu/2,4prddiCOOH çözeltisinde -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin en yüksek kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir. (Ek 29-30)
- Pirol/2,5prddiCOOH ve Pirol/Cu/2,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin nyquist grafiği incelendiğinde Pirol/Cu/2,5prddiCOOH çözeltilerinde -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında elde edilen polipirol filmlerde direnç Pirol/2,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlere göre daha yüksek iken -0.8 / +1.4 V gerilim

aralığında elde edilen polipirol filmde ise Cu(I) iyonunun direnci düşürdüğünü gözlenmektedir. Bode grafiği incelendiğinde Pirol/Cu/2,5prddiCOOH çözeltisinde -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin en yüksek kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir. (Ek 31-32)

- Pirol/2,6prddiCOOH ve Pirol/Cu/2,6prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin nyquist grafiği incelendiğinde pozitif potansiyel değerleri arttıkça polipirol filminin direncinin düştüğünü ve Cu(I) iyonu ile -0.8 / +1.2 V ve 0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında elde edilen polipirol filmlerde de belirgin bir direnç değişimi gözlenmemekle birlikte -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmde Cu(I) iyonu 2,6prddiCOOH ile kompleks oluşturarak direncin belirgin ölçüde yükselttiği gözlenmektedir. Bode grafiği incelendiğinde Pirol/2,6prddiCOOH çözeltisinde -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin en yüksek kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir. (Ek 33-34)
- Pirol/3,4prddiCOOH ve Pirol/Cu/3,4prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin nyquist grafiği incelendiğinde Cu(I) iyonunun 3,4prddiCOOH ile kompleks oluşturduğu için -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında Pirol/Cu/3,4prddiCOOH çözeltisinde elde edilen polipirol filmin direnci diğerlerine göre oldukça yüksektir. -0.8 / +1.2 V ile -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında Pirol/3,4prddiCOOH ve Pirol/Cu/3,4prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerde ise neredeyse tamamen çakışık olduğu gözlenmektedir. Bode grafiği incelendiğinde Pirol/Cu/3,4prddiCOOH çözeltisinde tüm gerilim aralıklarında elde edilen polipirol filmin en yüksek kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir. (Ek 35-36)

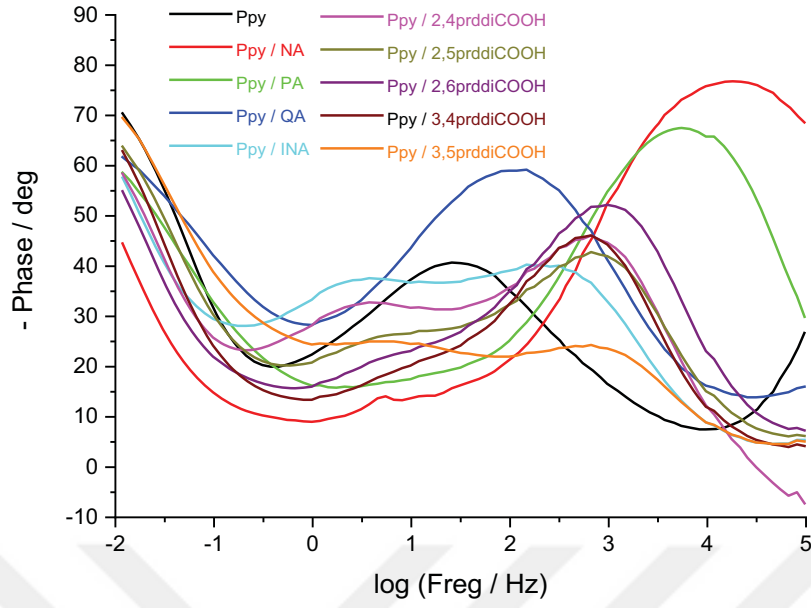
7.6.3. Farklı Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerinin Elektrokimyasal Empedans Spektrumlarının Karşılaştırılması

Piridindikarboksilik asitler ile 3 farklı gerilim aralığında elde edilen polipirolün, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisinde alınmış empedanslarının Nyquist ve Bode grafikleri yardımıyla aynı koşullar altındaki etkileri incelenmiştir.

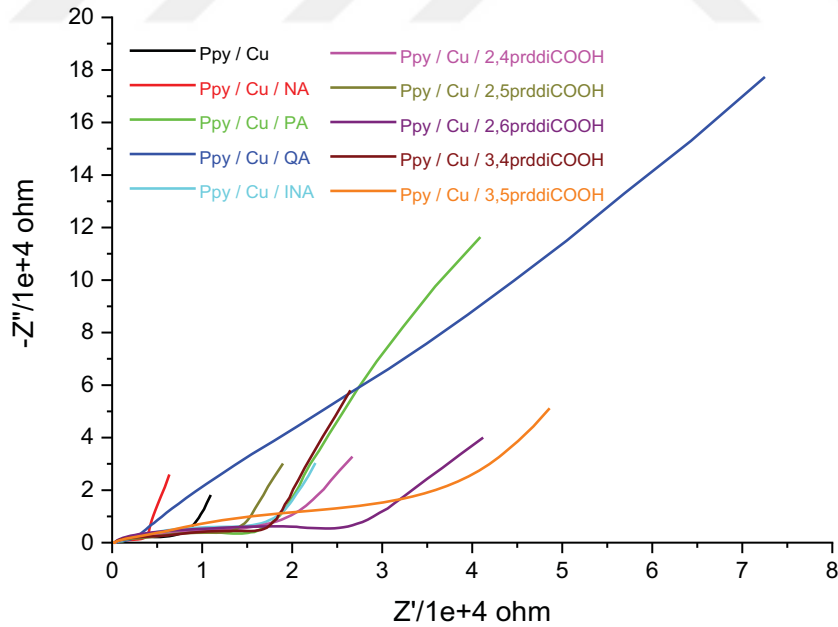


Şekil 7.87. Piyol çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiği

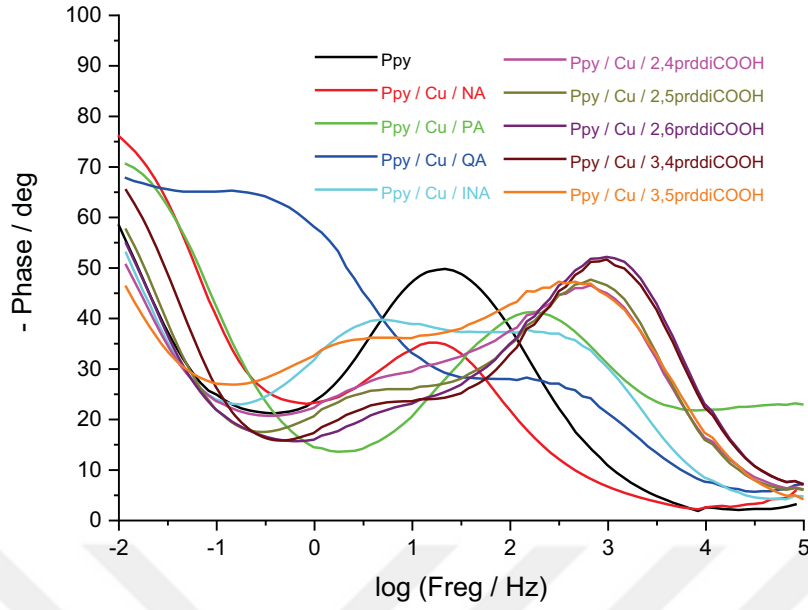
Şekil 7. 87'de Nyquist grafiği incelendiğinde, -0.8 / +1.0V gerilim aralığında özellikle Ppy/NA olmak üzere Ppy/PA ve Ppy/QA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin yüksek dirençlere sahip olduğu ve Şekil 7.88'da Bode grafiğinde Ppy/3,4prddiCOOH ve Ppy/3,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin daha yüksek kapasitif etkiye sahip olduğu net bir şekilde gözlenmektedir.



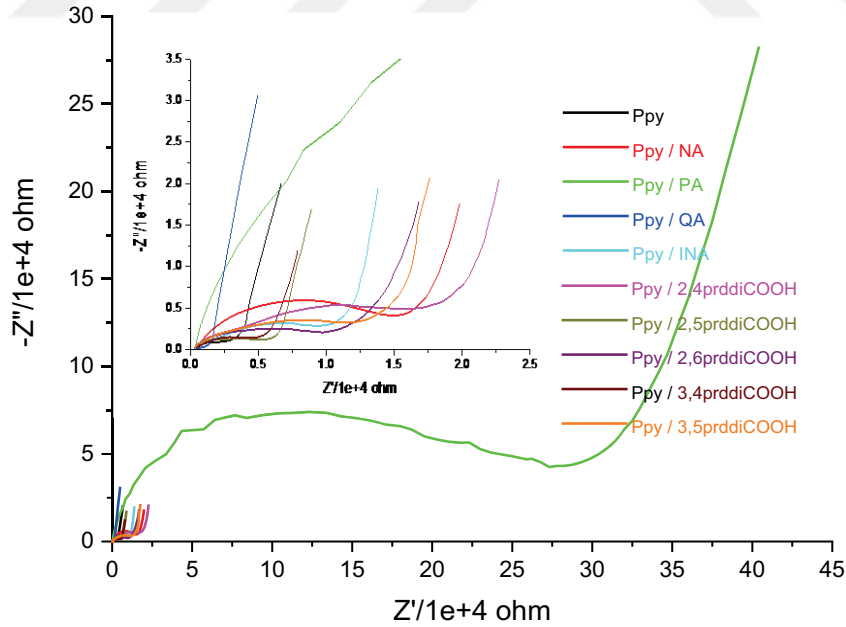
Şekil 7.88. Piyol çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipiyol filmin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği



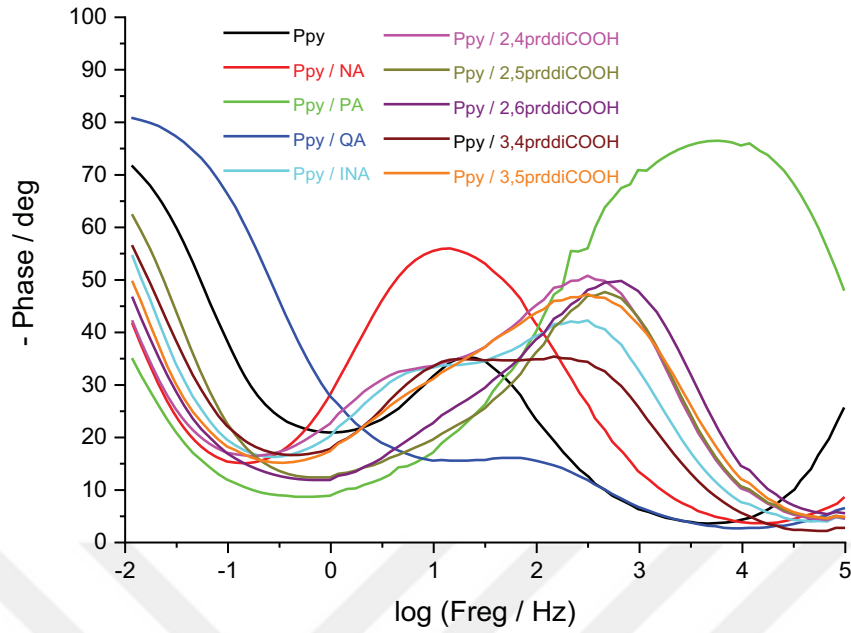
Şekil 7.89. Piyol/Cu(I) çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipiyol filmin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiği



Şekil 7.90. Piyol/Cu(I) çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilen polipiyol filmin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği



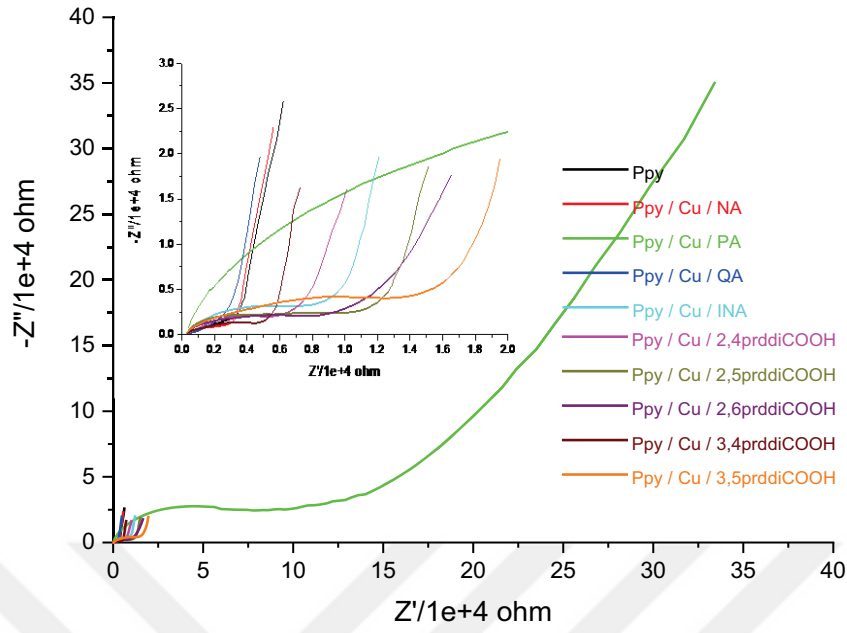
Şekil 7.91. Piyol çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında elde edilen polipiyol filmin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiği



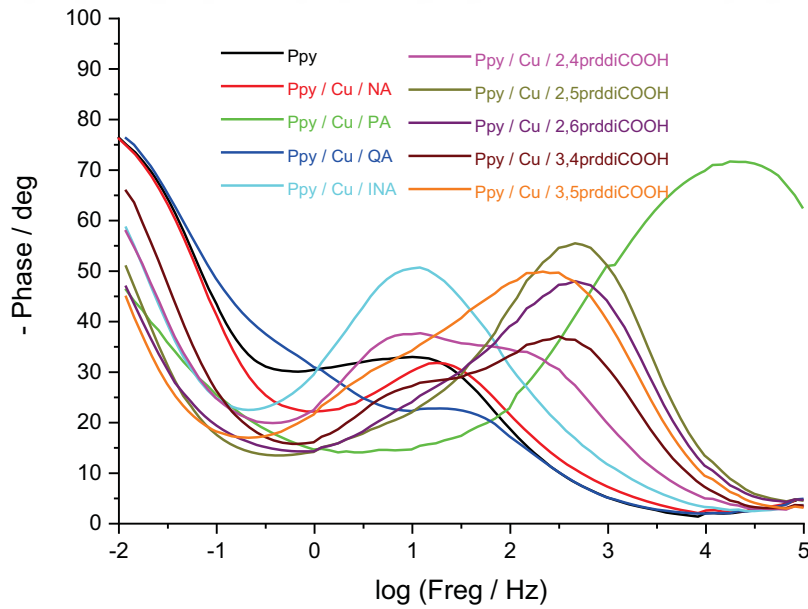
Şekil 7.92. Pirol çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği

Şekil 7.89'da Nyquist grafiği incelendiğinde, -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında Ppy/Cu/2,6prddiCOOH ve Ppy/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin yüksek dirençlere sahip olduğu ve Şekil 7.90'de Bode grafiğinden Ppy/Cu/NA çözeltisinde elde edilen polipirol filmin daha fazla kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir.

Şekil 7.91'de Nyquist grafiği incelendiğinde, -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında Ppy/PA çözeltisinde elde edilen polipirol filmin oldukça yüksek dirence sahip olduğu ve Şekil 7.92'de Bode grafiğinden Ppy/PA çözeltisinde elde edilen polipirol filmin en düşük kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir. Ppy/QA çözeltisinde elde edilen polipirol filmin ise en yüksek kapasitif etkiye sahip olmasına rağmen en düşük dirence sahip olduğu gözlenmektedir.

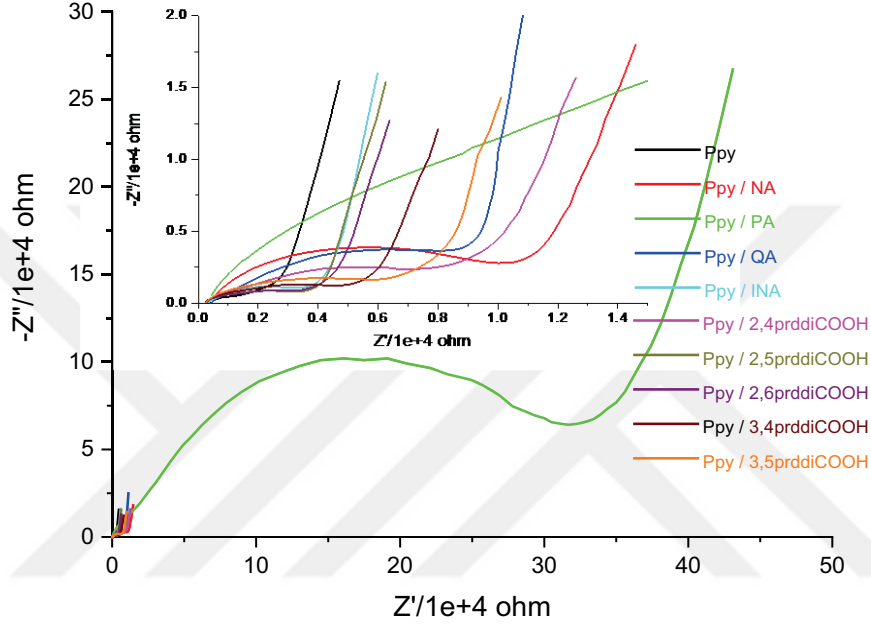


Şekil 7.93. Piyol/Cu(I) çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında elde edilen polipiyol filmin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiği



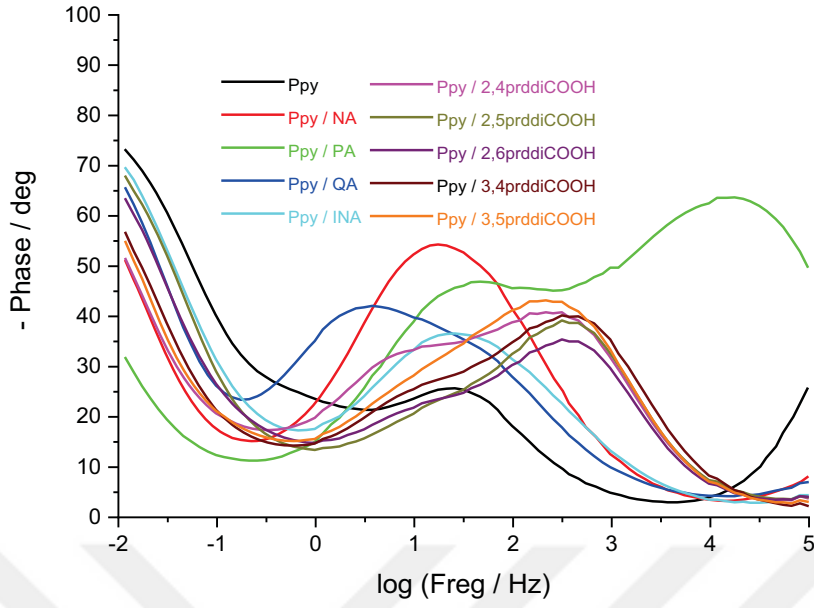
Şekil 7.94. Piyol/Cu(I) çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında elde edilen polipiyol filmin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği

Şekil 7.93'de Nyquist grafiği incelendiğinde, -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında Ppy/Cu/PA ve daha sonra Ppy/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin yüksek dirençlere sahip olduğu ve Şekil 7.94'de Bode grafiğinden Ppy/Cu/QA çözeltisinde elde edilen polipirol filmin daha fazla kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir.

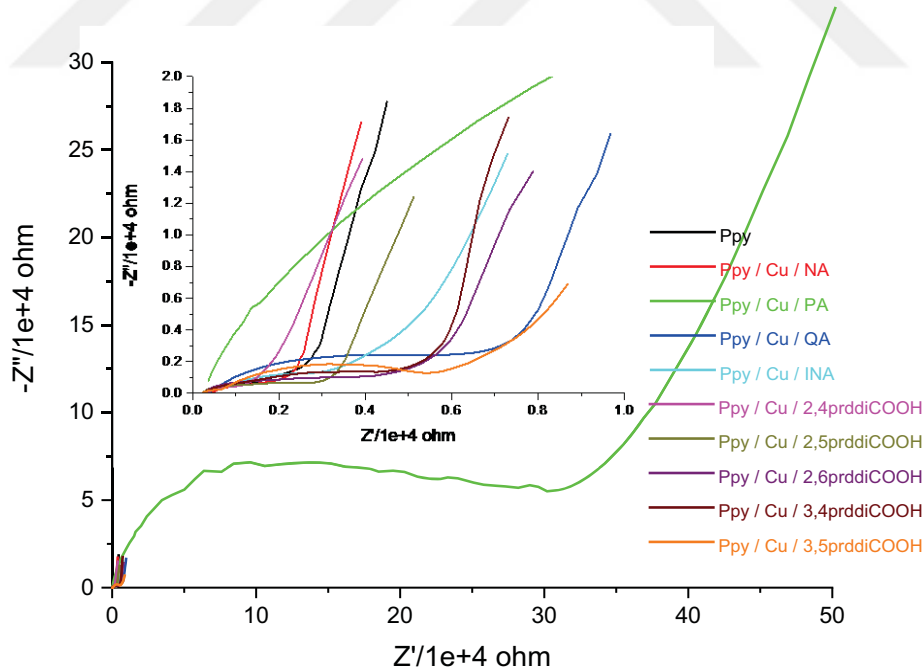


Şekil 7.95. Pirol çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipirol filmin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonytril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiği

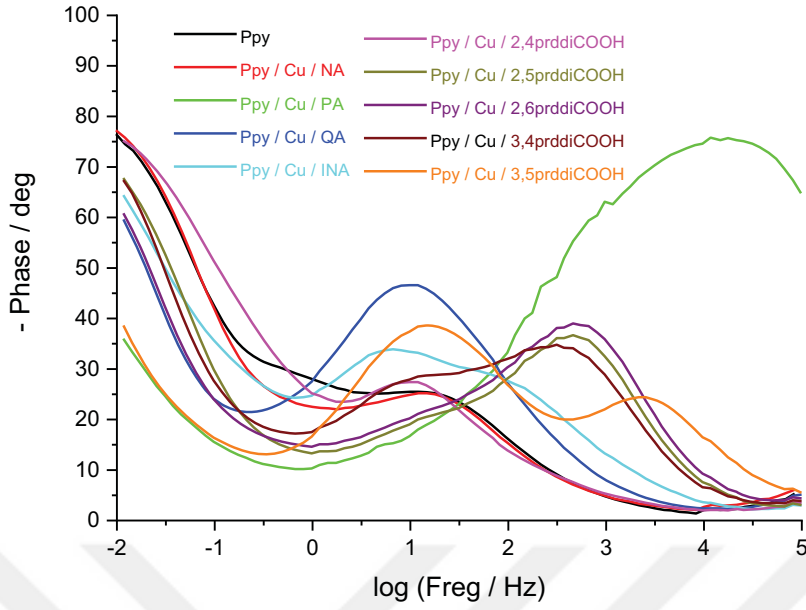
Şekil 7.95'de Nyquist grafiği incelendiğinde, -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında Ppy/PA ve daha sonra Ppy/NA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin yüksek dirençlere sahip olduğu ve Şekil 7.96'de Bode grafiğinden Ppy çözeltisinde elde edilen polipirol filmin daha fazla kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 7.96. Piyol çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipiyol filmin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği



Şekil 7.97. Piyol/Cu(I) çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipiyol filmin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiği



Şekil 7.98. Piyol/Cu(I) çözeltisi içinde 0,1 M piridindikarboksilik asitler varlığında -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elde edilen polipiyol filmin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği

Şekil 7.97’de Nyquist grafiği incelendiğinde, -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında Ppy/Cu/PA ve daha sonra Ppy/Cu/QA çözeltisinde elde edilen polipiyol filmlerin yüksek dirençlere sahip olduğu ve Şekil 7.98’da Bode grafiğinden Ppy, Ppy/NA ve Ppy/Cu/,4prddiCOOH çözeltisinde elde edilen polipiyol filmlerin daha fazla kapasitif etkiye sahip olduğu gözlenmektedir.

7.6.4. Farklı Piridin Karboksilik Asitlerin ve Cu(I) İyonunun Varlığında Elde Edilen Polipiyol Filmlerin Eşdeğer Devreler ile Çakışma Parametreleri

Tüm gerilim aralıklarında piridin karboksilik asitler varlığında elde edilmiş polipiyol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisinde alınan empedans ölçümlerinin açık şekilde bölüm 7.6.1 de gösterilen $R_s(Q_1(R_{por}(Q_2R_{ct})))Q_3$ eşdeğer devresi ile çakışan parametrelerine ait sonuçları Çizelge 6’da gösterilmiştir. Bu çizelge asitlerin davranışının daha rahat yorumlanabilmesi için -0.8 / +1.0 V, -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarına göre ayrı çizelgeler halinde ek 37-39’da gösterilmiştir.

Ek 37'de gösterilen çizelgede -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elde edilmiş polipirol filmlerin, EIS eğrilerinin $R_s(Q_1(R_{por}(Q_2R_{ct})))Q_3$ devresi ile çakışan parametreleri incelendiğinde Ppy/NA, Ppy/PA ve Ppy/QA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin R_{por} ve R_{ct} değerleri, diğer piridin karboksilik asit türevlerinden oldukça fazla olduğu, Ppy/Cu/NA ve Ppy/Cu/PA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerde ise bu değerlerin düşüş gösterdiği fakat Ppy/Cu/QA çözeltisinde elde edilen polipirol filmin yine en yüksek R_{ct} değerlerine sahip olduğunu görmekteyiz.

Ek 38 ve 39'da gösterilen çizelgelerde -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında elde edilmiş polipirol filmlerin, EIS eğrilerinin $R_s(Q_1(R_{por}(Q_2R_{ct})))Q_3$ devresi ile çakışan parametreleri incelendiğinde ise Ppy/PA ve Ppy/Cu/PA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin diğer piridin karboksilik asit türevleriyle elde edilen polipirol filmlerden oldukça yüksek R_{por} ve R_{ct} değerlerine sahip olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 6 incelendiği zaman, çözelti direncinin (R_s) oldukça düşük olduğu toplam direnç (R_{top}) incelendiği zaman ise -0.8 / +1.0 V'dan -0.8 / +1.4 V'a gidildikçe azaldığı görülmekte ve bu durumda iletkenlik arttığını söyleyebiliriz. Bu durum hızlı birikme durumunda gözenekliliğin fazla olması ile açıklanabilir. Sadece Ppy/PA ve Ppy/Cu/PA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmler de daha pozitif son potansiyel değerlerine gidildikçe toplam direnci artmaktadır, pikolinik asit diğer asitlerden farklı olarak polimer oluşumunu inhibe ettiği bundan dolayı diğer asitlerden farklı sonuçlar verdiği tüm çalışmalarda olduğu gibi burada da görülmektedir.

R_{por} değerleri saf polipirolde artan pozitif potansiyellerde değişiklik göstermezken Ppy/Cu'da dahil olmak üzere diğer bütün piridin karboksilik asit ile daha pozitif son potansiyellerde elde edilen polipirol filmlerde düşüş gözlemiştir. R_{por} değerlerindeki bu düşüş polipirol filmlerindeki gözenekliliğin artması ile açıklanabilir. Ppy/PA, Ppy/Cu/PA, Ppy/2,4prddiCOOH filmlerinde -0.8/+1.2 gerilim aralığında R_{por} azalmış ve Ppy/Cu/PA, Ppy/Cu/INA, Ppy/3,5prddiCOOH filmlerinde -0.8/+1.2 gerilim aralığında artış göstermiştir.

R_{ct} değerleri, polipirol filmlerde daha pozitif potansiyel değerlerinde dūşūş göstermiştir. Ppy/Cu, Ppy/Cu/NA, Ppy/3,5prddiCOOH filmlerinde -0.8/+1.2 gerilim aralığında artış ve Ppy/QA, Ppy/Cu/INA, Ppy/5,5prddiCOOH filmlerinde -0.8/+1.2 gerilim aralığında azalma göstermiştir. Ppy/PA ve Ppy/Cu/PA filmlerinde ise daha pozitif potansiyellere gidildikęe R_{ct} değerlerinde ciddi artışlar gözlenmiştir. Bu durum PPy filmleri yüzeyinde çözeltili içindeki elektron aktarım direncinin aşırı yükselgenme nedeniyle bozunma yoluyla artışını düşündürmektedir.



Çizelge 6. Ppy çözeltisinde, piridin karboksilik asitlerin varlığında yaklaşık 10 mC olacak şekilde elde edilen polipirrol filmlerin elektrokimyasal polimerizasyonu 0.1M TBABF₄ destek elektroliti ile %1 su içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin R_s(Q₁(R_{por}(Q₂R_{ct})))Q₃ devresi ile çıkan parametrelere ait sonuçlar

Kaplama	R _s / Ω cm ²	Q ₁ / F cm ⁻²	R _{por} / Ω cm ²	Q ₂ / F cm ⁻²	R _{ct} / Ω cm ²	Q ₃ / F cm ⁻²	R _{top} Ω cm ²	χ ²
Ppy +1.0V	0.67	4.90x10 ⁻⁷	2.83	2.24x10 ⁻³	73.46	0.04	76.96	3.27x10 ⁻⁴
Ppy +1.2V	0.50	3.66x10 ⁻⁷	2.65	5.78x10 ⁻³	28.66	0.08	31.81	3.90x10 ⁻³
Ppy +1.4V	0.00	2.53x10 ⁻⁷	3.06	1.62x10 ⁻²	24.65	0.11	27.71	3.15x10 ⁻³
Ppy/Cu +1.0V	2.19	2.22x10 ⁻³	47.10	6.65x10 ⁻²	15.17	0.09	64.46	3.18x10 ⁻⁴
Ppy/Cu +1.2V	0.93	1.16x10 ⁻⁷	1.91	1.00x10 ⁻²	27.77	0.07	30.61	4.11x10 ⁻⁴
Ppy/Cu +1.4V	0.00	4.63x10 ⁻⁸	2.94	2.21x10 ⁻²	22.35	0.10	25.29	7.82x10 ⁻⁴
Ppy/NA +1.0V	1.51	7.85x10 ⁻⁷	441.09	2.15x10 ⁻⁴	1254.43	0.01	1697.03	2.05x10 ⁻⁴
Ppy/NA +1.2V	2.18	2.31x10 ⁻⁶	0.66	1.42x10 ⁻³	123.87	0.07	126.72	4.76x10 ⁻⁴
Ppy/NA +1.4V	0.00	1.68x10 ⁻⁵	2.71	1.43x10 ⁻³	81.33	0.06	84.04	2.18x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/NA +1.0V	3.15	5.06x10 ⁻³	25.36	0.163	2.41	0.07	30.92	9.92x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/NA +1.2V	2.73	2.54x10 ⁻³	0.45	6.63x10 ⁻³	24.48	0.07	27.65	9.51x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/NA +1.4V	0.00	1.49x10 ⁻⁶	3.27	1.25x10 ⁻²	16.74	0.10	20.01	4.55x10 ⁻⁴
Ppy/PA +1.0V	2.84	4.05x10 ⁻⁶	184.24	5.77x10 ⁻⁴	561.28	0.00	748.36	4.22x10 ⁻⁴
Ppy/PA +1.2V	2.31	1.87x10 ⁻³	92.63	1.14x10 ⁻⁴	1693.25	0.00	1788.18	4.85x10 ⁻⁴
Ppy/PA +1.4V	1.79	5.14x10 ⁻⁶	185.02	3.37x10 ⁻⁵	2424.87	0.00	2611.68	6.76x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/PA +1.0V	3.41	9.92x10 ⁻⁷	4.18	3.23x10 ⁻⁴	119.48	0.01	127.06	9.10x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/PA +1.2V	0.00	3.52x10 ⁻⁴	920.81	4.41x10 ⁻⁶	329.70	0.00	1250.51	2.65x10 ⁻³
Ppy/Cu/PA +1.4V	2.19	2.66x10 ⁻⁷	0.63	2.39x10 ⁻⁵	2403.67	0.00	2406.50	1.70x10 ⁻³

Kaplama	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 / \text{F cm}^{-2}$	$R_{por} / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_2 / \text{F cm}^{-2}$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_3 / \text{F cm}^{-2}$	$R_{top} / \Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Ppy/QA +1.0V	4.37	1.87×10^{-4}	408.36	2.60×10^{-3}	3543.49	0.01	3956.22	5.20×10^{-3}
Ppy/QA +1.2V	0.00	4.97×10^{-8}	3.18	1.71×10^{-2}	9.61	0.05	12.79	1.06×10^{-3}
Ppy/QA +1.4V	2.04	2.26×10^{-5}	1.26	4.82×10^{-3}	33.84	0.06	37.15	2.13×10^{-4}
Ppy/Cu/QA +1.0V	3.08	1.94×10^{-3}	19.63	3.69×10^{-3}	940.43	0.01	963.14	9.75×10^{-4}
Ppy/Cu/QA +1.2V	2.89	7.45×10^{-3}	7.75	3.12×10^{-2}	16.97	0.08	27.60	7.21×10^{-4}
Ppy/Cu/QA +1.4V	2.84	3.78×10^{-3}	38.57	0.1727	3.83	0.08	45.23	7.26×10^{-4}
Ppy/INA +1.0V	2.55	3.98×10^{-4}	20.68	2.59×10^{-3}	164.14	0.03	187.38	4.55×10^{-4}
Ppy/INA +1.2V	2.40	3.18×10^{-4}	19.01	2.43×10^{-3}	66.54	0.07	87.96	3.56×10^{-4}
Ppy/INA +1.4V	0.08	8.60×10^{-8}	2.37	3.79×10^{-3}	30.26	0.08	32.71	2.08×10^{-4}
Ppy/Cu/INA +1.0V	2.48	5.43×10^{-5}	4.04	3.10×10^{-3}	163.91	0.06	165.56	1.58×10^{-3}
Ppy/Cu/INA +1.2V	2.47	3.13×10^{-3}	53.73	0.1018	21.71	0.09	77.90	1.06×10^{-3}
Ppy/Cu/INA +1.4V	0.00	1.42×10^{-8}	2.04	9.14×10^{-3}	33.77	0.08	35.81	8.03×10^{-4}
Ppy/2.4 prddiCOOH +1.0V	2.86	4.53×10^{-5}	17.00	2.24×10^{-3}	198.84	0.03	218.70	2.36×10^{-3}
Ppy/2.4 prddiCOOH +1.2V	2.29	6.35×10^{-5}	2.62	3.26×10^{-3}	107.39	0.09	112.30	3.37×10^{-3}
Ppy/2.4 prddiCOOH +1.4V	2.11	3.70×10^{-4}	13.83	3.10×10^{-3}	56.09	0.07	72.03	3.50×10^{-4}
Ppy/Cu/2.4 prddiCOOH +1.0V	2.23	1.55×10^{-4}	23.81	2.70×10^{-3}	126.31	0.03	152.34	4.25×10^{-4}
Ppy/Cu/2.4 prddiCOOH +1.2V	2.16	1.43×10^{-3}	12.36	2.60×10^{-3}	37.65	0.07	52.17	3.57×10^{-4}
Ppy/Cu/2.4 prddiCOOH +1.4V	2.06	8.78×10^{-6}	0.21	1.85×10^{-2}	10.39	0.08	12.65	6.60×10^{-4}
Ppy/2.5 prddiCOOH +1.0V	2.17	1.68×10^{-4}	18.30	3.32×10^{-3}	69.23	0.03	89.70	4.02×10^{-4}
Ppy/2.5 prddiCOOH +1.2V	2.05	1.56×10^{-4}	19.19	5.79×10^{-3}	31.17	0.08	52.42	3.38×10^{-4}
Ppy/2.5 prddiCOOH +1.4V	1.56	6.47×10^{-4}	0.78	5.74×10^{-5}	36.25	0.10	38.59	2.29×10^{-4}
Ppy/Cu/2.5 prddiCOOH +1.0V	2.18	1.30×10^{-4}	25.49	2.76×10^{-3}	86.98	0.05	114.64	4.31×10^{-4}
Ppy/Cu/2.5 prddiCOOH +1.2V	2.05	8.99×10^{-5}	29.89	4.16×10^{-3}	71.65	0.07	103.59	2.43×10^{-4}
Ppy/Cu/2.5 prddiCOOH +1.4V	1.87	2.41×10^{-4}	7.43	9.86×10^{-3}	17.43	0.11	26.73	2.02×10^{-4}

Kaplama	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 / \text{F cm}^{-2}$	$R_{por} / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_2 / \text{F cm}^{-2}$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_3 / \text{F cm}^{-2}$	$R_{top} / \Omega \text{ cm}^2$	χ^2
Ppy/2.6 prddiCOOH +1.0V	2.35	5.80×10^{-5}	31.64	2.47×10^{-3}	120.34	0.03	154.32	4.60×10^{-4}
Ppy/2.6 prddiCOOH +1.2V	2.34	8.73×10^{-5}	21.39	2.66×10^{-3}	73.55	0.06	97.29	5.95×10^{-4}
Ppy/2.6 prddiCOOH +1.4V	2.15	2.86×10^{-4}	7.75	9.47×10^{-3}	26.85	0.10	36.74	3.95×10^{-4}
Ppy/Cu/2.6 prddiCOOH +1.0V	2.34	5.60×10^{-5}	58.84	1.11×10^{-3}	147.89	0.03	209.08	7.68×10^{-4}
Ppy/Cu/2.6 prddiCOOH +1.2V	2.25	1.12×10^{-4}	17.17	3.66×10^{-3}	66.64	0.05	86.05	6.01×10^{-4}
Ppy/Cu/2.6 prddiCOOH +1.4V	1.53	8.65×10^{-3}	1.00	4.78×10^{-5}	57.33	0.11	59.86	2.77×10^{-4}
Ppy/3.4 prddiCOOH +1.0V	2.00	1.06×10^{-4}	13.88	5.83×10^{-3}	40.53	0.08	56.41	2.77×10^{-4}
Ppy/3.4 prddiCOOH +1.2V	1.89	4.07×10^{-4}	5.95	4.00×10^{-3}	35.81	0.10	43.94	3.21×10^{-4}
Ppy/3.4 prddiCOOH +1.4V	1.83	2.46×10^{-3}	9.79	5.25×10^{-3}	34.86	0.10	46.48	3.45×10^{-4}
Ppy/Cu/3.4 prddiCOOH +1.0V	2.34	7.27×10^{-5}	41.23	1.66×10^{-3}	95.85	0.02	139.41	1.04×10^{-3}
Ppy/Cu/3.4 prddiCOOH +1.2V	2.06	3.09×10^{-4}	9.31	4.96×10^{-3}	33.08	0.09	44.45	3.13×10^{-4}
Ppy/Cu/3.4 prddiCOOH +1.4V	2.14	3.45×10^{-4}	8.05	5.56×10^{-3}	35.81	0.08	46.00	3.62×10^{-4}
Ppy/3.5 prddiCOOH +1.0V	1.89	1.87×10^{-2}	1.12	1.83×10^{-5}	10.30	0.09	13.31	5.97×10^{-4}
Ppy/3.5 prddiCOOH +1.2V	2.11	2.20×10^{-4}	21.59	2.53×10^{-3}	96.56	0.06	120.26	3.34×10^{-4}
Ppy/3.5 prddiCOOH +1.4V	2.00	2.65×10^{-4}	8.97	5.22×10^{-3}	56.56	0.09	67.53	3.41×10^{-4}
Ppy/Cu/3.5 prddiCOOH +1.0V	2.00	2.41×10^{-4}	33.65	1.94×10^{-3}	267.06	0.02	302.71	3.31×10^{-4}
Ppy/Cu/3.5 prddiCOOH +1.2V	1.84	2.67×10^{-4}	24.92	2.71×10^{-3}	104.17	0.06	130.94	2.87×10^{-4}
Ppy/Cu/3.5 prddiCOOH +1.4V	1.77	2.13×10^{-4}	3.98	2.10×10^{-3}	37.89	0.10	43.64	2.08×10^{-4}

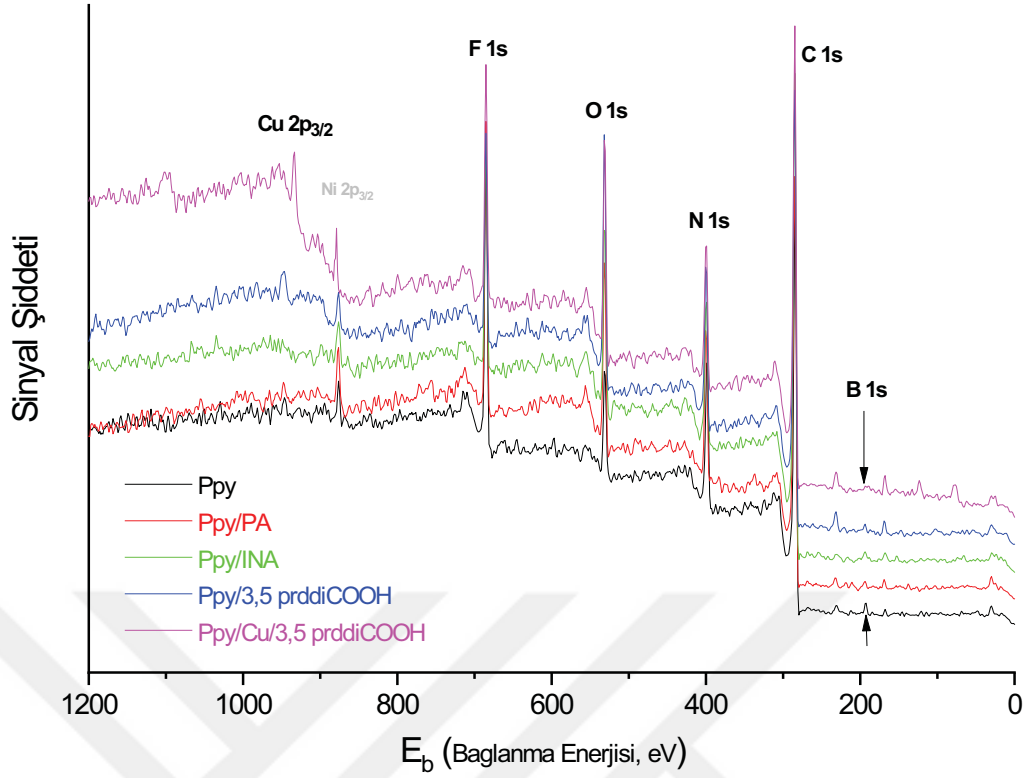
7.7. Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerin Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi ve Elektriksel İletkenliğinin Ölçülmesi

0.1 M TBABF₄ destek elektroliti, %1 su, 0.1 M pirol ve 0.1 M piridin karboksilik asitler varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile +1,1 V / -0,8 V aralığında potansiyel taramalı olarak 80 döngüde elde edilen polipirol filmler Pt levha (1 cm²) üzerinde analizler için hazırlanmıştır. Daha sonra levhadan sıyrılarak analizler için saklanmıştır. Aynı deney 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ eklenerek analiz örnekleri hazırlanmıştır. +1,1 V gerilimi Cu(I) iyonunun Cu(II) iyonuna yükseltgendiği gerilim olduğundan bu değer üstüne çıkılmamıştır. Yüzey özelliklerini belirlemek için XPS, SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Bu analizler sırasında elde edilen veriler teknik özellikler gözetilerek değerlendirilmiştir.

7.7.1. Polipirol Filmlerin XPS Analizi

Grafit (GDL39) plaka üzerine kaplanmış Ppy, Ppy/PA, Ppy/INA, Ppy/3,5prddiCOOH ve Ppy/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde hazırlanmış iletken polimer filmlerinin elementel bileşiminin ve atomik oranlarının belirlenmesi için XPS analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 7.99'da Pirol, Pirol/PA, Pirol/INA, Pirol/3,5prddiCOOH ve Pirol/Cu/3,5prddiCOOH iletken polimer filmlerinin XPS tam tarama spektrumlarında, C, N, O ve F elementlerine ait 1s XPS pikleri belirgin bir şekilde bütün örneklerde gözlenmektedir. Pirol/Cu/3,5prddiCOOH çözeltisinde elde edilmiş filmde Cu 2p_{3/2} piki gözlenmiştir. Bununla birlikte B 1s XPS piki çok zayıf şiddettedir bu durum atom numarası 5 den küçük atomlar için XPS analizlerinde doğal bir durumdur. Ni 2p_{3/2} piki elektrokimyasal deneylerde kullanılan Ni kaplı elektrot tutucudan gelmektedir ve safsızlığa aittir.



Şekil 7.99. Piyol, Piyol/PA, Piyol/INA, Piyol/3,5prddiCOOH ve Piyol/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen iletken polimer filmlerinin XPS tam tarama spektrumları

XPS analizlerinden elde edilen elementel yüzey analiz sonuçları Çizelge 7’de verilmiştir. Bu çizelgede elementel analizler C, N, O, F, B ve Cu elementlerinin kütsel ve atomik ham bileşimi yanında, C/N, C/F, C/O, N/O, N/4F ve F/B atomik oranları birlikte verilmiştir.

Çizelge 7 incelendiğinde C/N oranının teorik olarak hesaplanan değerlere göre elektropolimerizasyonla elde edilen Ppy filmlerinde arttığı görülmektedir. Bu durum Ppy için yapıya polimerizasyon sırasında bir miktar destek elektrolitin (TBABF₄) hapsediği anlamına gelmektedir. TBABF₄ ün C/N oranı 16.0’dır ve yaklaşık % 12 destek elektrolit hapsolması yoluyla oluşan kontaminasyonla C/N oranı 5.26 ya ulaşmıştır. Benzer şekilde, piridin karboksilik asitlerin varlığında gerçekleştirilen elektropolimerizasyonla elde edilen Ppy/PA, Ppy/INave Ppy/3.5prddiCOOH polimer filmlerinde C/N oranı daha da yükselmiştir. Piridin

karboksilik asitlerde C/N oranının 6.0 olduğu dikkate alınırsa polimer film yapısına farklı oranlarda piridin karboksilik asit girdiğini göstermektedir.

C/F oranı PPy filmlerinin katkılanması ile yapıya BF_4^- iyonunun girişı ile ilgilidir. Teorik olarak hesaplama yapılırken 4 pirol halkası başına 1 BF_4^- karşı anyonu girdiğı hesabıyla bu oran 4.0 iken; Ppy/PA, Ppy/INA ve Ppy/3.5prddiCOOH polimer filmlerinde, karşı anyon olarak (F içermeyen) piridin karboksilik asitleri girişı ile C/F oranı daha büyük değere ulaşmıştır.

Suyun varlığında aşırı yükseltgenme nedeniyle yapıya kovalent bağlı O içeren grupların katıldığı kabulü ile Ppy (aşr.yük.) filminin C/O oranı teorik olarak 8.0 hesaplanmıştır. Ayrıca teorik hesaplama piridin karboksilik asitlerin ve piridin dikarboksilik asitlerin C/O oranı sırası ile 3.00 ve 1.75 olarak bulunmuştur. Bu bağlamda deneysel olarak saf Ppy filminde C/O oranını 13.1 olarak bulunması Ppy filmin elektropolimerizasyon ile oluşumu sırasında aşırı yükseltgenme derecesinin daha düşük olması anlamına gelmekte ve teorik olarak kabul edilenden daha az oksijenli yapıların girdiğini göstermektedir. Aynı şekilde piridin karboksilik asitler varlığında C/O oranını 7.5-8.9 aralığına düşecek şekilde azalması yapıya O içeren grupların yani piridin karboksilik asitlerin girmesi anlamına gelmektedir.

Saf Ppy (aşr.yük.) filmlerinde N/O oranları 2.00 olarak hesaplanırken piridin karboksilik asit ve piridin dikarboksilik asitlerde bu oran sırası ile 0.5 ve 0.25 olarak bulunmuştur. Elde edilen saf Ppy filminde N/O oranı 2.49 olması; aynen C/O oranında olduğı gibi aşırı yükseltgenme derecesinin teorik olarak kabul edilenden daha düşük olduğı anlamına gelmektedir. Ppy/PA, Ppy/INA, Ppy/3,5prddiCOOH polimerik filmlerinde N/O oranı yapıya piridin karboksilik asitlerin girişı ile doğal olarak düşmektedir.

N/4F oranı polimerizasyon sırasındaki katkılanmanın görülmesi için başka bir elementel oran olarak kullanılmıştır. BF_4^- karşı anyonun yapısında mol başına 4 mol F olması nedeniyle bu oranda payda 4 ile çarpılmıştır. N/4F oranı teorik olarak %25 katkılanmış Ppy ve Ppy (aşr.yük.) filmleri için 0.25 olarak

hesaplanmıştır. Ppy/PA, Ppy/INA, Ppy/3,5prddiCOOH polimerik filmlerinde N/4F oranı BF_4^- karşı anyonu yerine yapıya karşı anyon olarak piridin karboksilik asitlerin girişi ile doğal olarak artmaktadır.

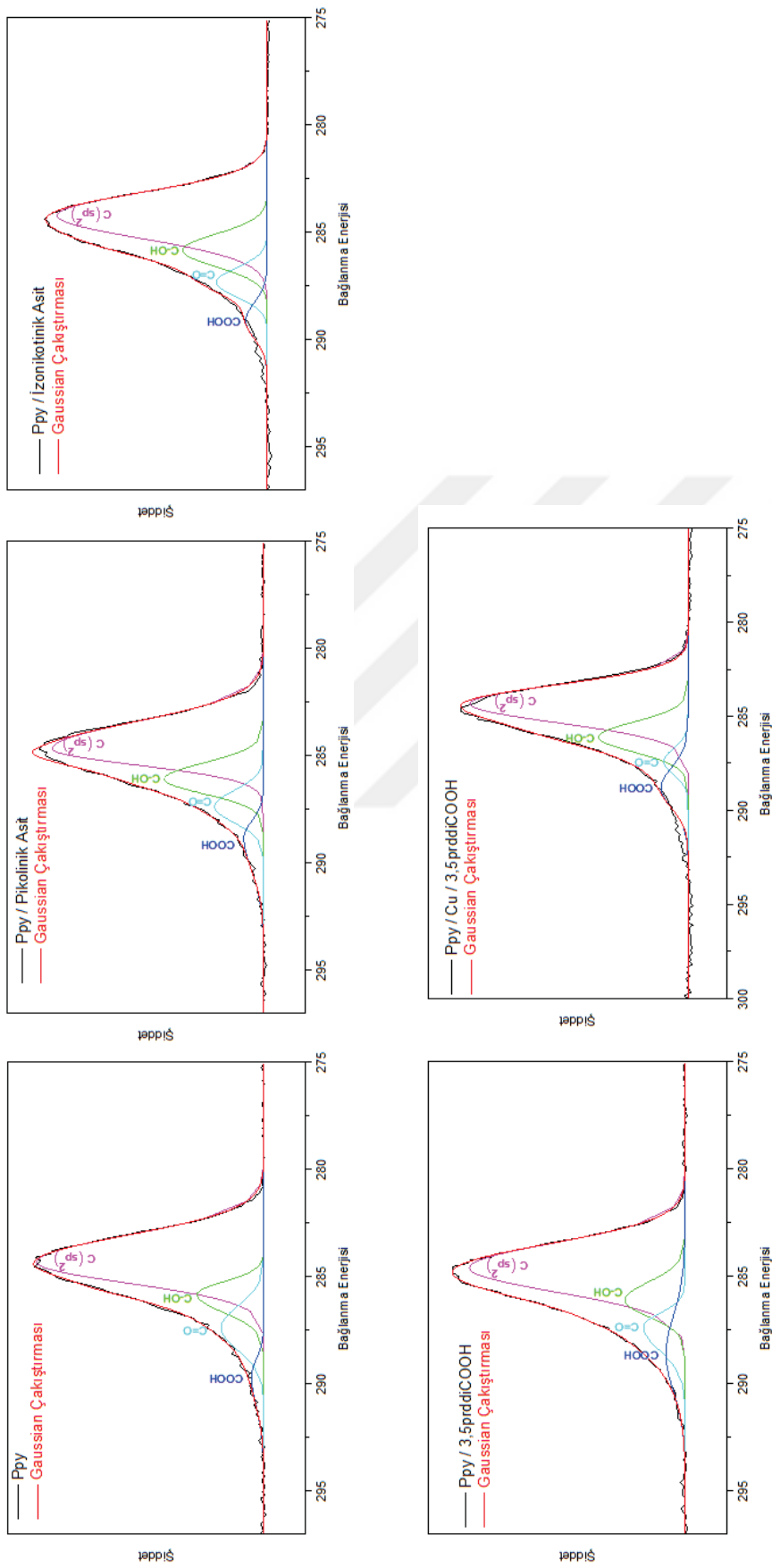
F/B oranı XPS analizinde B elementi ölçüm duyarlılığı düşük olması nedeni ile kontrol amacı ile verilmiştir. Normal olarak polimer yapısına karşı anyon olarak giren BF_4^- iyonu nedeni ile bu oran 4.00'dır. Bu oranın 1.7-2.3 civarına düşmesi XPS analizinde B elementinin ölçüm duyarlılığının düşük olmasının etkisini göstermektedir. Şekil 7.105'de verilen XPS spektrumlarında C, N, O, F analizlerinde duyarlılık problemi olmadığı buna karşılık B analizi için gösterilen piklerin çok düşük şiddetli olduğu gözlenmektedir.

Sonuç olarak piridin karboksilik asitlerin varlığında elektropolimerizasyonla elde edilen Ppy filmlerinin yapısına piridin karboksilik asitin girişi söz konusudur. Bununla birlikte dönüşümlü voltametri çalışmalarında piridin karboksilik asit varlığında elektropolimerizasyonun inhibe edilmesi polimerik yapıya kovalent bağlı olarak girişini göstermektedir. Aslında piridin karboksilik asitler polimer yapısına hem kovalent olarak bağlanabilmekte hemde karşı anyon olarak girmektedir. Bu hipotez Ppy filmlerinin kuru iletkenlikleri karşılaştırıldığı sonraki bölümlerde tekrar irdelenecektir.

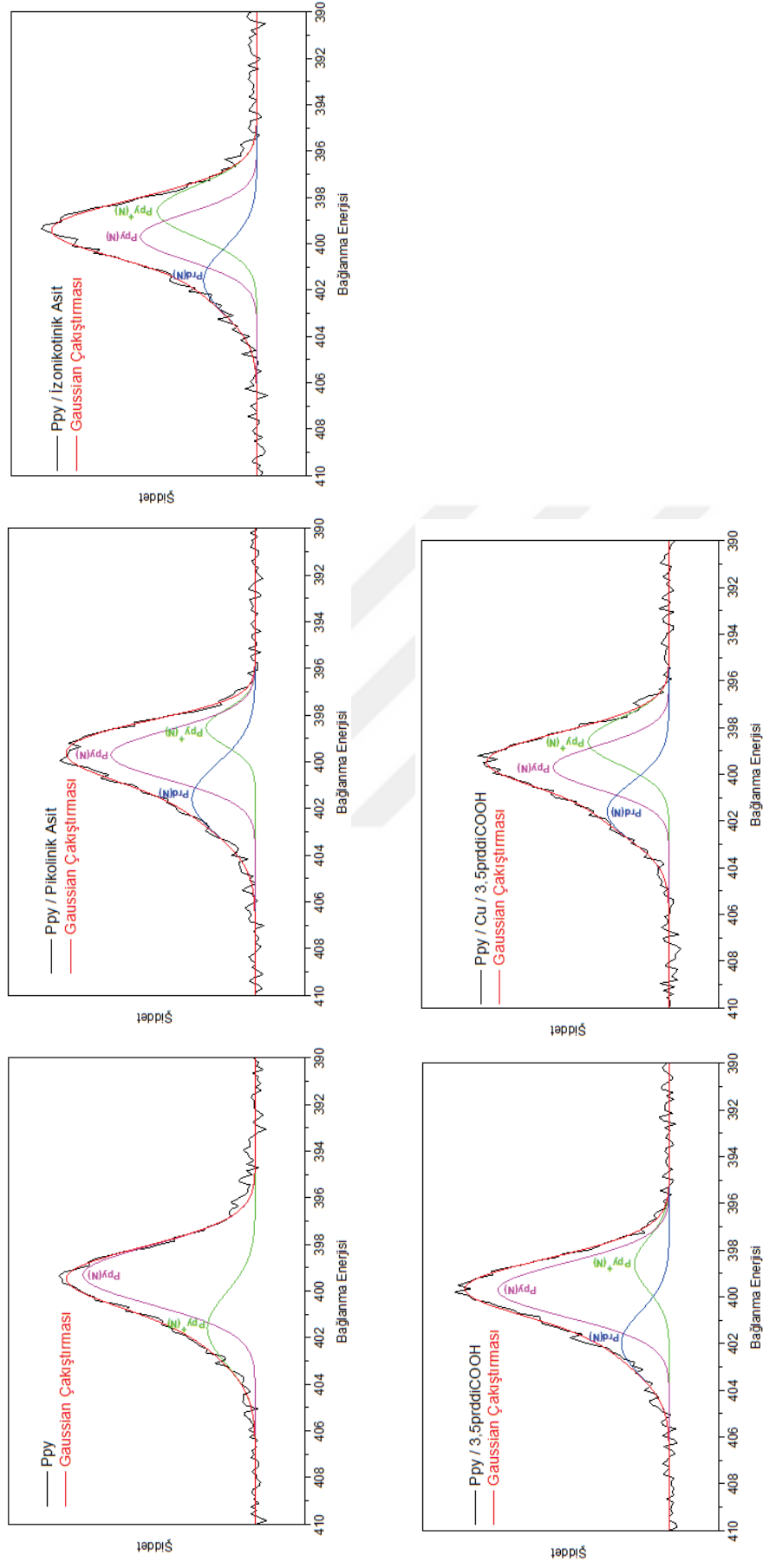
Çizelge 7. Polipirol filmlerin XPS analizi sonu elde edilen ve teorik olarak hesaplanan atomik oranlarının karşılaştırılması

	C	N	O	F	B	Cu	C/12.011	N/14.007	O/16	F/18.998	B/10.81	C/N	C/F	C/O	N/O	N/4F	F/B
Ppy (ind)*	73.84	21.54					6.15	1.54				4.00					
Ppy (%25 BF ₄ - katkılanmış)*	55.38	16.15		21.89	3.11		4.61	1.15		1.15	0.29	4.00	4.00			0.25	4.00
Ppy (yük)**	52.17	15.22	8.69	20.65	2.93		4.34	1.09	0.54	1.09	0.27	4.00	4.00	8.00	2.00	0.25	4.00
PrdCOOH*	58.48	11.37	25.79				4.87	0.81	1.63			6.00		3.00	0.50		
3,5prddiCOOH*	50.26	8.37	38.30				4.18	0.59	2.39			7.00		1.75	0.25		
TBABF ₄ *	58.30	4.25		23.08			4.85	0.30		1.22		16.00	4.00			0.06	
Ppy**	64.08	14.22	6.53	11.03	3.60		5.34	1.02	0.41	0.58	0.33	5.26	9.18	13.1	2.49	0.44	1.74
Ppy/PA**	65.60	12.37	9.72	9.26	3.05		5.46	0.88	0.61	0.49	0.22	6.18	11.21	8.99	1.45	0.45	1.73
Ppy/INA**	65.59	13.04	9.83	6.98	3.60		5.46	0.93	0.61	0.37	0.33	5.87	14.88	8.89	1.52	0.63	1.10
Ppy/3,5prddiCOOH**	66.64	13.27	11.81	6.45	1.83		5.55	0.95	0.74	0.34	0.17	5.85	16.37	7.52	1.28	0.70	2.00
Ppy/Cu/3,5prddiCOOH**	64.39	12.91	10.32	7.64	1.89	1.101	5.36	0.92	0.64	0.41	0.18	5.81	13.33	8.31	1.43	0.57	2.30

* : hesaplanan değerler** : deneysel değerler; ilk 5 sütun PPy film örneklerindeki elementel % bileşimi gösterir. **: Ppy ün aşırı yükseltgenme sonucu 2 pirol halkasında halka başına yapıya bir karbonil ve hidroksil olarak O girdiği kabul edilerek hesaplanmıştır.



Şekil 7.100. PiroI, PiroI/PA, PiroI/INA, PiroI/3,5prddiCOOH ve PiroI/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen iletken polimer filmlerinin C 1s XPS kısmi tarama spektrumları



Şekil 7.101. PiroI, PiroI/PA, PiroI/INA, PiroI/Cu/3,5prddiCOOH çözeltiIerinde elde edilen iletken polimer filmlerinin N 1s XPS kısmi tarama spektrumları

Çizelge 8. PiroI, PiroI/PA, PiroI/INA, PiroI/3,5prddiCOOH ve PiroI/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen iletken polimer filmlerinin C 1s ve N 1s XPS kısmi tarama sonucu dekonvole edilen bağıI alan değerleri

	C	C-OH	C=O	COOH
Ppy	70.56	13.31	12.32	3.82
Ppy/PA	62.09	20.73	10.61	6.55
Ppy/INA	65.59	18.99	10.13	5.29
Ppy/3,5 prddiCOOH	67.57	13.38	9.93	9.11
Ppy/Cu/3,5 prddiCOOH	64.83	21.36	5.02	8.78

	Ppy(N)	Ppy⁺ (N)	Piridin (N)
Ppy	74.88	25.12	
Ppy/PA	53.45	13.15	33.41
Ppy/INA	38.39	36.61	24.99
Ppy/3,5 prddiCOOH	65.62	12.76	21.63
Ppy/Cu/3,5 prddiCOOH	41.03	30.08	28.89

Ek 40-49 arasında verilen, C 1s ve N 1s XPS kısmi taraması sonucu alan değerleri pik analizleri sonucu Çizelge 8 hazırlanmıştır.

Şekil 7.100'de C 1s XPS kısmi taraması için spektrumlar ve alan değerleri incelendiğinde, polipiroI çözeltisi de %1 su içerdii için COOH, C=O ve C-OH'a ait dekonvole ayrılmalar gözlenmektedir. Piridin karboksilik asitlerin varlığında, C ve C=O alan değerlerinde azalma, C-OH ve COOH değerlerinde ise artma gözlenmektedir.

Şekil 7. 101'de N 1s XPS kısmi taraması için spektrumlar ve alan değerleri incelendiğinde ise, piridin ve polipiroI filmin yüksetgenmesine ait pikler gözlenmektedir. Ppy filmi incelendiğinde ¼'ünün dekonvole olduğu, piridin karboksilik asitlerin ilavesi ile polipirole ait değerlerin düştüğü ve piridinin yapıya girdiği gözlenmektedir. Piridin polipiroI yapısına en fazla pikolinik asit varlığında katılmıştır.

7.7.2. Polipirol Filmlerin Elektriksel İletkenliklerinin Ölçümü

İletkenlik derecesi, yük taşıyan elektronların hareketliliğine ve yoğunluğuna bağlıdır. İletken polimerler yükseltgenme sonucu katkıyla konjuge π zincirinden, bir elektron çıkarak pozitif yüklü polaronlar oluşturulur. Komşu elektrondan bu boşluğa bir elektron taşınır ve orada bir boşluk oluşur. Bu durum zincir boyunca devam eder ve elektriksel iletkenlik meydana gelir [12].

Piridin karboksilik asit türevleri ile Piyol ve Piyol/Cu çözeltilerinde elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği dört uçlu iletkenlik ölçüm tekniği ile ölçülmüştür. Cu (I) iyonunun ve piridin karboksilik asit türevlerinin, polipirol film iletkenliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elektropolimerizasyonla elde edilen(yeni hazırlanmış) polipirol filmlerin ve -0.8 V da indirgenmiş polipirol filmlerinin iletkenlikleri ölçülerek Çizelge 9'da verilmiştir.

Çizelge 9. Farklı çözeltilerde hazırlanan polipirol filmlerin kuru iletkenlik (S/cm) değerleri

	Yeni hazırlanmış	İndirgenmiş
Ppy	1,10	0,60
Ppy/Cu	9,51	1,10
Ppy/NA	20,3	0,19
Ppy/Cu/NA	3,61	1,07
Ppy/PA	15,0	4,21
Ppy/Cu/PA	1,42	22,2
Ppy/QA	$3,90 \times 10^{-3}$	0,80
Ppy/Cu/QA	$4,85 \times 10^{-3}$	$3,15 \times 10^{-4}$
Ppy/INA	17,5	1,44
Ppy/Cu/INA	1,59	0,11
Ppy/2,4prddiCOOH	15,5	7,18
Ppy/Cu/2,4prddiCOOH	13,7	1,28
Ppy/2,5prddiCOOH	3,11	1,06
Ppy/Cu/2,5prddiCOOH	1,66	1,22
Ppy/2,6prddiCOOH	55,4	62,6
Ppy/Cu/2,6prddiCOOH	71,7	1,24
Ppy/3,4prddiCOOH	3,55	1,05
Ppy/Cu/3,4prddiCOOH	2,94	0,06
Ppy/3,5prddiCOOH	1,69	0,21
Ppy/Cu/3,5prddiCOOH	0,22	5.15×10^{-3}

Pirol çözeltisinde elektropolimerizasyon ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği indirgenmiş durumda katkılanmanın azalmasıyla birlikte doğal olarak azalmaktadır. Sadece çözeltide pirol monomerinin bulunduğu durumda Cu(I) iyonu varlığında elde edilen polipirolün iletkenliği belirgin bir şekilde artmaktadır. Bununla birlikte bu PPy filminin iletkenliği -0.8 V'da indirgenme sonrası katkılanmanın azalması nedeniyle düşmektedir.

Pirol/NA çözeltisinde elektropolimerizasyon ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği, nikotinik asit olmaksızın elde edilen polipirol filme göre artış göstermiştir. Çözeltiye NA ile birlikte Cu(I) iyonu eklenmesi ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği büyük oranda azalmaktadır. Hem Pirol/NA hem de Pirol/Cu/NA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerde, indirgenmiş durumda, doğal olarak iletkenlik değerinde azalma olmuştur.

Ppy/PA çözeltisinde elektropolimerizasyon ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği, pikolinik asit olmaksızın elde edilen polipirol filme göre artmış, indirgenmiş durumlarda iletkenlik değerleri azalmıştır. Çözeltiye Cu(I) iyonu eklenmesi ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği büyük oranda azalmaktadır fakat indirgenmiş formda iletkenlik değeri belirgin şekilde tekrar artış göstermiştir. Bu durum indirgenme sırasında katkılanmanın azalmasına karşı ters bir sonuçtur ve ancak Cu/PA yapısında bulunan Cu(I) in indirgenerek metalik bakıra dönüşümü nedeniyle olabilir.

Pirol/QA çözeltisinde elektropolimerizasyon ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği, quinaldik asit olmaksızın elde edilen polipirol filme göre oldukça azalmış; indirgenmiş durumda ise iletkenlik değeri değişiklik göstermemiştir. Quinaldik asidin kendisi çözeltiye Cu(I) iyonu eklenmesi ile elde edilen polipirol yapısında kristalin halde hapsedilmektedir. Bu durum SEM görüntülerinde gözlemlenebilmektedir. Quinaldik asit varlığında elde edilen Ppy filminin iletkenliğinin oldukça düşük olması bu nedenledir.

Pirol/INA çözeltisinde elektropolimerizasyon ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği, izonikotinik asit olmaksızın elde edilen polipirol filme göre artmıştır.

Çözeltiye Cu(I) iyonu eklenmesi ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği azalmaktadır. İndirgenmiş durumda iletkenlik, normal olarak hem Pirol/INA hem de Pirol/Cu/INA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerde azalmaktadır.

Pirol/2,4prddiCOOH çözeltisinde elektropolimerizasyon ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği, 2,4 piridindikarboksilik asit olmaksızın elde edilen polipirol filme göre artmıştır. Çözeltiye Cu(I) iyonu eklenmesi ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği az miktarda azalmaktadır. Hem Pirol/2,4prddiCOOH hem de Pirol/Cu/2,4prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin, indirgenmiş durumda iletkenlik değerlerinde azalma göstermiştir fakat bu azalma diğer asitlerdeki kadar büyük oranlarda bir azalma olmamıştır.

Pirol/2,5prddiCOOH elektropolimerizasyon ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği, 2,5 piridindikarboksilik asit olmaksızın elde edilen polipirol filme göre artmıştır. Çözeltiye Cu(I) iyonu eklenmesi ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği az miktarda azalmaktadır. Hem Pirol/2,5prddiCOOH hem de Pirol/Cu/2,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmde indirgenmiş durumda iletkenlik azalmaktadır.

Pirol/2,6prddiCOOH elektropolimerizasyon ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği, 2,6 piridindikarboksilik asit olmaksızın elde edilen polipirol filme göre oldukça fazla artmış; indirgenmiş durumda ise iletkenlik artmıştır. Çözeltiye Cu(I) iyonu eklenmesi ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği artmış; indirgenmiş durumda ise iletkenlik, büyük ölçüde azalmaktadır.

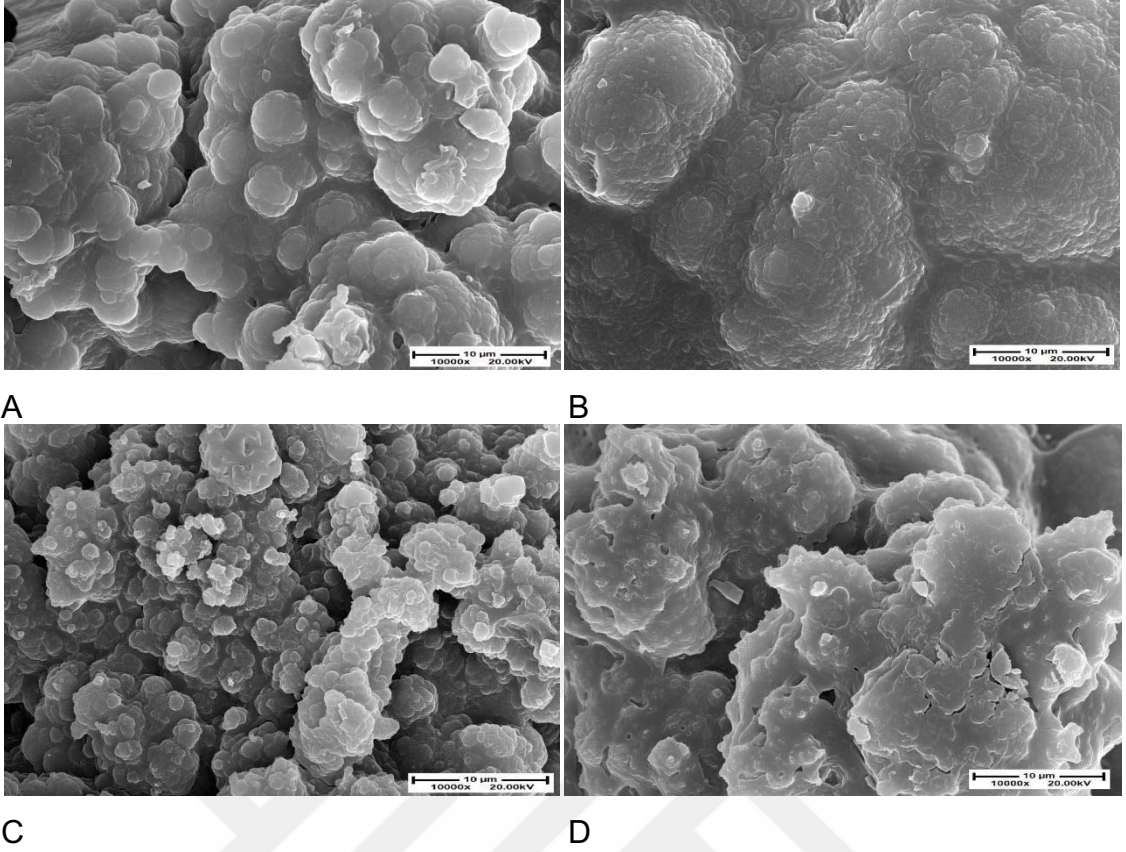
Pirol/3,4prddiCOOH elektropolimerizasyon ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği, 3,4 piridindikarboksilik asit olmaksızın elde edilen polipirol filme göre artmıştır. Çözeltiye Cu(I) iyonu eklenmesi ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği az miktarda azalmaktadır. Hem Pirol/3,4prddiCOOH hem de Pirol/Cu/3,4prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerde indirgenmiş durumda iletkenlik değeri azalmaktadır.

Pirol/3,5prddiCOOH elektropolimerizasyon ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği, 3,5 piridindikarboksilik asit olmaksızın elde edilen polipirol filme göre kayda değeri değişiklik gözlenmemiştir. Çözeltiye Cu(I) iyonu eklenmesi ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği Pirol/3,5prddiCOOH filmine göre azalmaktadır. Hem Pirol/3,5prddiCOOH hem de Pirol/Cu/3,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerde indirgenmiş durumda iletkenlik değeri azalmaktadır.

Çizelge 9 incelendiğinde piridin karboksilik asitler varlığında elde edilen polipirol filmlerin iletkenliği genel olarak artmıştır. Bu durum piridin karboksilik asitlerin katılması ile elde edilen Ppy filmlerinin yapısına karşı iyon olarak girmesi veya kovalent bağlanma ile bir tür kendiliğinden katılanmış (self doped) polimerik yapının oluştuduğu anlamına gelmektedir. Özellikle Pirol/2,6prddiCOOH varlığında elektropolimerizasyon ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği, 55.4 S/cm değeri ne ulaşırken, indirgenmiş Ppy filminde 62.6 S/cm ölçölmektedir. Literatüre göre çok iyi bir iletkenlik değeri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durum 2,6 piridindikarboksilik asitin karşı anyon olarak Ppy zincirleri arasında bir tür çapraz bağlanma nedeniyle indirgenmeyi zorlaştırmaması ve Ppy filminin -0.8 V da bile katılanmış olarak kalması nedeniyledir.

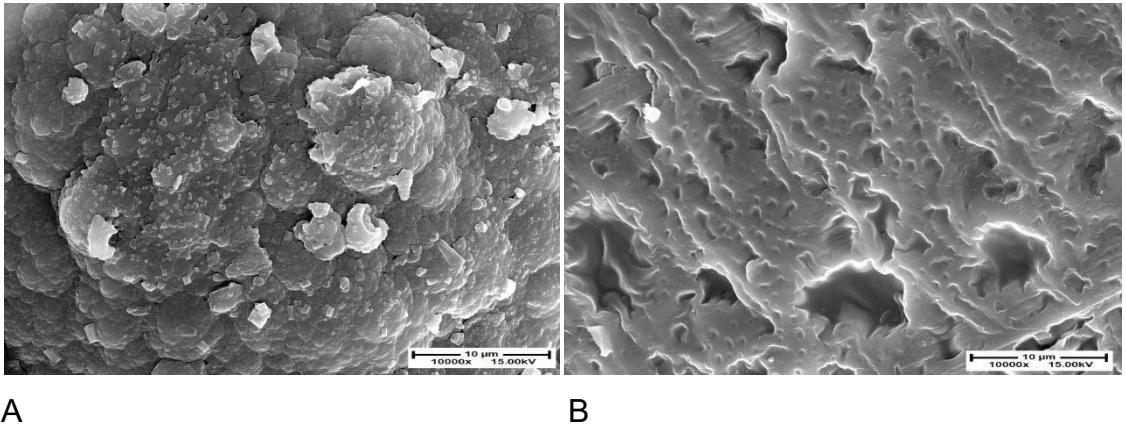
7.7.3. Polipirol Filmlerin SEM Analizi

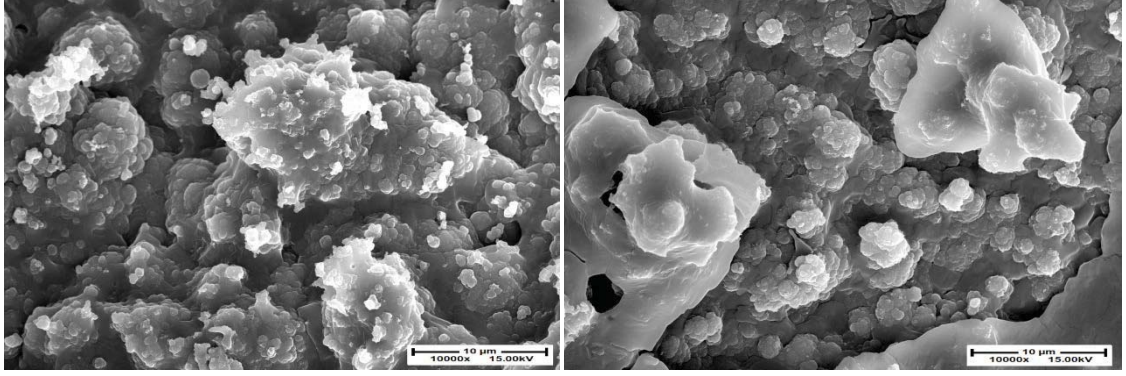
Piridin karboksilik asitler varlığında elde edilen polipirol filmlerinin SEM görüntöleri 10.000, 20.000 ve 50.000 kat büyütölerek alınmıştır. Elde edilen verilerden, 10.000 defa büyütölerek alınan veriler aşığıda değeriendirilmiş diğer veriler Ek 50-69'da gösterilmiştir.



Şekil 7.102. 0.1 M TBABF₄, %1 su ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri

Şekil 7.102'de polipirol filmin, klasik karnıbahar yapısı gözlenmektedir. Cu(I) iyonu varlığında tanecik boyutu küçülüp gözeneklilik artmaktadır. Her iki durumda da indirgenmiş formda gözeneklilik azalmaktadır.

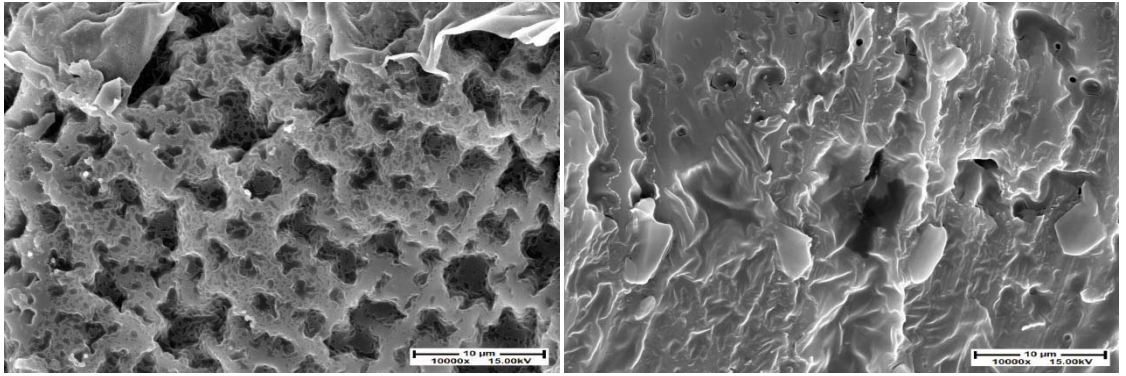




C

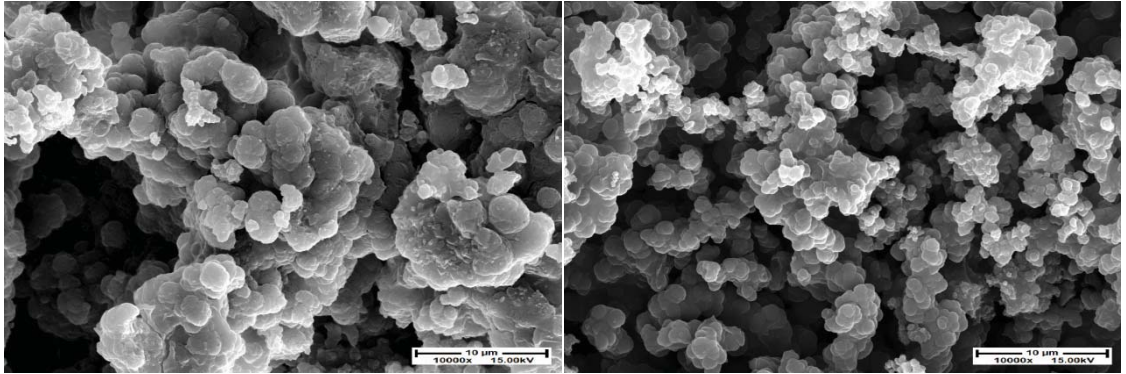
D

Şekil 7.103. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM nikotinik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri



A

B



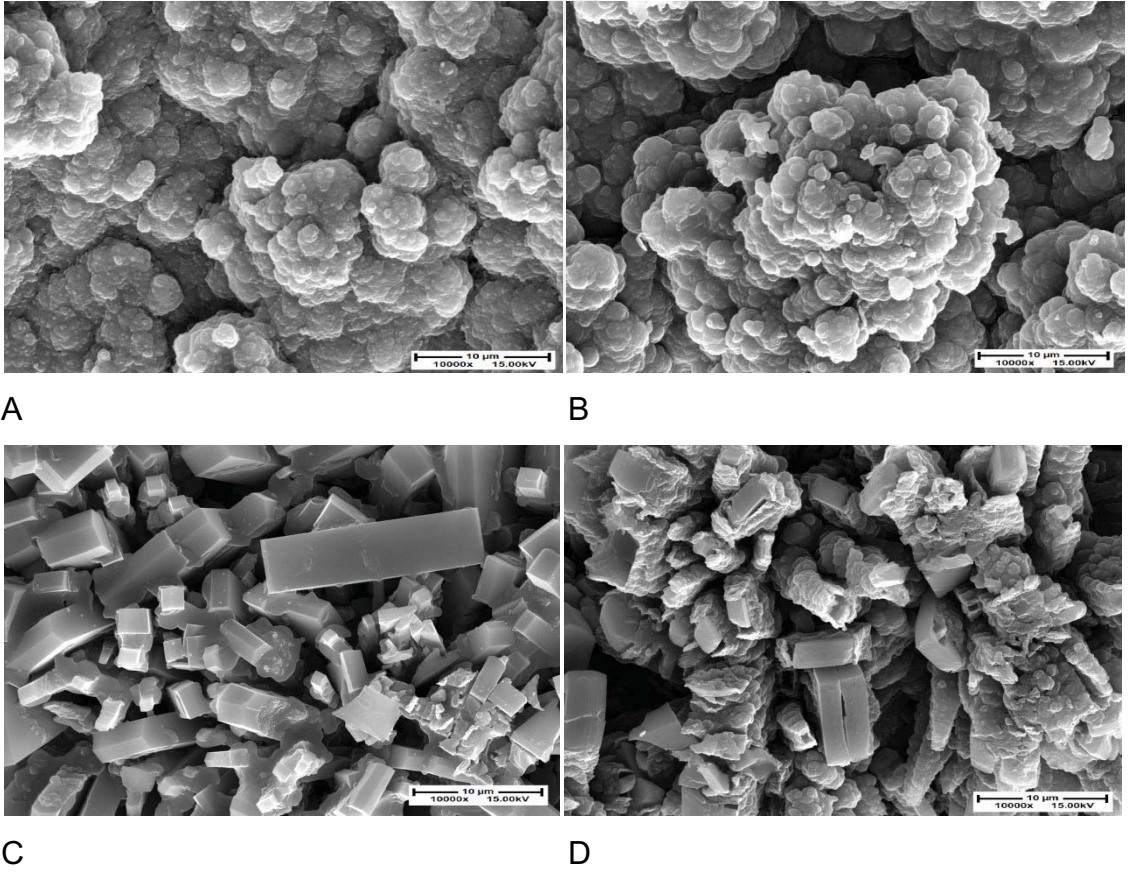
C

D

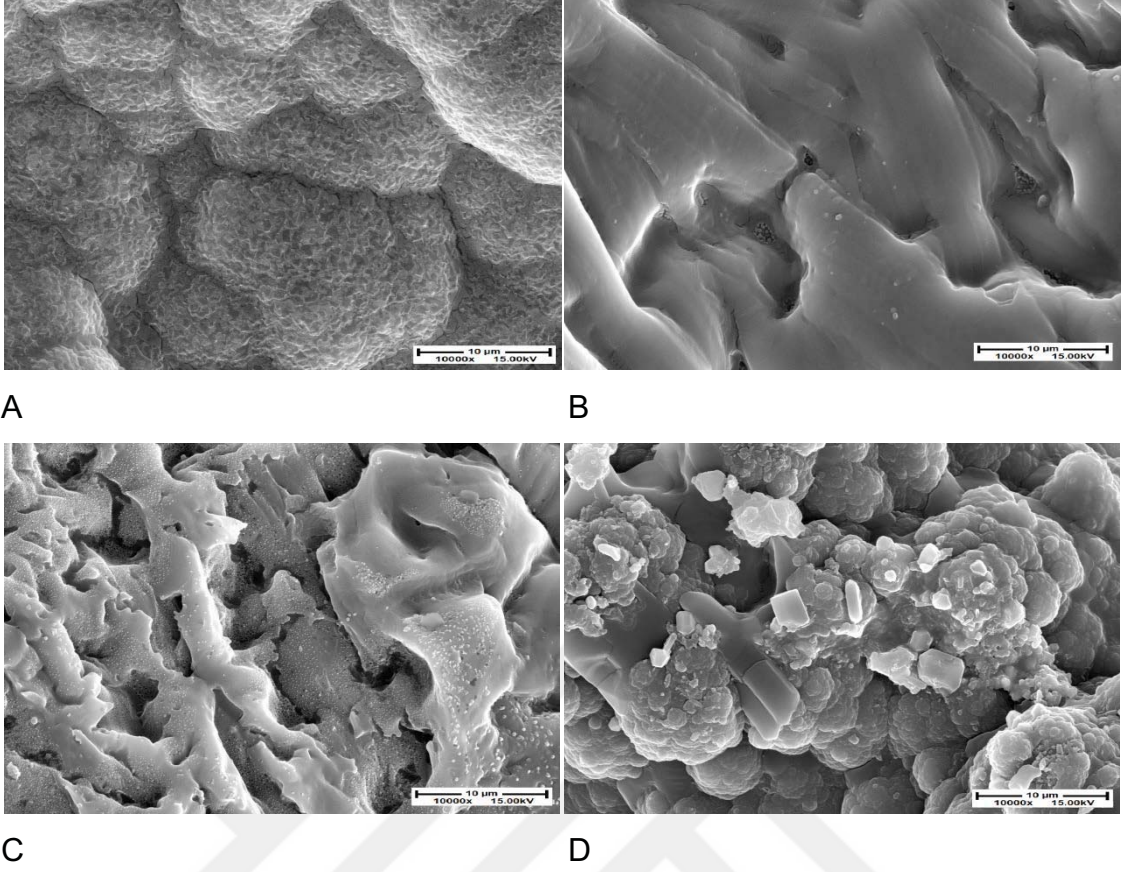
Şekil 7.104. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM pikolinik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri

Şekil 7.103'de nikotinic asit varlığında elde edilen polipirol filmin, karnibahar yapısından daha az gözenekli olduğu ve indirgendiği zaman yapının tamamen değişip ağ yapısına dönüştüğü gözlenmektedir. Cu(I) iyonu varlığında gözeneklilik artmakta ve indirgenmiş durum ile arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir.

Şekil 7.104'de pikolinik asit varlığında elde edilen polipirol film, diğerlerinden oldukça farklı olarak düzenli bir ağ yapı göstermektedir ve indirgendiği zaman yapıda gözeneklilik azalmakta buruşuk yapı ortaya çıkmaktadır. Cu(I) iyonu varlığında tanecikli ve gözenekli yapılar oluşmakta ve indirgenmiş durumda tanecik boyutunun küçüldüğü gözlenmektedir.



Şekil 7.105. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM quinaldik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri

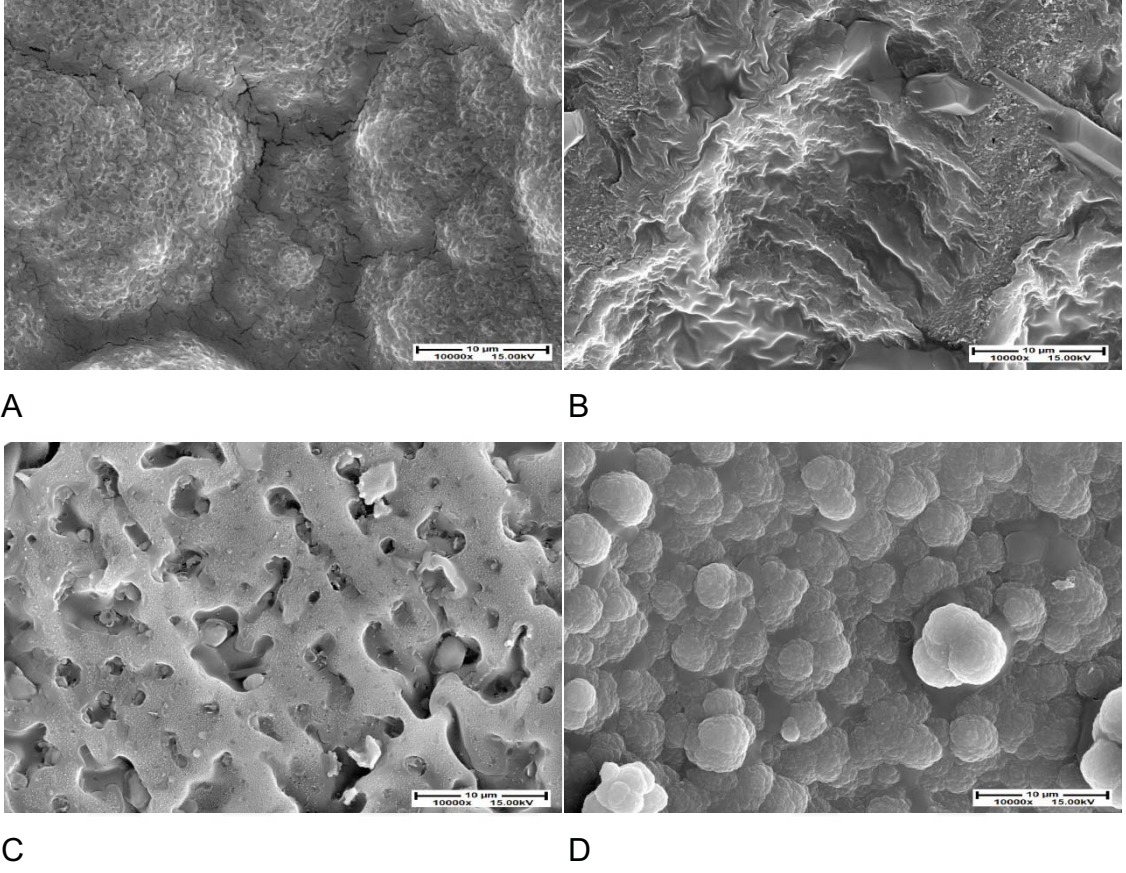


Şekil 7.106. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM izonikotinic asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri

Şekil 7.105'de quinaldik asit varlığında elde edilen polipirol filmin, karnıbahar yapısına benzediği ve indirgendiği zaman yapıda öbikleşme olduğu ve dolayısıyla daha derin gözenekler oluştuğu gözlenmektedir. Cu(I) iyonu varlığında oldukça farklı anizotropik özellikler oluşmakta ve indirgenmiş durumda bu kübik yapıların etrafında taneciklerin biriktiği gözlenmektedir. Bu yapının Cu(I) iyonu ile quinaldik asit arasındaki kompleks sonucu oluştuğunu düşünülmektedir

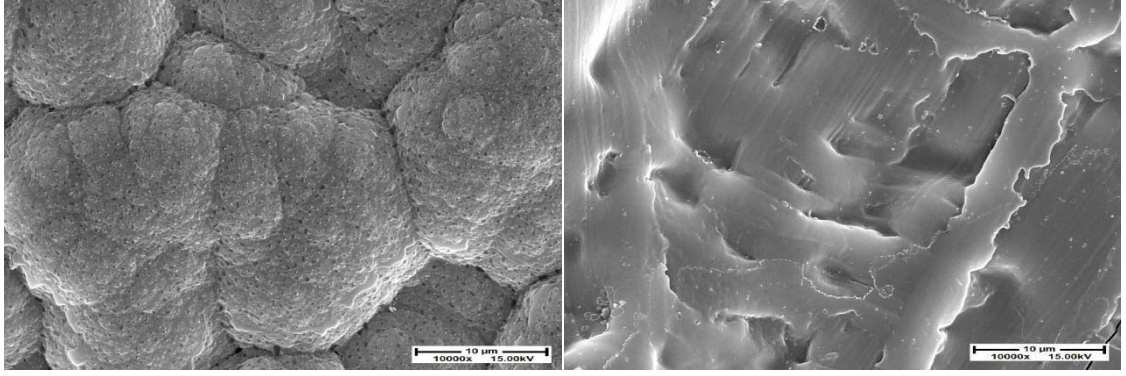
Şekil 7.106'da izonikotinic asit varlığında elde edilen polipirol filmin, gözeneksiz öbek öbek bir yapıda olduğu ve indirgendiği zaman daha az gözenekli bir ağ yapıya dönüştüğü gözlenmektedir. Cu(I) iyonu varlığında dağınık bir ağ yapı

oluşmakta ve indirgenmiş durumda bu yapıların etrafında taneciklerin biriktiği ve bundan dolayı gözeneklerin azaldığı gözlenmektedir.



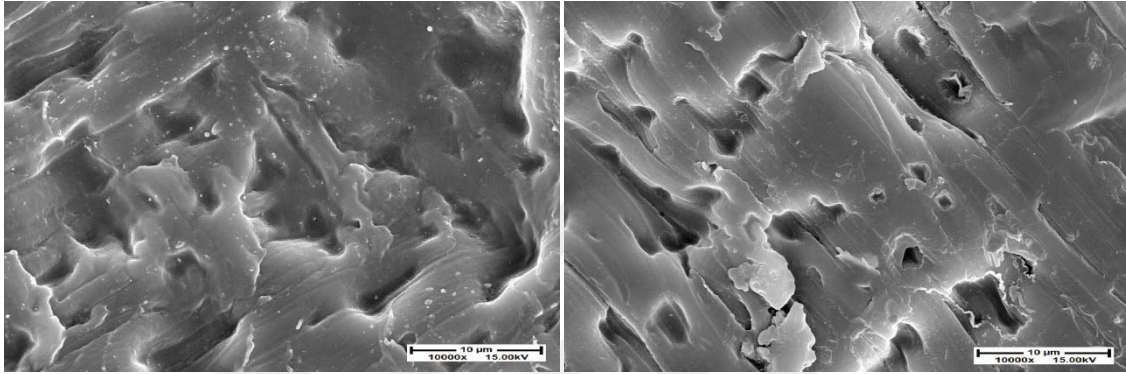
Şekil 7.107. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 2,4prddiCOOH ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri

Şekil 7.107'de 2,4prddiCOOH varlığında elde edilen polipirol filmin, gözeneksiz öbek öbek bir yapıda olduğu ve indirgendiği zaman yapısının değiştiği gözlenmektedir. Cu(I) iyonu varlığında düzensiz bir ağ yapı oluşmakta ve indirgenmiş durumda tanecikli fakat gözeneksiz bir yapı gözlenmektedir.



A

B

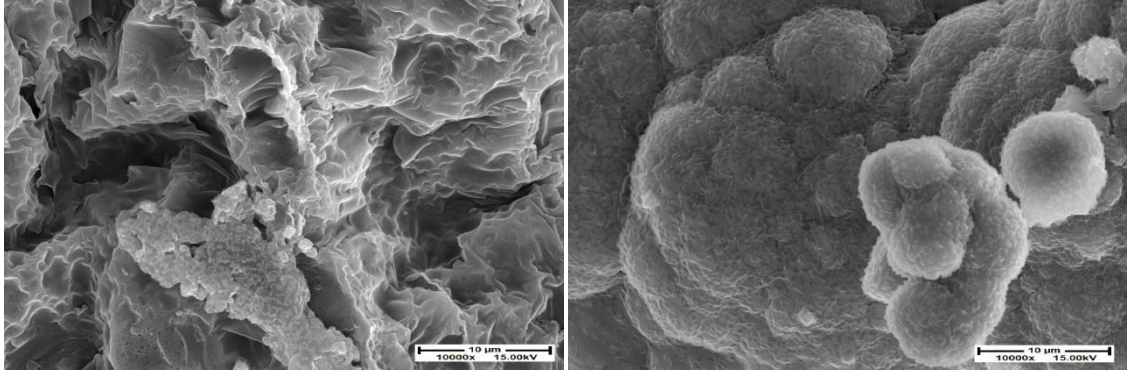


C

D

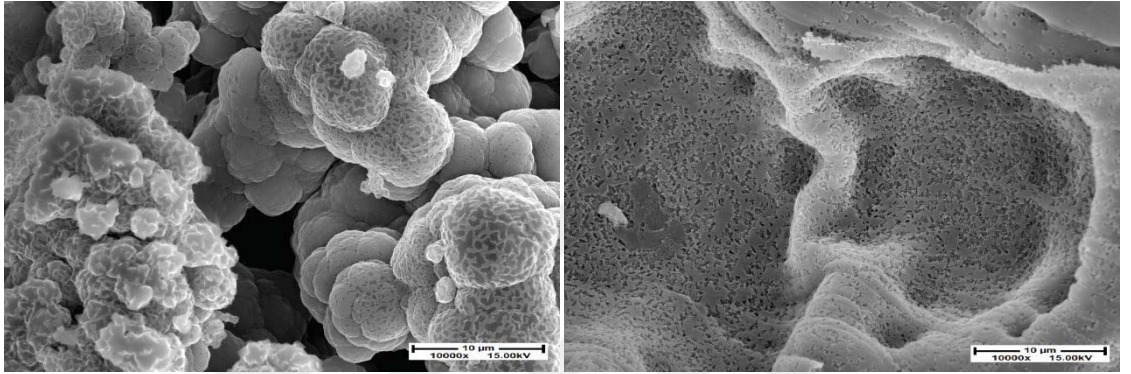
Şekil 7.108. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 2,5prddiCOOH ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri

Şekil 7.108'de 2,5prddiCOOH varlığında elde edilen polipirol filmin, gözeneksiz öbek öbek bir yapıda olduğu ve indirgendiği zaman oldukça az gözenekli bir ağ yapıya dönüştüğü gözlenmektedir. Cu(I) iyonu varlığında dağınık az gözenekli bir ağ yapı oluşmakta ve indirgenmiş durumda belirgin bir değişiklik gözlenmemektedir.



A

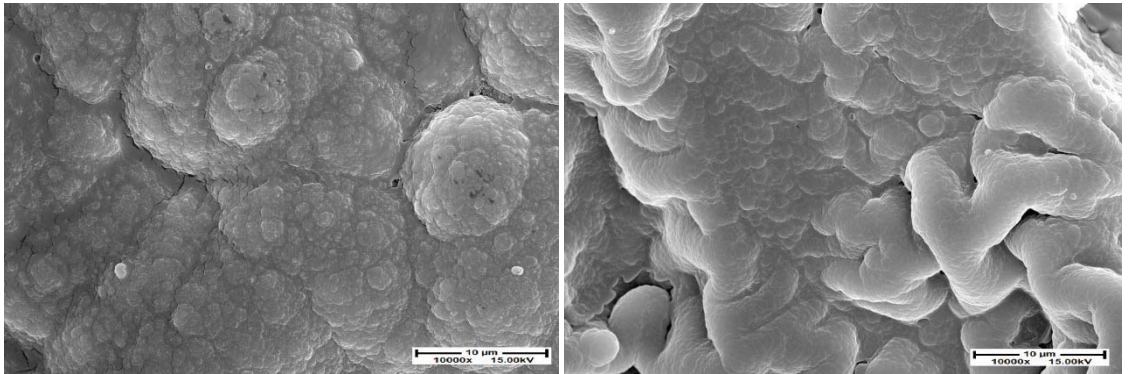
B



C

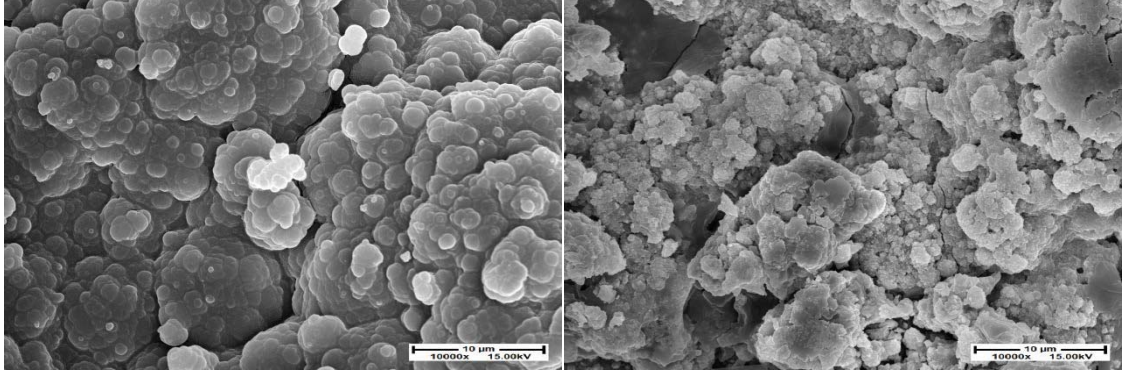
D

Şekil 7.109. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 2,6prddiCOOH ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri



A

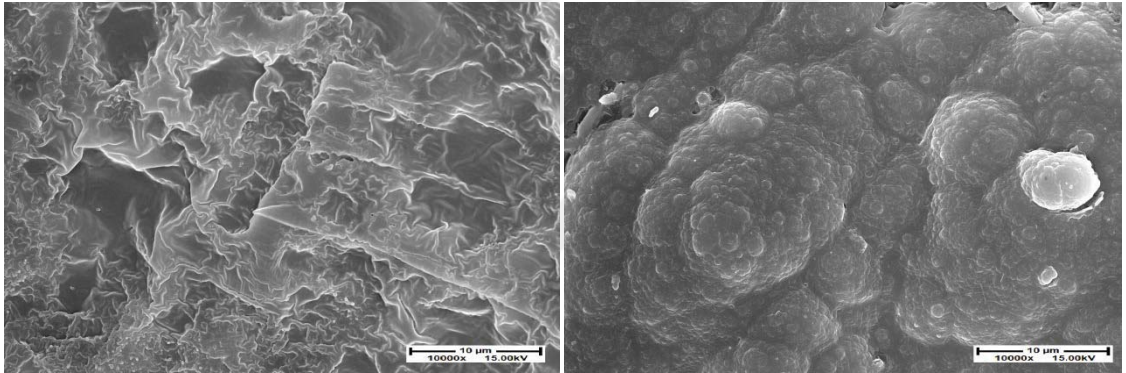
B



C

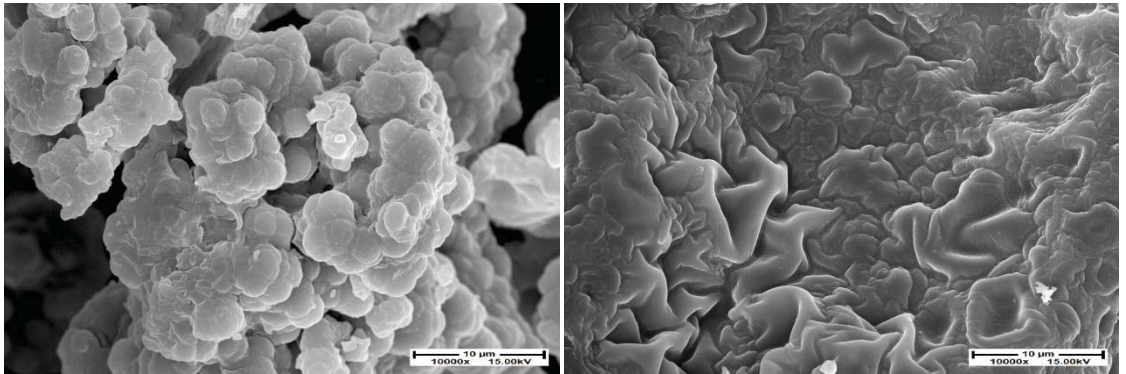
D

Şekil 7.110. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 3,4prddiCOOH ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri



A

B



C

D

Şekil 7.111. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 3,5prddiCOOH ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında elde edilen -0,8 V'da indirgenmiş polipirol yüzeylerinin SEM görüntüleri

Şekil 7.109'da 2,6prddiCOOH varlığında elde edilen polipirol filmin, gözenekli bir yapıda olduğu ve indirgendiği zaman az gözenekli karnabahar yapısına dönüştüğü gözlenmektedir. Cu(I) iyonu varlığında taneciklerin öbeklendiği karnabahar yapısına benzediği ve indirgenmiş durumda öbeklenmenin kaybolduğu az gözenekli bir yapıya dönüştüğü gözlenmektedir.

Şekil 7.110'da 3,4prddiCOOH varlığında elde edilen polipirol filmin, az gözenekli bir yapıda olduğu ve indirgendiği zaman yapısının değiştiği gözlenmektedir. Cu(I) iyonu varlığında tanecikli ve gözenekli yapılar oluşmakta ve indirgenmiş durumdada taneciklerin daha farklı dağıldığı gözlenmektedir.

Şekil 7.111'de 3,5prddiCOOH varlığında elde edilen polipirol filmin, buruşuk gözeneksiz bir yapıda olduğu ve indirgendiği zaman tanecikli gözeneksiz bir yapının oluştuğu gözlenmektedir. Cu(I) iyonu varlığında tanecikli ve gözenekli yapılar oluşmakta ve indirgenmiş durumda yapısının değiştiği gözlenmektedir.

7.7.4. Polipirol Filmlerin EDX Analizi

EDX analizi, polimer üzerindeki lokal bir bölgede çalışma imkanı tanıdığı için tam kantitatif analiz sonucu vermemektedir. Yarı kantitatif bir yöntem olan EDX ile piridin karboksilik asitler varlığında elektropolimerizasyonla elde edilen Ppy filmlerin, % atomik C, N, O, F ve Cu iyonlarının analizi yapılmış ve bu analiz sonucu Ppy filmlerinin yapısı hakkında daha rahat yorum yapabilmek için C/N, C/F ve N/4F atomik oranları hesaplanarak Çizelge 10 hazırlanmıştır.

C/N oranının teorik olarak hesaplanan değerlere göre saf Ppy filminde artış olduğu gözlenmektedir. C/N oranı 16.0 olan TBABF₄'ün, Ppy filminin teorik olarak hesaplanan C/N oranı olan 4.0'den 4.49'a yükseltmesi elektropolimerizasyon sırasında polimer yapısına bir miktar destek elektrolitin hapsoldüğünü göstermektedir. Piridin karboksilik asitler varlığında elde edilen Ppy filmlerinde genel olarak C/N oranının daha da arttığı ve polimer yapısına farklı oranlarda katıldığı gözlenmektedir. C/N oranı, Ppy filmlerin indirgenmiş durumlarında yapıya destek elektrolitin daha fazla katılması sonucu genel

olarak daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Cu(I) iyonu ile elde edilen indirgenmiş Ppy filmlerde C/N değerinin daha fazla artması; Cu(I) iyonunun Ppy oluşumu sırasında yapıya giren piridin karboksilik asitler ile kompleks yaparak bağladığını göstermektedir.

C/F oranı elektropolimerizasyon sırasında Ppy film yapısına BF_4^- iyonunun girmesi ile ilgilidir. Teorik olarak 4.0 olan C/F oranı piridin karboksilik asitlerin girmesi ile arttığı; bu durumda yapıya piridin karboksilik asitlerin girdiğini göstermektedir. Ayrıca Ppy filmi indirgendiği zaman özellikle Cu(I) iyonu eklendiği zaman C/F oranlarında artış gözlenmektedir. İndirgenmiş polipirol filmlerindeki artışın sebebi yapıdan BF_4^- anyonunun çıkmasıdır.

N/4F oranı Ppy film yapısına karşı anyon olan BF_4^- katılması ile ilgili bir başka elementel orandır. N/4F oranı Ppy (aşr.yük.) ve %25 katkılanmış Ppy filmleri için teorik olarak 0.25 olarak hesaplanmıştır. Bu değer yapıya piridin karboksilik asitlerin katılması ile karşı anyon olarak daha az BF_4^- katkılanması nedeniyle artış göstermiştir.

Sonuç olarak piridin karboksilik asitlerin varlığında elektropolimerizasyon ile elde edilen Ppy filmlerinin yapısına piridin karboksilik asitlerin girdiği, Cu(I) iyonu eklenmesi ile C/N, C/F ve N/4F oranlarının daha fazla artması piridin karboksilik asitlerin yapıya daha fazla girdiğine işaret etmektedir. Ppy filmlerinin indirgenmesi durumunda genellikle C/N, C/F ve N/4F oranları artış göstermiştir.

Çizelge 10. Polipirol filmlerinin EDX analiz sonuçları

	C	N	O	F	Cu	C/12.011	N/14.007	O/16	F/18.998	C/N	C/F	N/F
Ppy (ind)	73.84	21.54				6.15	1.54			4.00		
Ppy (%25 BF ₄ katkılanmış)	55.36	16.14		21.91		4.61	1.15		1.15	4.00	4.00	0.25
Ppy (%25 katkı + %25 aşırı yük.)	52.17	15.22	8.70	20.65		4.34	1.09	0.54	1.09	4.00	4.00	0.25
PrdCOOH	58.48	11.37	25.79			4.87	0.81	1.62		6.00		
PrddiCOOH	50.26	8.37	38.30			4.18	0.60	2.39		7.00		
TBABF ₄	58.30	4.25	23.08			4.85	0.30		1.21	16.00	4.00	0.06
Ppy	62.62	16.2	4.07	17.11		5.21	1.16	0.25	0.90	4.49	5.79	0.32
Ppy (ind)	66.36	13.98	8.01	11.66		5.53	0.99	0.50	0.61	5.59	9.07	0.41
Ppy/Cu	56.81	17.71	5.47	19.93	0.07	4.73	1.26	0.34	1.05	3.75	4.50	0.30
Ppy/Cu (ind)	71.03	12.40	4.65	11.86	0.07	5.91	0.89	0.29	0.62	6.64	9.53	0.36
Ppy/NA	62.72	13.47	3.7	19.85		5.22	0.96	0.23	1.04	5.44	5.02	0.23
Ppy/NA (ind)	67.94	16.08	7.11	8.77		5.66	1.15	0.44	0.46	4.92	12.30	0.63
Ppy/Cu/NA	63.16	17.43	4.96	14.37	0.09	5.26	1.24	0.31	0.76	4.24	6.92	0.41
Ppy/Cu/NA (ind)	80.34	5.36	3.82	8.12	2.36	6.69	0.38	0.24	0.43	17.61	15.56	0.22
Ppy/PA	58.67	18.74	5.33	17.01		4.88	1.34	0.33	0.90	3.64	5.42	0.37
Ppy/PA (ind)	71.93	9.51	4.03	13.78		5.99	0.68	0.25	0.73	8.81	8.21	0.23
Ppy/Cu/PA	62.13	18.52	3.19	15.88	0.28	5.17	1.32	0.20	0.84	3.92	6.15	0.39
Ppy/Cu/PA (ind)	79.26	9.12	1.28	8.43	0.19	6.56	0.65	0.08	0.44	10.09	14.91	0.37
Ppy/QA	67.04	14.97	6.24	11.61		5.58	1.07	0.39	0.61	5.21	9.15	0.44
Ppy/QA (ind)	77.14	12.18	3.97	5.20		6.42	0.87	0.25	0.27	7.38	23.78	0.81
Ppy/Cu/QA	69.02	11.26	7.76	10.67	1.30	5.75	0.80	0.49	0.56	7.19	10.27	0.36
Ppy/Cu/QA (ind)	78.34	7.54	7.83	4.36	1.91	6.52	0.54	0.49	0.23	12.07	28.35	0.59
Ppy/INA	63.11	15.71	1.97	19.04		5.25	1.12	0.12	1.00	4.69	5.25	0.28
Ppy/INA (ind)	65.75	18.06	4.82	11.13		5.47	1.29	0.30	0.59	4.24	9.27	0.55
Ppy/Cu/INA	62.64	16.31	3.71	16.82	0.52	5.22	1.16	0.23	0.89	4.50	5.87	0.33
Ppy/Cu/INA (ind)	64.15	13.90	10.6	10.88	0.45	5.34	0.99	0.66	0.57	5.39	9.37	0.43

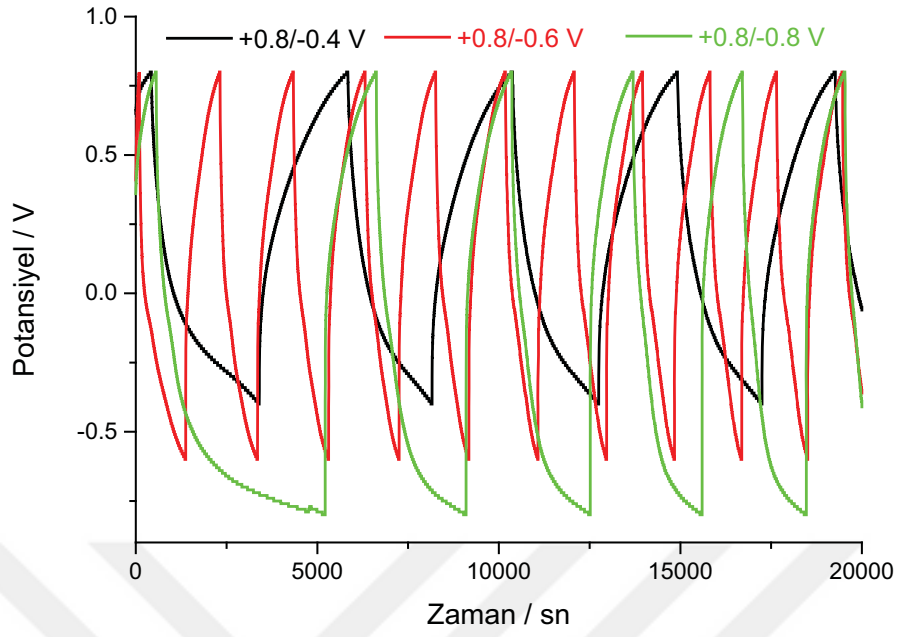
	C	N	O	F	Cu	C/12.011	N/14.007	O/16	F/18.998	C/N	C/F	N/4F
Ppy (ind)	73.84	21.54				6.15	1.54			4.00		
Ppy (%25 BF ₄ katkılanmış)	55.36	16.14		21.91		4.61	1.15		1.15	4.00	4.00	0.25
Ppy (%25 katkı + %25 aşırı yük.)	52.17	15.22	8.70	20.65		4.34	1.09	0.54	1.09	4.00	4.00	0.25
PrdCOOH	58.48	11.37	25.79			4.87	0.81	1.62		6.00		
PrddiCOOH	50.26	8.37	38.30			4.18	0.60	2.39		7.00		
TBABF ₄	58.30	4.25		23.08		4.85	0.30	0.00	1.21	16.00	4.00	0.06
Ppy/2,4prddiCOOH	60.34	15.86	2.01	21.48		5.02	1.13	0.13	1.13	4.44	4.44	0.25
Ppy/2,4prddiCOOH (ind)	73.84	9.62	1.72	14.73		6.15	0.69	0.11	0.78	8.91	7.88	0.22
Ppy/Cu/2,4prddiCOOH	65.97	14.35	2.43	16.54	0.25	5.49	1.02	0.15	0.87	5.38	6.31	0.29
Ppy/Cu/2,4prddiCOOH (ind)	74.17	15.36	6.46	3.51	0.50	6.18	1.10	0.40	0.18	5.62	34.33	1.53
Ppy/2,5prddiCOOH	66.81	12.51	10.6	9.54		5.56	0.89	0.66	0.5	6.25	11.12	0.45
Ppy/2,5prddiCOOH (ind)	69.67	11.83	12.6	5.24		5.80	0.85	0.79	0.28	6.82	20.71	0.76
Ppy/Cu/2,5prddiCOOH	67.46	11.25	12.00	8.12	1.17	5.62	0.80	0.75	0.43	7.03	13.07	0.47
Ppy/Cu/2,5prddiCOOH (ind)	68.95	11.57	11.8	6.48	1.17	5.74	0.83	0.74	0.34	6.92	16.88	0.61
Ppy/2,6prddiCOOH	59.48	13.29	6.05	20.73		4.95	0.95	0.38	1.09	5.21	4.54	0.22
Ppy/2,6prddiCOOH (ind)	60.65	14.19	5.25	19.41		5.05	1.01	0.33	1.02	5.00	4.95	0.25
Ppy/Cu/2,6prddiCOOH	58.9	13.26	1.16	26.46	0.23	4.90	0.95	0.07	1.39	5.16	3.53	0.17
Ppy/Cu/2,6prddiCOOH (ind)	75.53	12.26	7.90	3.92	0.41	6.29	0.88	0.49	0.21	7.15	29.95	1.05
Ppy/3,4prddiCOOH	63.56	16.56	3.68	15.88		5.29	1.18	0.23	0.84	4.48	6.30	0.35
Ppy/3,4prddiCOOH (ind)	69.87	12.72	3.22	13.37		5.82	0.91	0.20	0.70	6.40	8.31	0.33
Ppy/Cu/3,4prddiCOOH	67.35	14.62	1.44	16.26	0.33	5.61	1.04	0.09	0.86	5.39	6.52	0.30
Ppy/Cu/3,4prddiCOOH (ind)	53.21	7.76	15.60	6.33	17.20	4.43	0.55	0.97	0.33	8.05	13.42	0.42
Ppy/3,5prddiCOOH	68.02	13.79	4.13	12.01		5.66	0.99	0.26	0.63	5.72	8.98	0.39
Ppy/3,5prddiCOOH (ind)	73.80	9.97	2.80	10.11		6.14	0.71	0.18	0.53	8.65	11.58	0.33
Ppy/Cu/3,5prddiCOOH	70.19	11.59	7.47	9.51	1.24	5.84	0.83	0.47	0.50	7.04	11.68	0.42
Ppy/Cu/3,5prddiCOOH (ind)	73.16	16.49	4.43	5.50	0.43	6.09	1.18	0.28	0.29	5.16	21.00	1.02

7.8. Piridin Karboksilik Asitler Varlığında Elde Edilen Polipirol Filmlerin Şarj Deşarj Analizleri

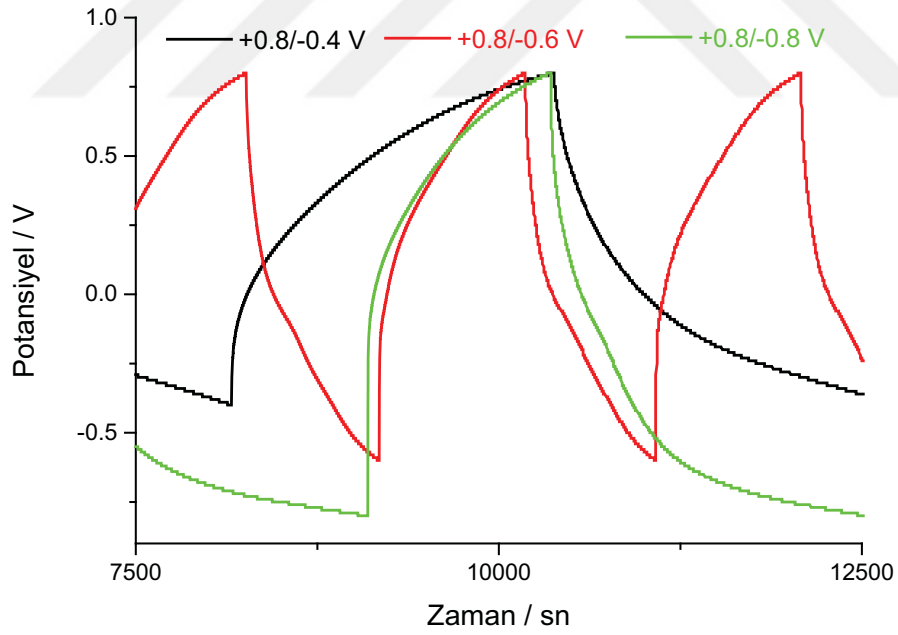
Polipirol filmler, TBABF₄ destek elektroliti ile % 1 su içeren asetonitril çözeltisinde 0.1 M pirol ve 0.1 M piridin karboksilik asitlerin varlığında -0.8 / +1.1 V aralığında Ag / AgCl referans elektroduna karşı dönüşümlü voltametri yöntemi ile grafit kağıt (Sigracet GDL 39 AA) üzerinde PAR 273 cihazında 20 döngü olacak şekilde hazırlandı. Şarj deşarj ölçümleri galvanostatik olarak oda sıcaklığında 2.2 - 3.4 V (Li / Li⁺) voltaj aralığında, 0.1 M LiPF₆ içeren 1:2 (V/V) oranında etilen karbonat ve propilen karbonat karışımını içeren çözeltide yapıldı.

Optimum koşulların belirlenmesi için öncelikli olarak 20 ve 80 döngüde polipirol filmi hazırlanıp şarj deşarj analizi yapılmış ve 20 döngüde elde edilen polipirol filmin daha iyi şarj deşarj kapasitesine sahip olduğu 80 döngüde ise polipirol filmi kalın olduğu için şarj deşarj kapasitesinin ve veriminin düştüğü analizler sonucu anlaşılmıştır. Daha sonra 20 döngüde elde edilen polipirol filmleri üzerinde 20 mAh.g⁻¹, 50 mAh.g⁻¹ ve 100 mAh.g⁻¹ aralıklarında şarj deşarj kapasitesi incelenmiş ve 100 mAh.g⁻¹'den daha düşük değerlerde şarj deşarj olmadığı görülmüştür. -0.8 / +1.1 V, -0.8 / +1.2 V ve -0.8 / +1.4 V gerilim aralıklarında 20 döngüde elde edilen polipirol filmler incelendiğinde ise -0.8 / +1.1 V gerilim aralığında en yüksek şarj deşarj kapasitesine sahiptir.

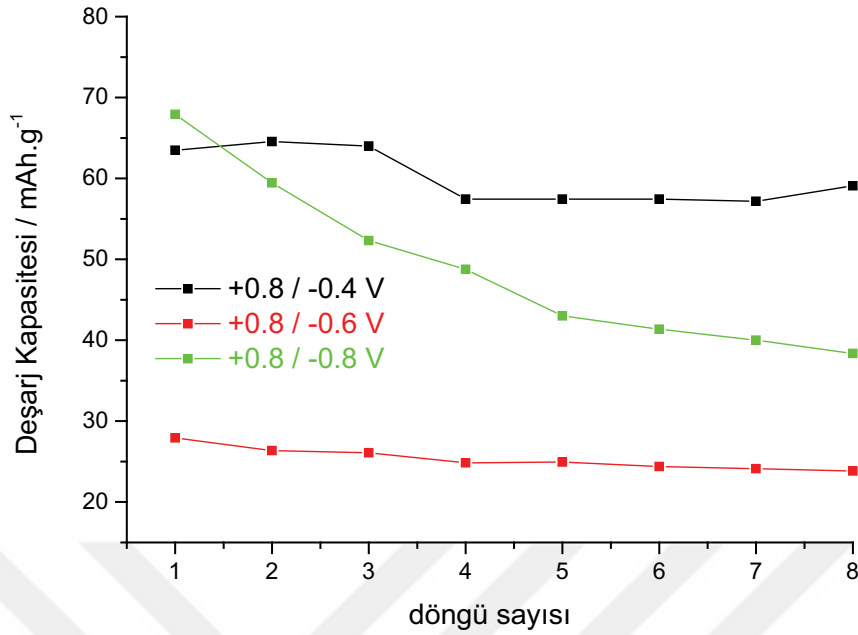
Polipirol filmlerin 0.8 V'da elektrolizinden sonra şarj deşarj analizleri, +0.8 / -0.4 V, +0.8 / -0.6 V ve +0.8 / -0.8 V gerilim aralıklarında yapılmış, Şekil 7.112 ve 7.113'de görüldüğü gibi yapılan çalışmalar grafiğe geçirildiğinde +0.8 / -0.8 V gerilim aralığında artan döngü sayısı ile birlikte şarj deşarj veriminin düştüğü, +0.8 / -0.6 V gerilim aralığında verimin düşük olduğu ve +0.8 / -0.4 V gerilim aralığında yapılan analizde şarj deşarj veriminin daha iyi olduğu gözlenmektedir. Şekil 7.114'de ise döngü sayılarına göre incelenme yapılmış ve optimum koşullar için +0.8 / -0.4 V gerilim aralığının uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.112. Polipirol filmlerin farklı gerilim aralıklarındaki şarj deşarj analizleri

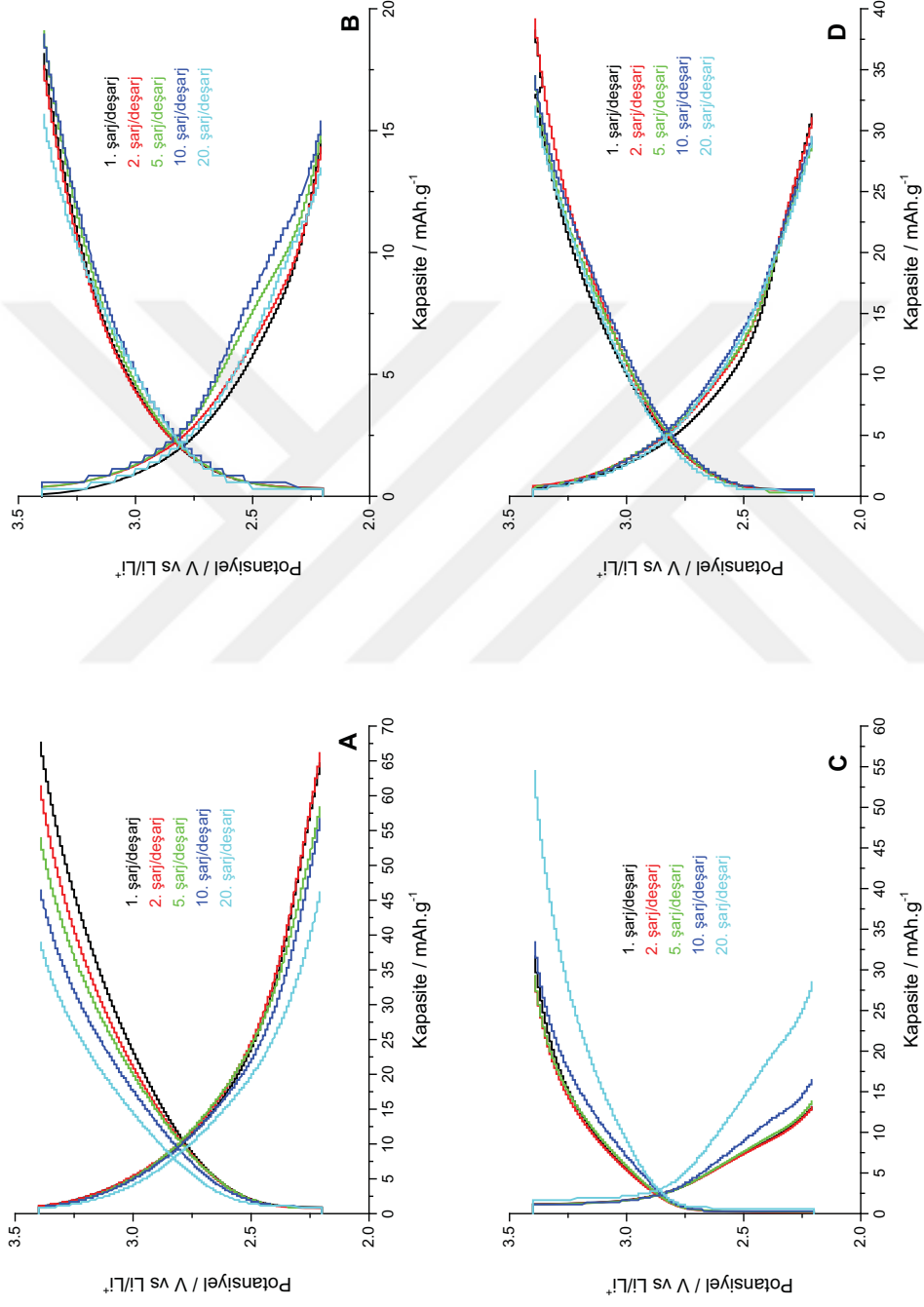


Şekil 7.113. Polipirol filmlerin farklı gerilim aralıklarındaki şarj deşarj analizlerinin yakınlaştırılmış hali

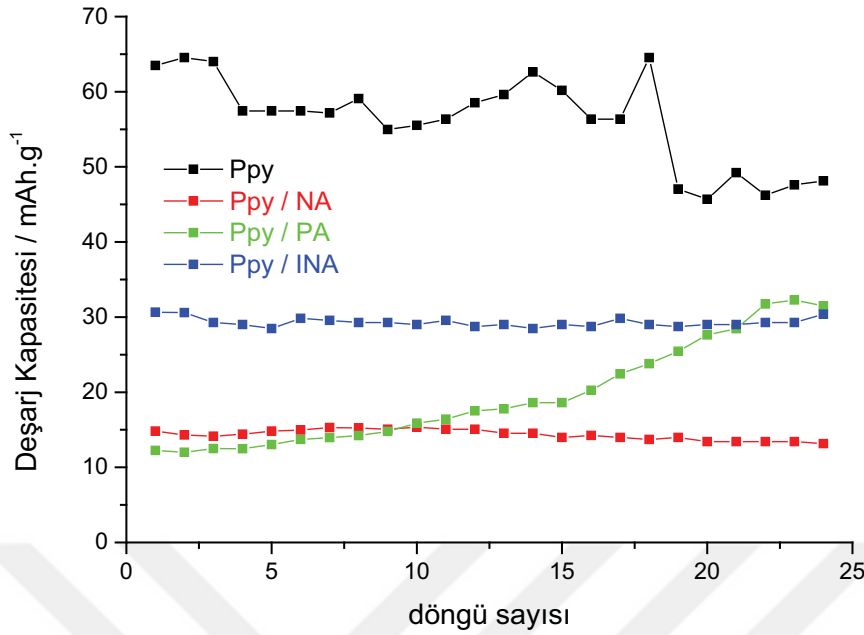


Şekil 7.114. Polipirol filmlerin farklı gerilim aralıklarındaki şarjdeşarj analizlerinin döngü sayılarına göredeşarj kapasiteleri

Şekil 7.115 incelendiğinde polipirol filmlerin, şarjdeşarj kapasitesinin artan döngü sayısı ile birlikte azaldığı ve döngü sayısının artışı iledeşarj kapasitesinin şarj kapasitesinden daha fazla arttığı gözlenmektedir. Pirol/NA çözeltisinde elde edilen polipirol filmin şarjdeşarj kapasitesinin artan döngü sayısı ile birlikte kayda değer bir değişiklik göstermediği vedeşarj kapasitesinin daha az olduğu gözlenmektedir. Pirol/PA çözeltisinde elde edilen polipirol filmin şarjdeşarj kapasitesinin artan döngü sayısı ile birlikte arttığı gözlenmekte ve döngü sayısının artışı ile şarj kapasitesinindeşarj kapasitesinden daha fazla arttığı gözlenmektedir. Pirol/INA çözeltisinde elde edilen polipirol filmin şarjdeşarj davranışı, Pirol/NA çözeltisinde elde edilen polipirol filmin davranışına benzese de kapasitesinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. En yüksek şarjdeşarj kapasitesinin Ppy filmine ait olduğu; bunun sebebinin elde edilen polipirol filmlerin gözenekliliğidir. SEM görüntüleri incelendiği zaman Ppy filminin karnabahar yapısından dolayı gözenekliliğin fazla olması şarjdeşarj kapasitesinin yüksek olmasıyla bağdaştırılabilir.



Şekil 7.115. A) PiroI, B) PiroI/NA, C) PiroI/PA ve D) PiroI/INA çözeltiIerinde elde edilen polipiroI filmlerin şarj deşarj analizi



Şekil 7.116 Pirol, Pirol/NA, Pirol/PA ve Pirol/INA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerinin şarjdeşarj döngü sayılarına göredeşarj kapasiteleri

Şekil 7.116'da Pirol, Pirol/NA, Pirol/PA ve Pirol/INA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerinindeşarj kapasiteleri incelendiğinde en yüksekdeşarj kapasitesinin Pirol çözeltilisinde elde edilen polipirol filmde olsa da 18. döngüden sonra ani düşüş gösterdiği, Pirol/PA çözeltilisinde elde edilen filmde ise döngü sayısı arttıkçadeşarj kapasitesinin arttığı gözlenmektedir. Pirol/INA çözeltilisinde elde edilen polipirol filmindeşarj kapasitesi, Pirol/NA çözeltilisinde elde edilen polipirol filme göre yüksek olsa dadeşarj davranışlarının benzer olduğu ve artan döngü sayısı sayısı ile kararlı gittiği gözlenmektedir.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Elektropolimerizasyon yoluyla; polipirol (Ppy) oluşturulurken tüm gerilim aralıklarında artan döngü sayısı ve uygulanan son potansiyelin artışı (1.0, 1.2, 1.4 V) ile birlikte biriken polimer film miktarı artmaktadır. Çözeltiye Cu(I) iyonu eklenmesi ile -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında yapılan polimerizasyonda ilk döngülerde metalik Cu sıyrılması gözlenirken artan döngü sayılarında ve daha yüksek pozitif gerilimlerde Cu(I) iyonunun polipirol filmi içinde indirgenmesi ile atomik olarak dağılmış Cu oluşumu nedeniyle metalik Cu sıyrılması gözlenmemektedir.

Polipirolün elektropolimerizasyonu, -0.8 / +1.0 V ve -0.8 / +1.2 V gerilim aralıklarında sulu ortamda daha hızlı yürürken -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında aşırı yükseltgenme yoluyla polipirol yapısında kovalent bağlı hidrosil, karbonil, karboksil gruplarının oluşması nedeniyle bozunma söz konusu olmakta ve biriken Ppy azalmaktadır.

Ppy/NA ve Ppy/Cu/NA filmlerinde pirol derişiminin arttırılması ile biriktirilen polimer miktarında NA asit derişiminin arttırılmasına nazaran daha fazla artış olduğunu görmekteyiz. Bunun sebebi olarak nikotinik asitin Ppy oluşumunu kısmen inhibe ettiği için nikotinik asit derişiminin artması ile polimer oluşumu baskılanmaktadır.

Ppy/PA ve Ppy/Cu/PA filmlerinde polipirol oluşumunun inhibe olduğu; pirol derişiminin arttırılması ile PA çözelti ortamında bulunduğu için pirolün ilk ilavesinde inhibasyon tamamlanırken, PA derişiminin arttırılması ile pirol çözelti ortamında daha fazla olduğu için pikolinik asit ilave edildikçe Ppy oluşumu hemen hemen tümüyle engellenir.

Ppy/QA ve Ppy/Cu/QA filmlerinde de pikolinik asit kadar etkili olmasa da inhibasyon olduğu gözlenmektedir. Uygulanan son potansiyelin artışı biriktirilen Ppy miktarında artışa sebep olmaktadır.

Diğer piridin karboksilik asit türevlerinin ve Cu(I) iyonunun eklenmesi ile tüm gerilim aralıklarında biriktirilen Ppy miktarında artış olduğu; bu artışın asit derişiminin veya pirol derişiminin artmasına göre değıştiğı gözlenmektedir. Ppy çözeltisi içinde en fazla arttırıcı etki 2,6prddiCOOH ile Ppy/Cu çözeltisi içinde ise 3,4prddiCOOH ile sağlanmıştır.

- Ppy/Cu/INA filminde Ppy/INA filmine göre daha fazla Ppy biriktiğı ve INA veya pirol derişimi artışı arasında Ppy/INA filminde belirgin bir fark yokken Ppy/Cu/INA filminde INA derişiminin artışı ile daha fazla polipirol biriktiğı gözlenmektedir.
- Ppy/Cu/2,4prddiCOOH filminde Ppy/2,4prddiCOOH filmine göre fazla Ppy biriktiğı ve pirol veya 2,4prddiCOOH derişiminin artışı arasında kayda değer fark olmadığı gözlenmektedir.
- Ppy/2,5prddiCOOH ve Ppy/2,6prddiCOOH filmlerinde pirol derişiminin artışı ile Ppy/Cu/2,5prddiCOOH ve Ppy/Cu/2,6prddiCOOH filmlerinde ise piridin karboksilik asit derişimlerinin arttırılması ile daha fazla polipirol birikmektedir.
- Ppy/3,4prddiCOOH, Ppy/Cu/3,4prddiCOOH, Ppy/3,5prddiCOOH ve Ppy/Cu/3,5prddiCOOH filmlerinde pirol derişiminin veya piridin karboksilik asit derişimlerinin arttırılması arasında belirgin bir fark olmadığı görülmekle birlikte Ppy/Cu/3,4prddiCOOH ve Ppy/Cu/3,5prddiCOOH filmlerinde biriktirilen Ppy miktarı artmaktadır.

Cu(I) iyonu derişiminin artışı, piridin karboksilik asitler varlığında elde edilen polipirol filmlerinde 2 mM Cu(I) iyonu eklenmesinden sonra düzenli bir artışa sebep olmamıştır. Tüm Cu(I) iyonu derişimlerde ve tüm gerilim aralıklarında en çok izonikotinic asit varlığında elde edilen polipirol miktarında artış olduğu gözlenmektedir.

FB grafit disk elektrot üzerinde Ppy, Ppy/NA, Ppy/PA ve Ppy/INA ile çalışmalar yapılmış ve elde edilen polipirol filmler incelendiğinde Pt diskte biriktirilen Ppy miktarına göre daha düşük miktarlarda Ppy filmi oluştuğı görülmektedir. Bununla birlikte grafit temelli elektrot yüzeyine PPy filmlerinin biriktirebilmesi endüstriyel uygulama açısından oldukça önemlidir.

Raman spektrumlarının benzer olduğu ve bunun pirol ile piridin karboksilik asitlerdeki grupların aynı olması sonucu normal olduğu söylenebilir. $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen C-O (g) piki polipirol yapısına piridin karboksilik asitlerin girdiğini ispatlamaktadır. Raman spektrumlarında $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen karbonil gruplarına ait olan piklerin şiddetinin düşük olduğu gözlenmektedir.

Empedans spektrumlarına göre, çözelti direncinin oldukça düşük olduğu, toplam direncin ise pozitif potansiyel değeri arttıkça azaldığı gözlenmektedir. Dirençteki bu azalış iletkenlik değerin artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca piridin karboksilik asitler varlığında elde edilen polipirol filmlerde kapasitif etki ve direncin ters orantılı olduğu gözlenmektedir. Ppy/PA ve Ppy/Cu/PA çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin, diğer piridin karboksilik asit türevlerinin varlığında elde edilen polipirol filmlere göre $-0.8 / +1.0\text{ V}$ gerilim aralığı hariç olmak üzere daha dirençli olduğu gözlenmektedir. Bu durum voltamogramlardan da görülen pikolinik asit çözeltilerinde elde edilen polipirol filmlerin farklı davranışını desteklemektedir.

XPS analizlerinde elementel yüzey analiz sonuçlarına göre hazırlanan oranlar incelendiğinde; C/N oranı saf Ppy filminde teorik olarak 4.0 hesaplanan değeri elektropolimerizasyon sırasında TBABF₄'ün yapıya hapsolmasından dolayı 5,26'ya yükselmiş ve piridin karboksilik asitlerin eklenmesi ile bu oran daha da yükselmiştir. Ppy filmin aşırı yükseltgenmesi nedeni ile yapıya oksijenli grupların kovalent olarak bağlandığı kabulü ile teorik olarak hesaplanan C/O değeri 8.0 olarak bulunmuş ve beklenenden az oksijenli grubun girdiği C/O oranının 13.1 çıkması ile anlaşılmıştır. C/O oranı yapıya piridin karboksilik asitlerin girmesi ile düşerek oksijen içeren piridin karboksilik asitlerin yapıya girdiğini kanıtlamıştır. Diğer C/F, N/O ve N/4F değerleri de bu sonuçları desteklemektedir. Dekonvole olan N 1s kısmi taramaları incelendiğinde de yapıya piridin karboksilik asitin girdiği ve polimer filmin üzerinde Ppy filmin yükseltgenmiş formunun da bulunduğu, PA'ın polimer yapısına en fazla giren asit olduğu gözlenmiştir. Dekonvole olan C 1s kısmi taramaları incelendiğinde ise polipirol oluşumu sırasında %1 su olduğu için COOH, C=O, C-OH'a ait ayrılmalar zaten mevcutken COOH ve C-OH alan değerlerindeki artma da yapıya piridin karboksilik asitin girdiğini desteklemektedir.

EDX sonuçlarına göre, TBABF₄ ve piridin karboksilik asitin teorik olarak hesaplanan C/N değerlerine bakıldığında saf Ppy filmine göre daha yüksek olduğu ve bundan dolayı polimerizasyon sırasında polipirol yapısına katıldıkları oranda elde edilen Ppy filmin C/N oranında artış göstermesinin doğal olduğu sonucuna varılabilir. C/F ve N/4F oranları da teorik olarak hesaplanan değerlere göre artış göstermektedir. Bu oranlar Cu(I) iyonu eklenmesi ile ve Ppy filmlerinin indirgenmesi ile artmaktadır.

XPS ve EDX sonuçlarına göre piridin karboksilik asitlerin yapıya hem kovalent olarak bağlandığı hemde karşı anyon olarak girdiği söylenebilir.

SEM görüntüleri incelendiğinde düzenli bir yapı gözlenmemesine rağmen genel olarak indirgendiği zaman gözeneklilik azalmakta ve Cu(I) iyonu ilavesi ile küçülmektedir. Piridin karboksilik asitler varlığında elde edilen Ppy filmlerinin morfolojik yapısında büyük farklılıklar gözlenmektedir.

Piridin karboksilik asitler varlığında elde edilen polipirol filmlerin iletkenliği genel olarak artmıştır. Bu durum piridin karboksilik asitlerin katılması ile elde edilen Ppy filmlerinin yapısına karşı iyon olarak girmesi veya kovalent bağlanma ile bir tür kendiliğinden katkılanmış (self doped) polimerik yapının oluştuğu anlamına gelmektedir. Özellikle Prol/2,6prddiCOOH varlığında elektropolimerizasyon ile elde edilen polipirol filmin iletkenliği, 55.4 S/cm değerine ulaşırken, indirgenmiş Ppy filminde 62.6 S/cm ölçülmektedir. Bu durum 2,6 piridindikarboksilik asitin karşı anyon olarak Ppy zincirleri arasında bir tür çapraz bağlanma nedeniyle indirgenmeyi zorlaştırması ve Ppy filminin -0.8 V da bile katkılanmış olarak kalması nedeniyledir.

Şarjdeşarj analizleri sonucunda daha düşük pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, daha yüksek negatif potansiyel değerlerinde yapılan şarjdeşarj analizlerinde kapasitelerinin daha iyi olduğu belirlenmiş ve Ppy, Ppy/NA, Ppy/PA ve Ppy/INA filmlerinin şarjdeşarj çalışması sırasında artan döngü sayısı ile hem şarj hemdeşarj kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiği zaman Ppy filminin karnabahar yapısından dolayı gözenekliliğinin fazla olması, en yüksek şarjdeşarj kapasitesinin Ppy filmine ait olması ile ilişkilendirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Prof. Dr. Mehmet Saçak, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, **2005**
- [2] Adam Pron, Patrice Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progress in Polymer Science*, 27, 135-190, **2002**
- [3] Alan J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, *Synthetic Metals*, 125, 23-42, **2002**
- [4] Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH, **2001**
- [5] Prasanna Chandrasekhar, *Conducting Polymers Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, **1999**
- [6] Darren Svirskis, Jadranka Travas-Sejdic, Anthony Rodgers, Sanjay Garg, Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers, *Journal of Controlled Release*, 146, 6-15, **2010**
- [7] Yücel Şahin, Arzu Aydın, Yasemin Arslan Udum, Kadir Pekmez, Attila Yıldız, Electrochemical synthesis of sulfonated polypyrrole in FSO₃H/acetonitrile solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 526-533, **2004**
- [8] Alain Deronzier, Jean-Claude Moutet, Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 147, 339-371, **1996**
- [9] Murat Ateş, Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces, *Progress in Organic Coatings*, 71, 1-10, **2011**
- [10] Terje A. Skotheim, John R. Reynolds, Handbook of conducting polymers, Conjugated polymers theory, synthesis, properties and characterization, Third edition, *Taylor & Francis Group*, **2007**
- [11] Manju Gerard, Asha Chaubey, B.D. Malhotra, Application of conducting polymers to biosensors, *Biosensors & Bioelectronics*, 17, 345–359, **2002**
- [12] A. Malinauskas, Chemical deposition of conducting polymers, *Polymer*, 42, 3957-3972, **2001**
- [13] Alan G. MacDiarmid, “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers, *Current Applied Physics*, 1, 269-279, **2001**
- [14] Iva Chianella, Konstantinos Karras, Dhana Lakshmi, Michael J Whitcombe, Silvia Marson, *Conductive Polymers for Plastic Electronics*, Elsevier, **2012**

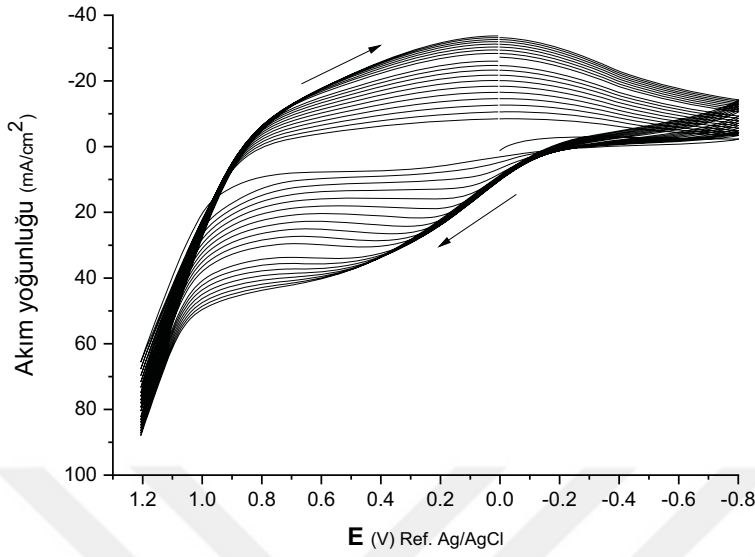
- [15] Michael S. Freund, Bhavana A. Deore, *Self Doped Conducting Polymers*, Wiley, **2007**
- [16] Fred J. Davis, *Polymer Chemistry The Practical Approach*, Oxford University, **2004**
- [17] Alan G. MacDiarmid, Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?, *Synthetic Metals*, 84, 27-34, **1997**
- [18] S.B. Saidman and J.B. Bessone, Electrochemical preparation and characterisation of polypyrrole on aluminium in aqueous solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 521, 87–94, **2002**
- [19] Alexandros Yfantis, Gunter Appel, Dieter Schmeißer, Dimitrios Yfantis, Polypyrrole doped with fluoro-metal complexes: thermal stability and structural properties, *Synthetic Metals*, 106, 187–195, **1999**
- [20] A. Alumaa, A. Hallik, V. Sammelselg and J. Tamm, On the improvement of stability of polypyrrole films in aqueous solutions, *Synthetic Metals*, 157, 485-491, **2007**
- [21] Ming Zhou, Jürgen Heinze, Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole: 1. Evidence for structural diversity of polypyrrole, *Electrochimica Acta*, 44, 1733-1748, **1999**
- [22] Ming Zhou, Jürgen Heinze, Electropolymerization of Pyrrole and Electrochemical Study of Polypyrrole. 3. Nature of “Water Effect” in Acetonitrile, *J. Phys. Chem.*, 103, 8451-8457, **1999**
- [23] Ying Tian, Fenglin Yang, Weishen Yang, Redox behavior and stability of polypyrrole film in sulfuric acid, *Synthetic metals*, 156, 1052-1056, **2006**
- [24] Ming Zhou, Jürgen Heinze, Electropolymerization of Pyrrole and Electrochemical Study of Polypyrrole. 2. Influence of Acidity on the Formation of Polypyrrole and the Multipathway Mechanism, *J. Phys. Chem.*, 103, 8443-8450, **1999**
- [25] C.V. Franco, P. Bodanese Prates, V.N. de Moraes, Jr., M.M.S. Paula, Oxidative formation of electroactive film from polypyridinyl complexes of ruthenium (II) -containing 3-(pyrrol- 1-ylmethyl) pyridine, *Synthetic Metals*, 90, 81-88, **1997**
- [26] Nicholas J. Morse, David R. Rosseinsky, Roger J. Mortimer and David J. Walton, Electrochemical and spectroscopic studies of pyridin intervention in the electrooxidation of pyrrole, *J. Electroanal. Chem.*, 255, 119-141, **1988**
- [27] D. R. Rosseinsky, N. J. Morse, R. C. T. Slade, G. B. Hix, R. J. Mortimer And D. J. Walton, Mechanisms Of The Chemical And Electrochemical Polymerizations Of Pyrrole Compared By Product Spectrometry And

- Conductivity Loss Effected By Pyridine Inhibition Or By Over-Oxidation, *Electrochimica Acta*, 36, 733-738, **1991**
- [28] S. P. Armes, M. Aldissi and S. F. Agnew, Poly(Vinyl Pyridine)-Based Stabilizers For Aqueous Polypyrrole Latices, *Synthetic Metals*, 28, 837-848, **1989**
- [29] Heloise Dossmann, Carlos Afonso, Jean-Claude Tabet and Einar Uggerud, Unimolecular Dissociation Characteristics of Cationic Complexes Between Nicotinic Acid and Cu(II) and Ni(II), *International Journal of Mass Spectrometry*, 354-355, 165-174, **2013**
- [30] Thummaruk Suksrichavalit, Supaluk Prachayasittikul, Theeraphon Piacham, Chartchalerm Isarankura-Na-Ayudhya, Chanin Nantasenamat and Virapong Prachayasittikul, Copper Complexes of Nicotinic-Aromatic Carboxylic Acids as Superoxide Dismutase Mimetics, *Molecules*, 13, 3040-3056, **2008**
- [31] U. Ibotomba Singh, R.K. Bhuhon Singh, M.J. Borah, J.P. Jasinski and J.A. Golen, Characterization and Crystal Structure Study Of a New Cu(II) Complex Of Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid And Aniline Containing a Water Cluster, 54, 123-129, **2013**
- [32] Kenji Waizump, Masato Takuno, Nobuhiro Fukushima and Hideki Masuda, Structures Of Pyridine Carboxylate Complexes Of Cobalt(II) and Copper(II), *Journal of Coordination Chemistry*, 44, 269-279, **1998**
- [33] Dan Xue, Qiu-Xia Peng, Dong Li and Shu-Zhong Zhan, Synthesis, Characterization and Electro-Catalytic Properties of a Water-Soluble Nickel(II) Complex Supported by Picolinic Acid Ions, *Polyhedron*, 126l, 239-244, **2017**
- [34] B. V. Ratnakumar, M. C. Smart, S. Surampudi, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications to Lithium Ion Cells, 33, *Wiley*, 273-277, **2002**
- [35] Prakash Sengodu and Abhay D. Deshmukh, Conducting polymers and their inorganic composites for advanced Li-ion batteries: a review, *The Royal Society of Chemistry*, 5, 42109-42130, **2015**
- [36] Lihuan Xu, Pengju Guo, Huihui He, Ningning Zhou, Jiaojiao Ma, Guosheng Wang, Cheng Zhang and Chang Su, Preparation of TEMPO-contained pyrrole copolymer by in situ electrochemical polymerization and its electrochemical performances as cathode of lithium ion batteries, *Ionics*, 23, 1375-1382, **2017**
- [37] Long Qie, Li-Xia Yuan, Wu-Xing Zhang, Wei-Min Chen, and Yun-Hui Huang, Revisit of Polypyrrole as Cathode Material for Lithium-Ion Battery, *Journal of The Electrochemical Society*, 159, 1624-1629, **2012**

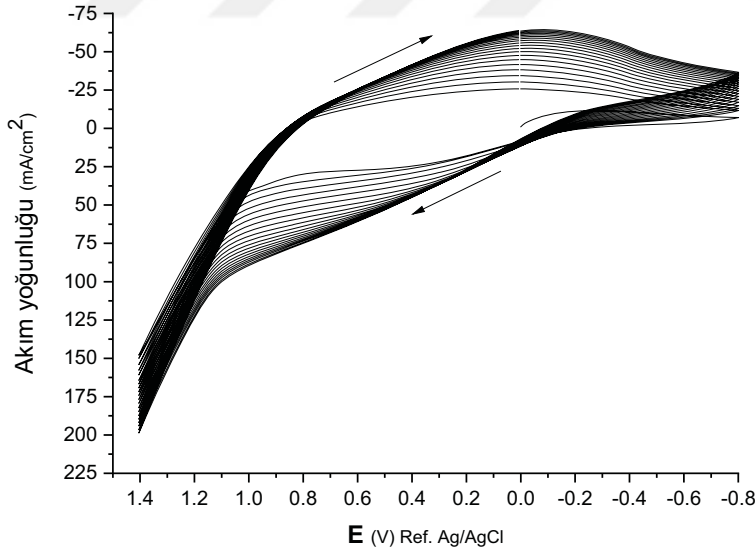
- [38] Leon S. Van Dyke and Charles R. Martin, Electrochemical Investigations of Electronically Conductive Polymers. 4. Controlling the Supramolecular Structure Allows Charge Transport Rates To Be Enhanced, *Langmuir*, 6, 1118-1123, **1990**
- [39] W.W. Deng, Y.F. Shen, X.M. Liang, J.W. Feng and H.X. Yang, Redox-Active Organics/Polypyrrole Composite as a Cycle-Stable Cathode for Li Ion Batteries, *Langmuir*, 147, 426-431, **2014**
- [40] Cynthia G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, *Elsevier*, **2007**
- [41] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, *John Wiley & Sons*, Second Edition, **2001**
- [42] Prof. Dr. Atilla Yıldız, Prof. Dr. Ömer Genç ve Prof. Dr. Sema Bektaş, Enstrümantal Analiz Yöntemleri, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, **1997**
- [43] Stuart F. Cogan, Neural Stimulation and Recording Electrodes, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 10, 275–309, **2008**
- [44] Demet Ozer, Zeliha Ertekin, Kadir Pekmez, Nursen Altuntas Oztas, Fuel effects on $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ synthesized by solution combustion method for lithium-ion batteries, *Ceramics International*, 45, 4626-4630, **2019**
- [45] J.N.O'Shea, Y. Lou, J. Schnadt, L. Patthey, H. Hillesheimer, J. Krempasky, D. Nordlund, M. Nagasono, P.A. Brühwiler and N. Martensson, Hydrogen-bond induced surface core-level shift in pyridine carboxylic acids, *Surface Science*, 486, 157-166, **2001**
- [46] Huiguo Han, Zhangxing He, Jianlei Liu, Yong Chen and Suqin Liu, Effects of pyridine carboxylic acid on the positive electrolyte for vanadium redox flow battery, *Ionics*, 21, 167-174, **2015**
- [47] G. L. Eesley and J. M. Burkstrand, X-ray-photoemission and Raman spectroscopy investigation of pyridine on Ag, *Physical Review*, 24, 2, **1981**
- [48] Xi Wang, Xinqiang Cao, Laure Bourgeois, Hasigaowa Guan, Shimou Chen, Yeteng Zhong, Dai-Ming Tang, Huiqiao Li, Tianyou Zhai, Liang Li, Yoshio Bando and Dmitri Golberg, N-Doped Graphene-SnO₂ Sandwich Paper for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *Advanced Functional Materials*, 22, 2682-2690, **2012**
- [49] Hailin Ge, Guojun Qi, En-Tang Kang and Koon Gee Neoh, Study of overoxidized polypyrrole using X-ray photoelectron spectroscopy, *Polymer*, 35, 3, **1994**
- [50] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, Enstrümantal Analiz, *Bilim Yayınları*, **2013**
- [51] Keisuke Maehata, Kazuyaldemitsu, KeiichiTanaka, X-ray energy dispersive spectroscopy of uranium ore using a TES microcalorimeter

- mounted on a field-emission scanning electron microscope, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 648, 285-289, **2011**
- [52] C. Hollerith, D. Wernicke, et.al., Energy dispersive X-ray spectroscopy with microcalorimeters, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 520, 606–609, **2004**
- [53] Serge Cosnier, Arkady Karyakin, *Electropolymerization*, WILEY-VHC, **2010**
- [54] Byoung-Yong Chang, Su-Moon Park, Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 3, 207-229, **2010**
- [55] Jude O. Iroh, Kirill Levine, Capacitance of the polypyrrole/polyimide composite by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*, 117, 267–272, **2003**
- [56] Cecilia I. Vázquez, Gustavo F.S. Andrade, Marcia L.A. Temperini, Gabriela I. Lacconia, Spectroelectrochemical study of picolinic acid adsorption during silver electrodeposition, *Electrochimica Acta*, 156, 154-162, **2015**
- [57] P.A. Herrera Herrera, N.C. Santanab, J.A. Martínez, Electrosynthesis and DSC Characterization of Doped Polypyrrole Films with Sodium Salicylate and Sodium Ibuprofen on the Mg Alloy AZ31, *ECS Transactions*, 84, 243-256, **2018**
- [58] Rainer Thomas, Determination of the H₃BO₃ concentration in fluid and melt inclusions in granite pegmatites by laser Raman microprobe spectroscopy, *American Mineralogist*, 87, 56-68, **2002**
- [59] V. Paillard, On the origin of the 1100cm⁻¹ Raman band in amorphous and nanocrystalline sp³ carbon, *Europhysics Letter*, 54, 194-198, **2001**
- [60] Ahmet Atac, Mehmet Karabacak, Caglar Karaca, Etem Kose, NMR, UV, FT-IR, FT-Raman spectra and molecular structure (monomeric and dimeric structures) investigation of nicotinic acid N-oxide: A combined experimental and theoretical study, *Spectrochimica Acta*, 85, 145-154, **2012**
- [61] Dana W. Mayo, Foil A. Miller, Robert W. Hannah, Course notes on the interpretation of infrared and Raman Spectra, *Wiley Interscience*, **2003**

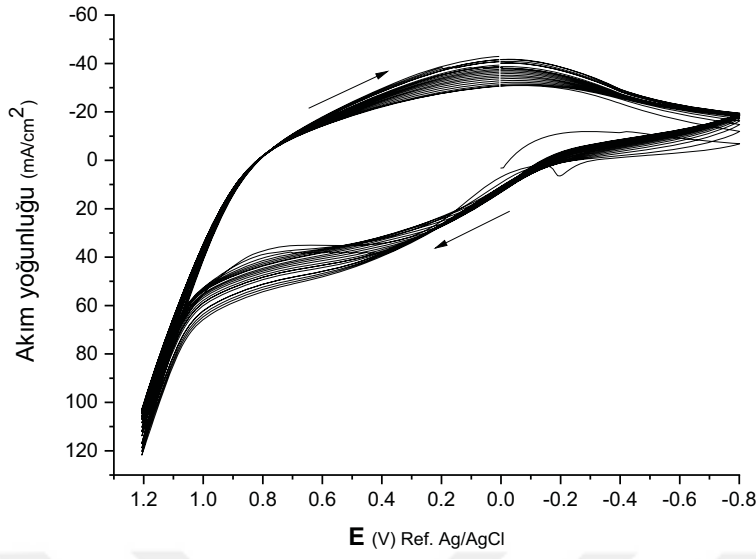
EKLER



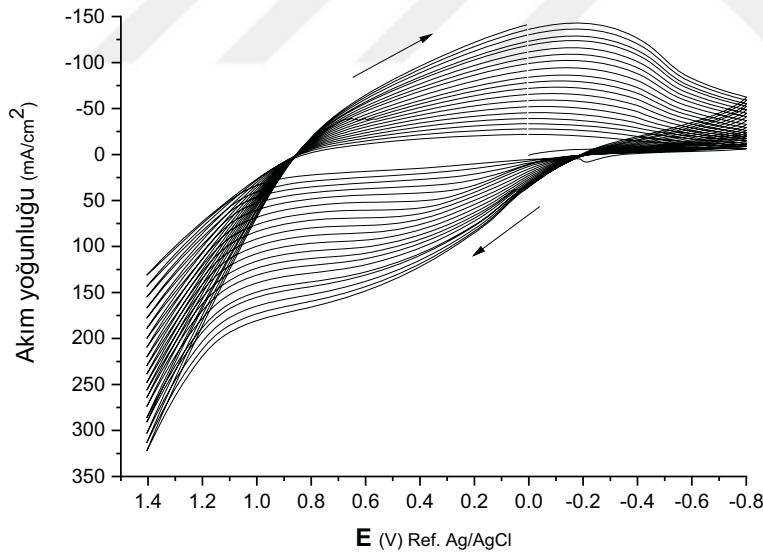
Ek 1. 0.1 M Pirlün, 0.1M TBABF₄ ile %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile -0.8 / +1.2 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag / AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



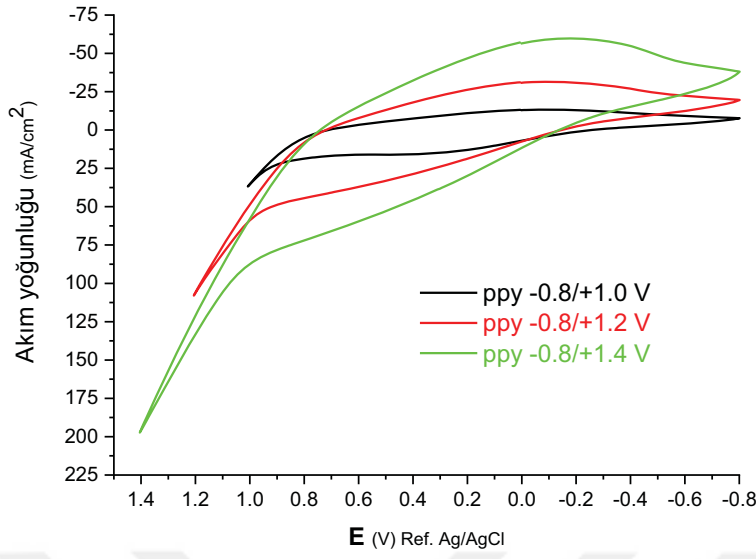
Ek 2. 0.1 M Pirlün, 0.1M TBABF₄ ile %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile -0.8 / +1.4 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag / AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



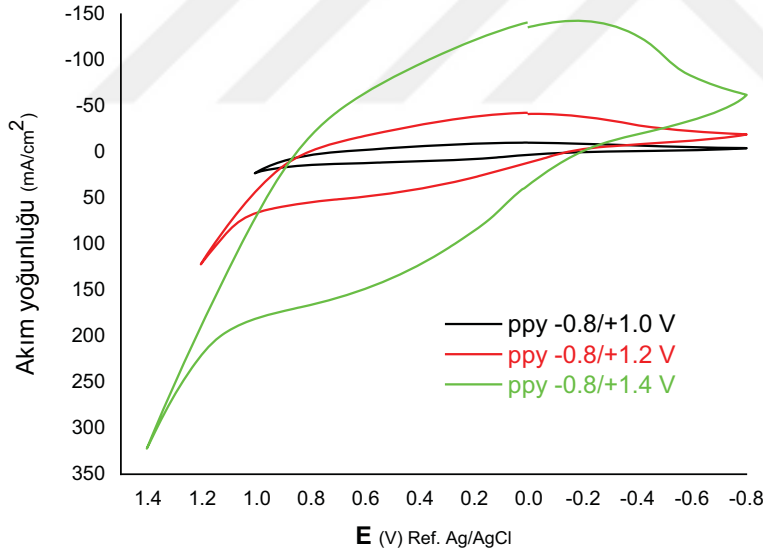
Ek 3. 0.1 M Pirolün, 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile -0.8 / +1.2 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



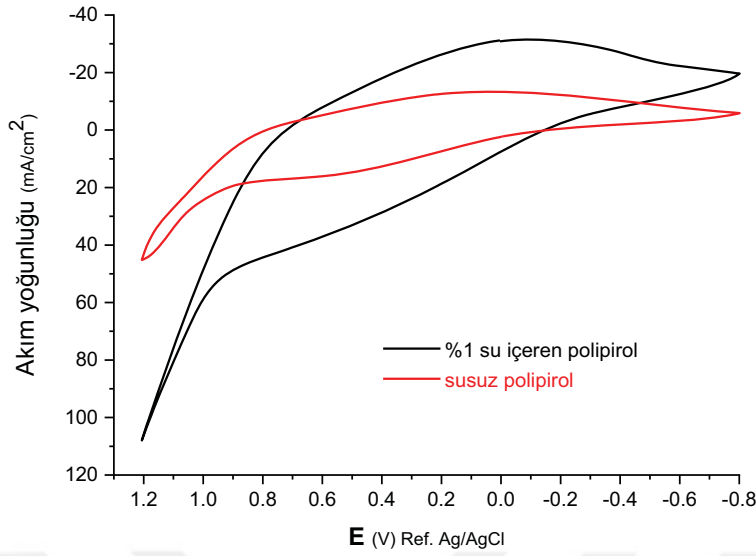
Ek 4. 0.1 M Pirolün, 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile -0.8 / +1.4 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



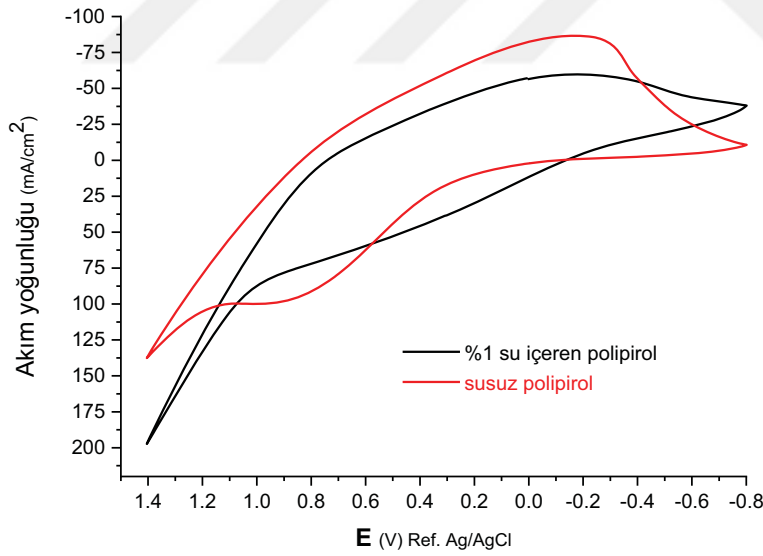
Ek 5. 0.1 M pirolün ve 0.1M TBABF₄ ile %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde farklı potansiyel aralıklarda gerilim taraması yöntemi ile elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



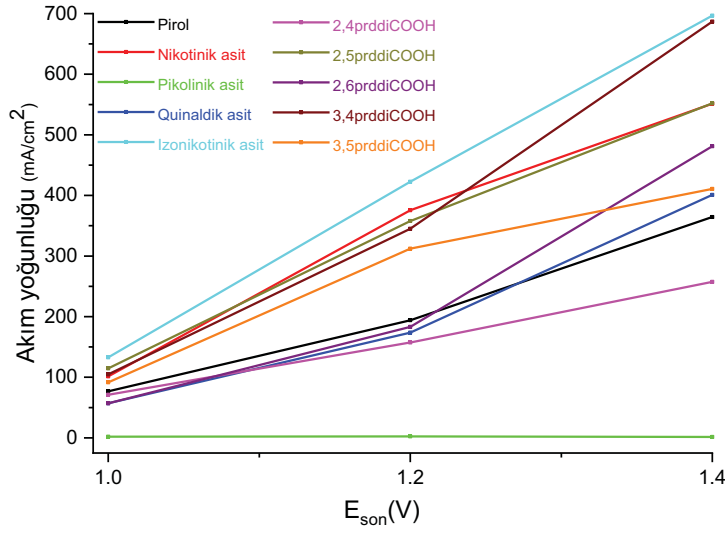
Ek 6. 0.1 M pirolün ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde farklı potansiyel aralıklarda gerilim taraması yöntemi ile elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



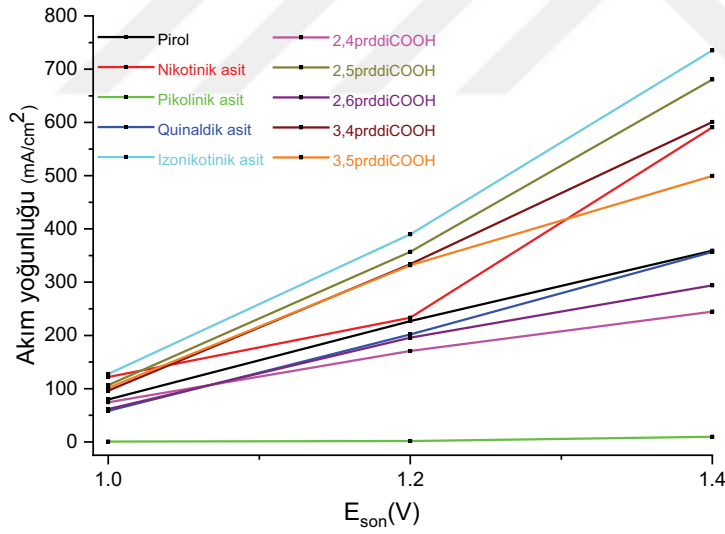
Ek 7. 0.1 M Prol (—) ve 0.1 M Prol ile %1 su (—), 0.1M TBABF₄ / asetonitril çözeltisi içinde -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında gerilim taraması yöntemi ile 20 döngüde elde edilen poliprol fimlerinin son döngü voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



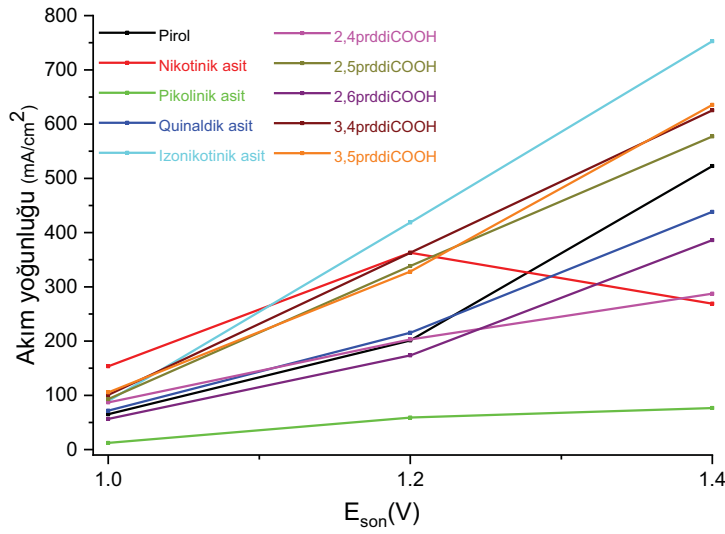
Ek 8. 0.1 M Prol (—) ve 0.1 M Prol ile %1 su (—), 0.1M TBABF₄ / asetonitril çözeltisi içinde -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında gerilim taraması yöntemi ile 20 döngüde elde edilen poliprol fimlerinin son döngü voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



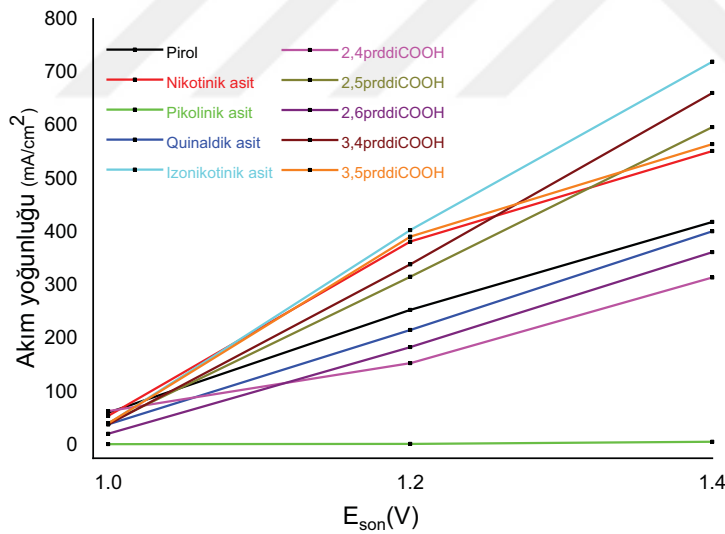
Ek 9. 4 mM Cu(I) iyonu ve 0.1 M pirol, 0.1 M piridindikarboksilik asitler, 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



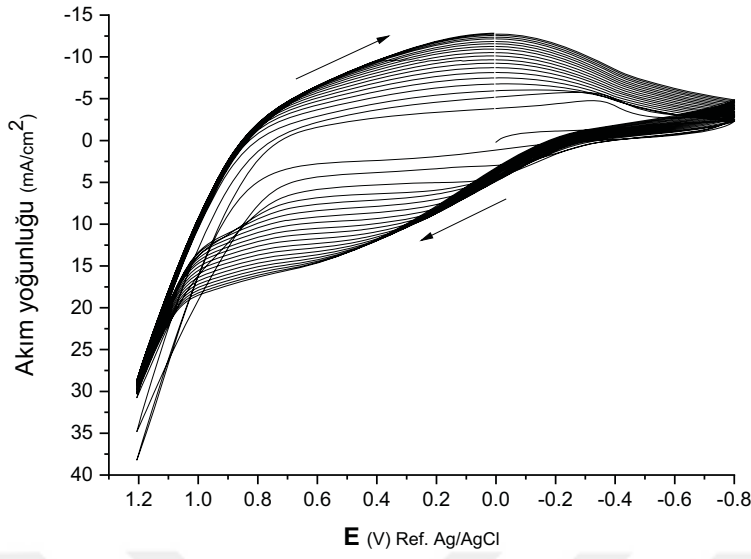
Ek 10. 6 mM Cu(I) iyonu ve 0.1 M pirol, 0.1 M piridindikarboksilik asitler, 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



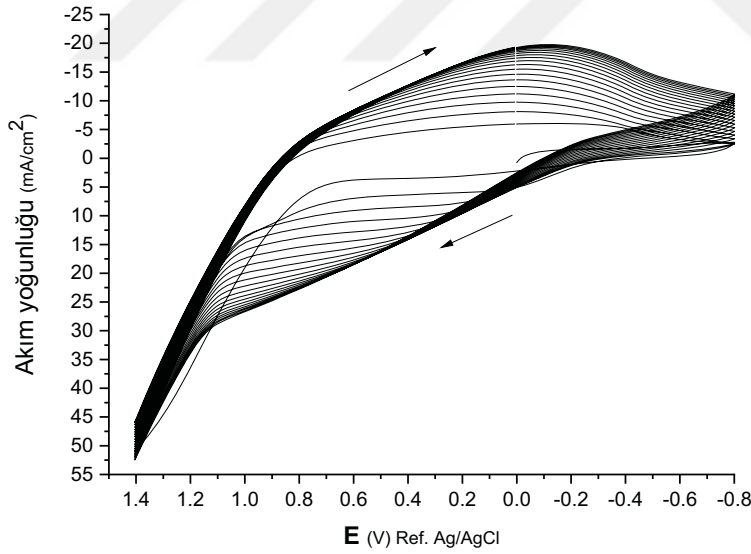
Ek 11. 8 mM Cu(I) iyonu ve 0.1 M pirol, 0.1 M piridindikarboksilik asitler, 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



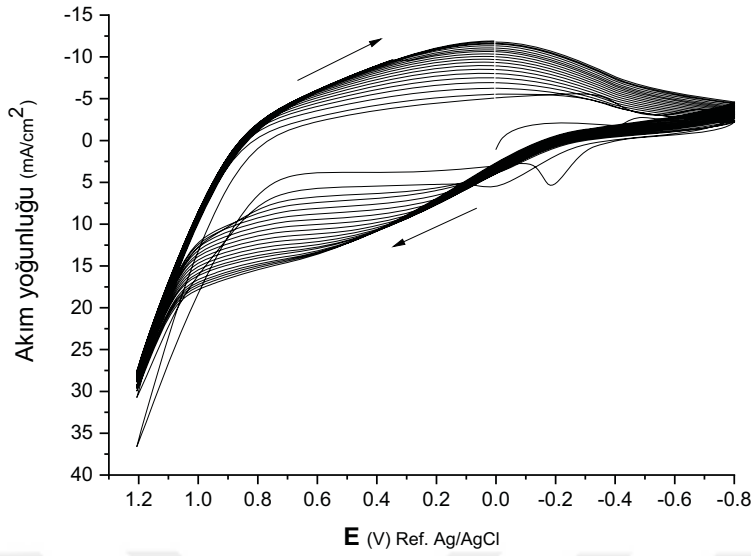
Ek 12. 10 mM Cu(I) iyonu ve 0.1 M pirol, 0.1 M piridindikarboksilik asitler, 0.1 M TBABF₄, %1 su, 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilen polipirol filmlerin anodik akım yoğunluklarına göre karşılaştırılması



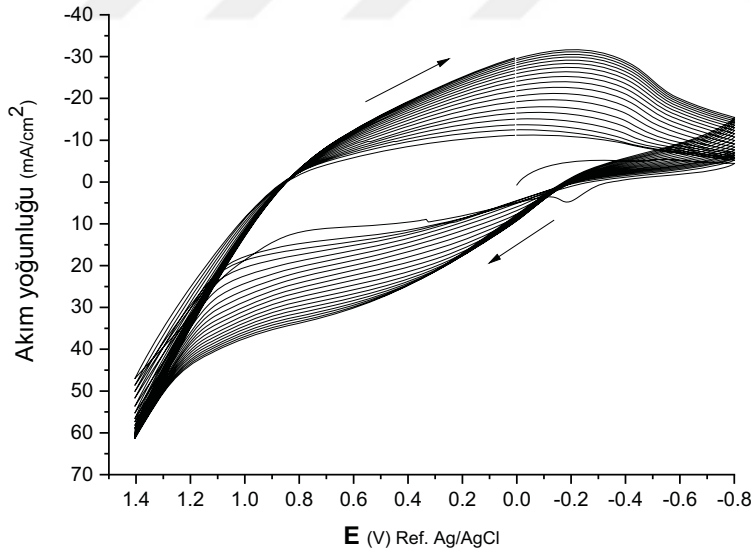
Ek 13. 0.1 M Prolün, 0.1M TBABF₄ ile %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile FB karbon disk elektrot üzerinde elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag / AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



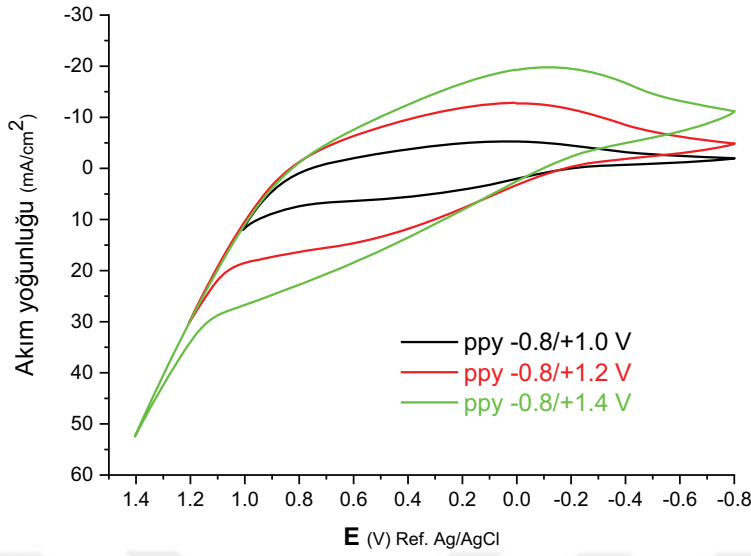
Ek 14. 0.1 M Prolün, 0.1M TBABF₄ ile %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile FB karbon disk elektrot üzerinde elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag / AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



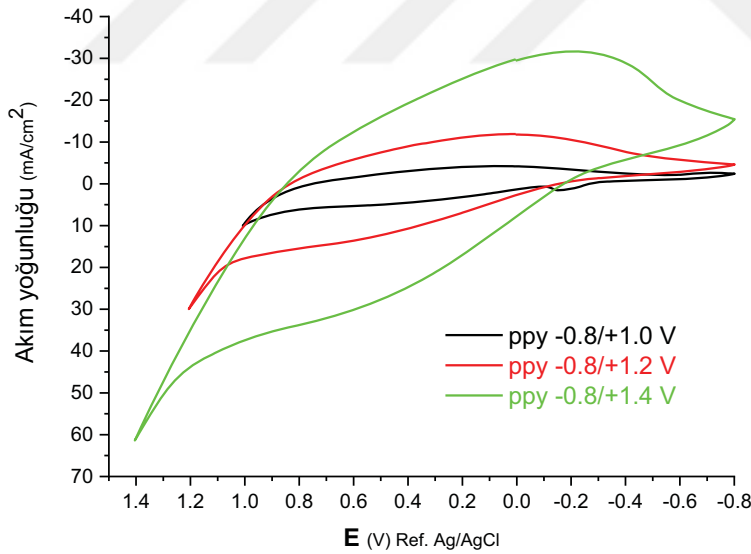
Ek 15. 0.1 M Pirlün, 0.1M TBABF₄ destek elektroliti, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile FB karbon disk elektrot üzerinde -0.8 / +1.2 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



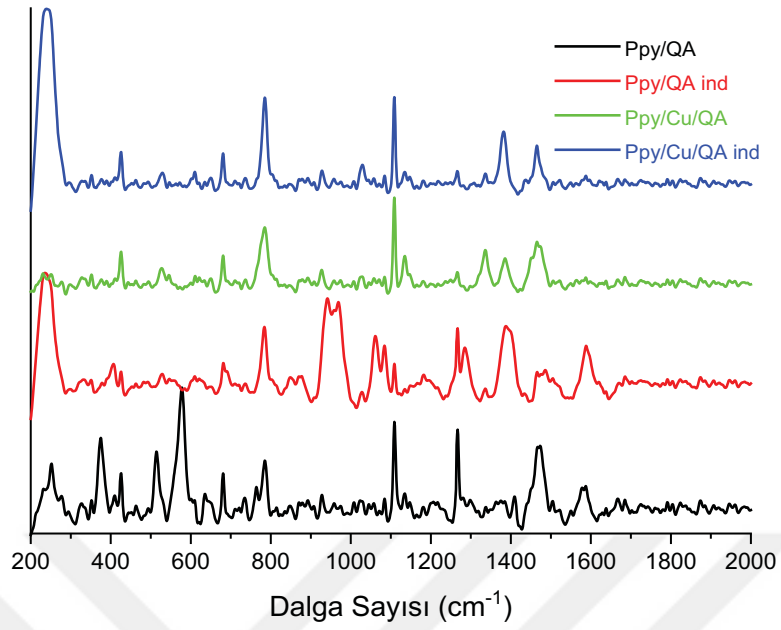
Ek 16. 0.1 M Pirlün, 0.1M TBABF₄ destek elektroliti, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde gerilim taraması yöntemi ile FB karbon disk elektrot üzerinde -0.8 / +1.4 V gerilim aralığındaki elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



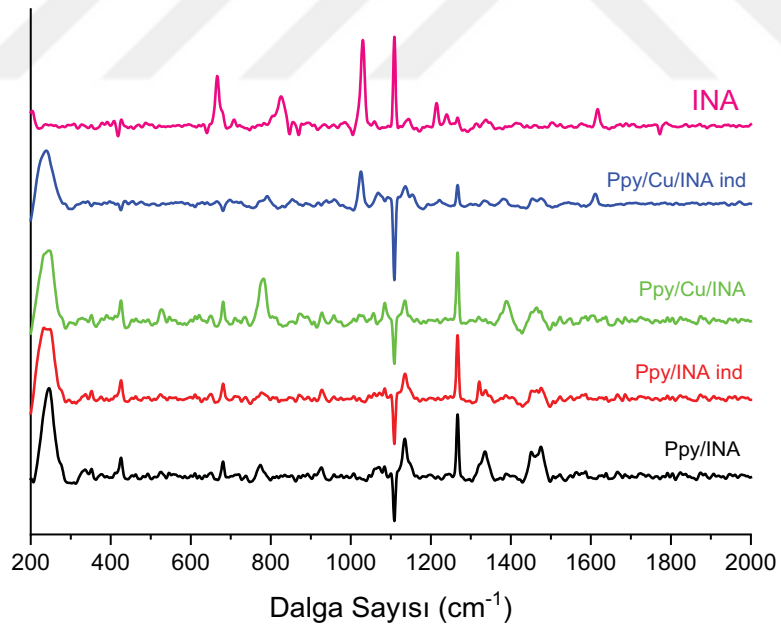
Ek 17. 0.1 M pirolün ve 0.1M TBABF₄ ile %1 su varlığında asetonitril çözeltisi içinde farklı potansiyel aralıklarda gerilim taraması yöntemi ile FB grafit disk elektrot üzerinde elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



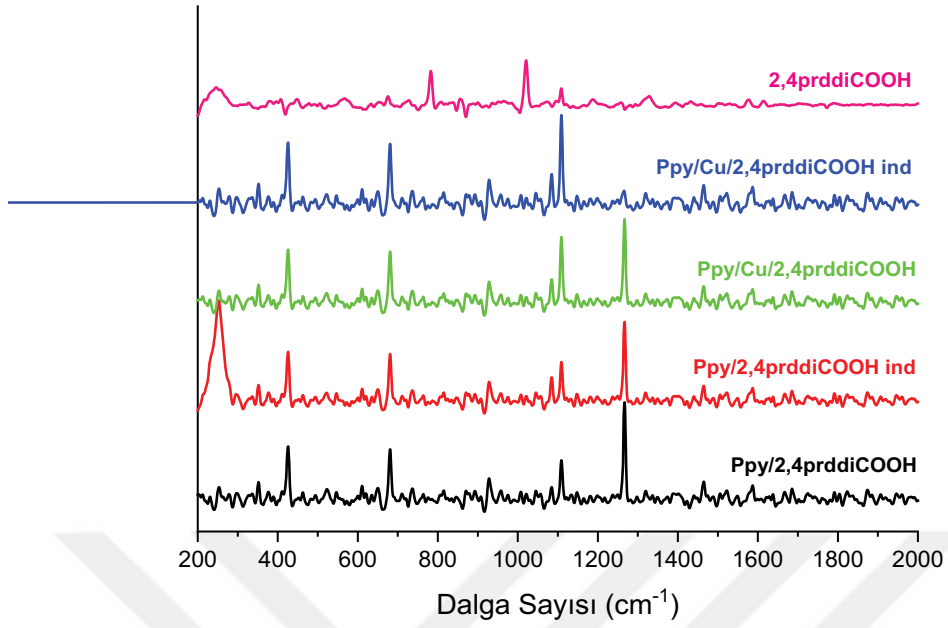
Ek 18. 0.1 M pirolün ve 0.1M TBABF₄, %1 su, 2 mM Cu(I) iyonu ve 0.5 mM HBF₄ varlığında asetonitril çözeltisi içinde farklı potansiyel aralıklarda gerilim taraması yöntemi ile FB grafit disk elektrot üzerinde elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



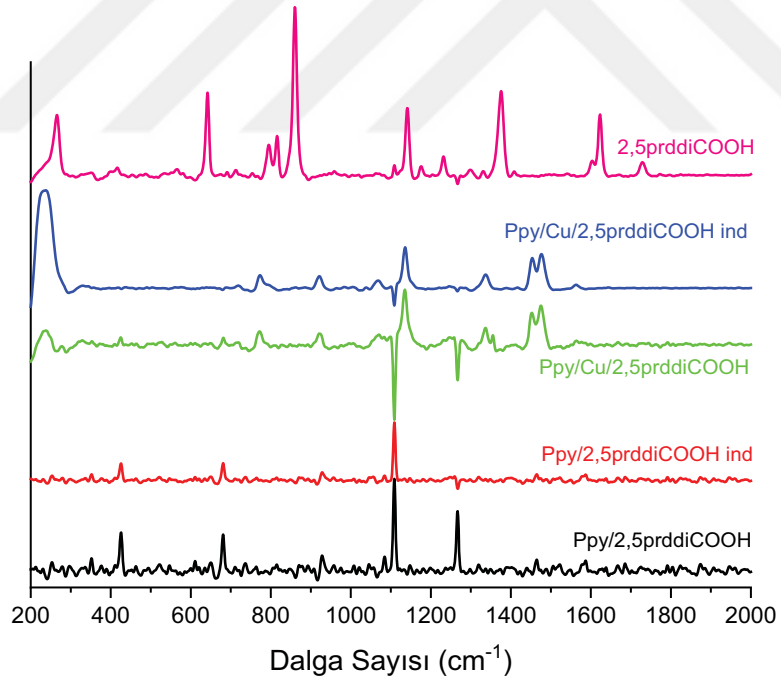
Ek 19. Ppy/QA ve Ppy/Cu/QA çözeltilerinde elde edilmiş polipirol filmlerinin Raman spektrumları



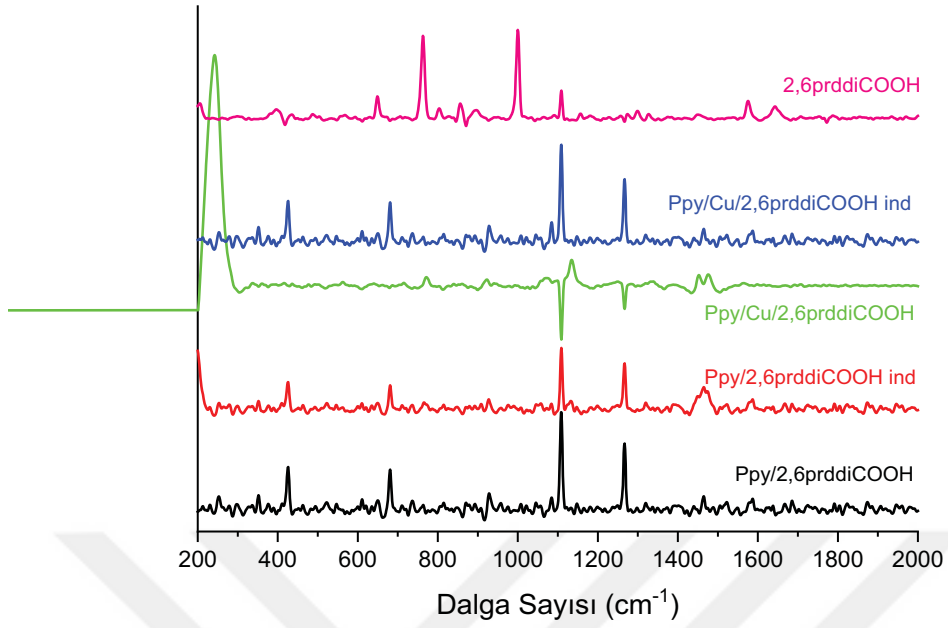
Ek 20. Ppy/INA ve Ppy/Cu/INA çözeltilerinde elde edilmiş polipirol filmlerinin Raman spektrumları



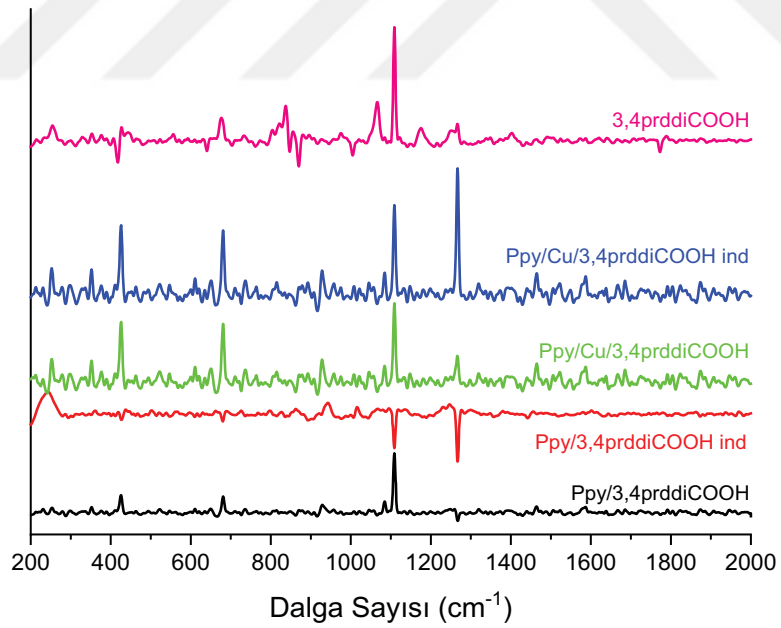
Ek 21. Ppy/2,4prddiCOOH ve Ppy/Cu/2,4prddiCOOH çözeltilerinde elde edilmiş polipirol filmlerinin Raman spektrumları



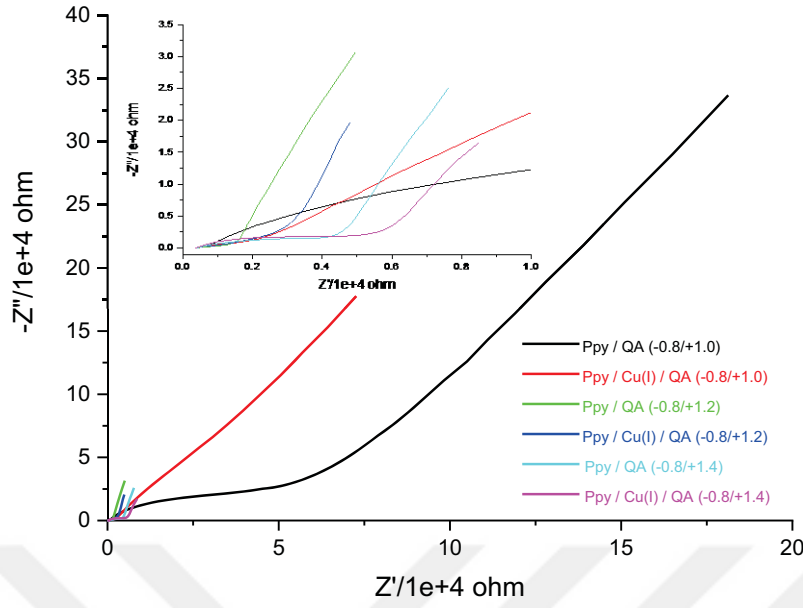
Ek 22. Ppy/2,5prddiCOOH ve Ppy/Cu/2,5prddiCOOH çözeltilerinde elde edilmiş polipirol filmlerinin Raman spektrumları



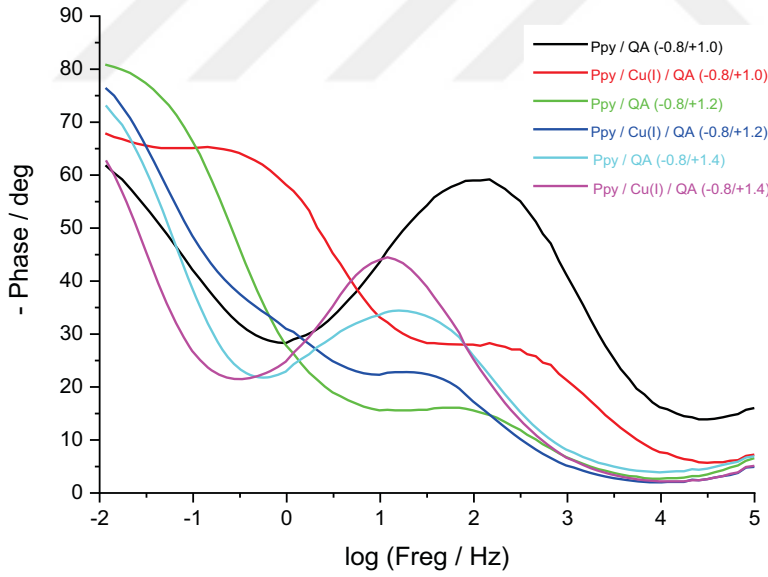
Ek 23. Ppy/2,6prddiCOOH ve Ppy/Cu/2,6prddiCOOH çözeltisinde elde edilmiş polipirol filmlerinin Raman spektrumları



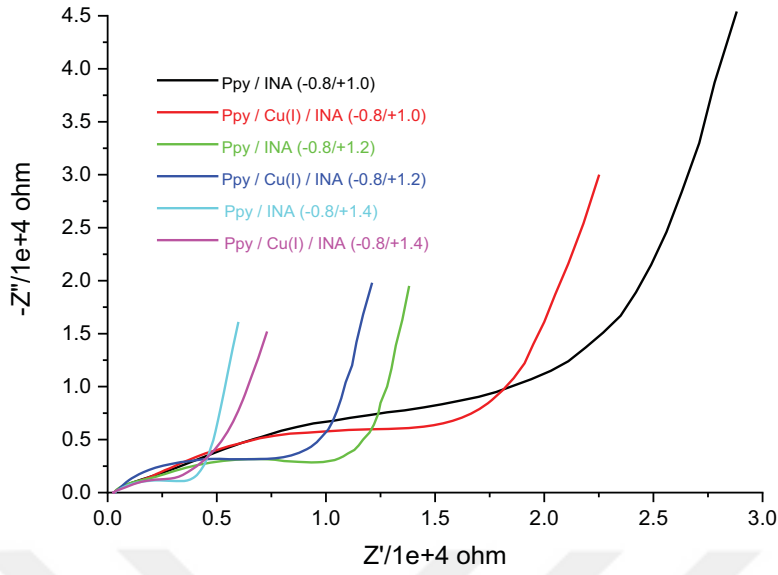
Ek 24. Ppy/3,4prddiCOOH ve Ppy/Cu/3,4prddiCOOH çözeltisinde elde edilmiş polipirol filmlerinin Raman spektrumları



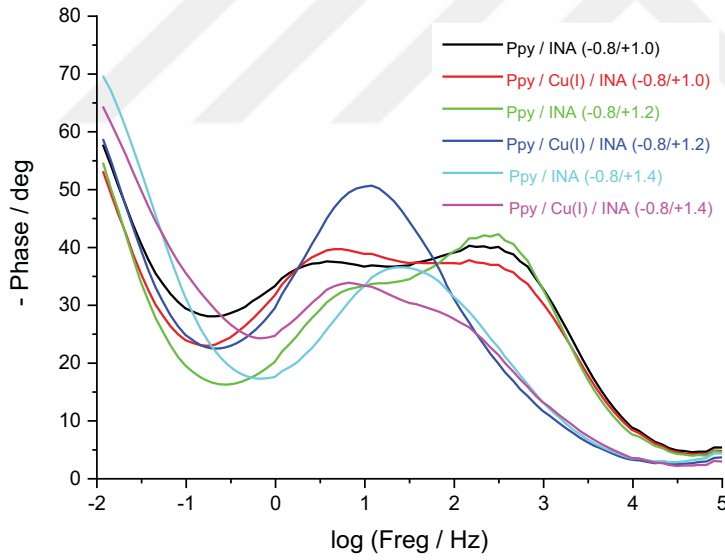
Ek 25. PiroI/QA ve PiroI/Cu/QA çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiroI filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z'' - Z') grafiği



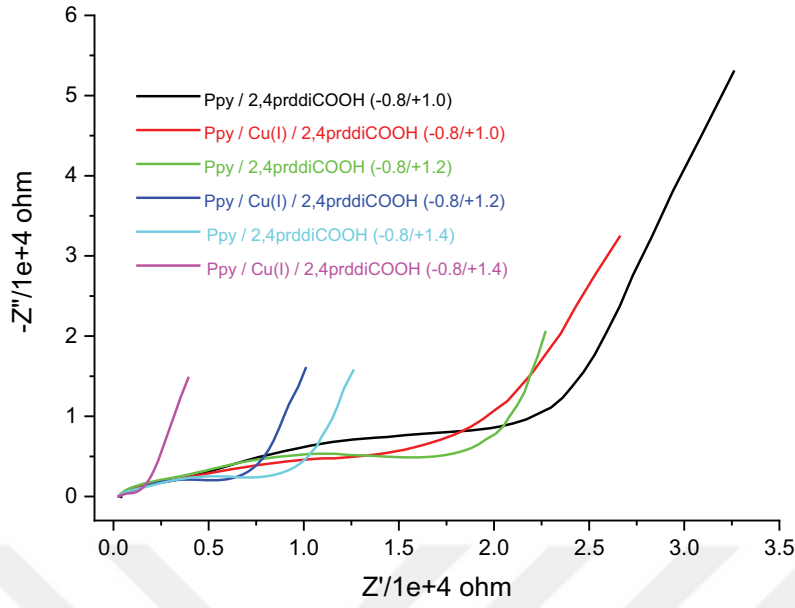
Ek 26. PiroI/QA ve PiroI/Cu/QA çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipiroI filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği



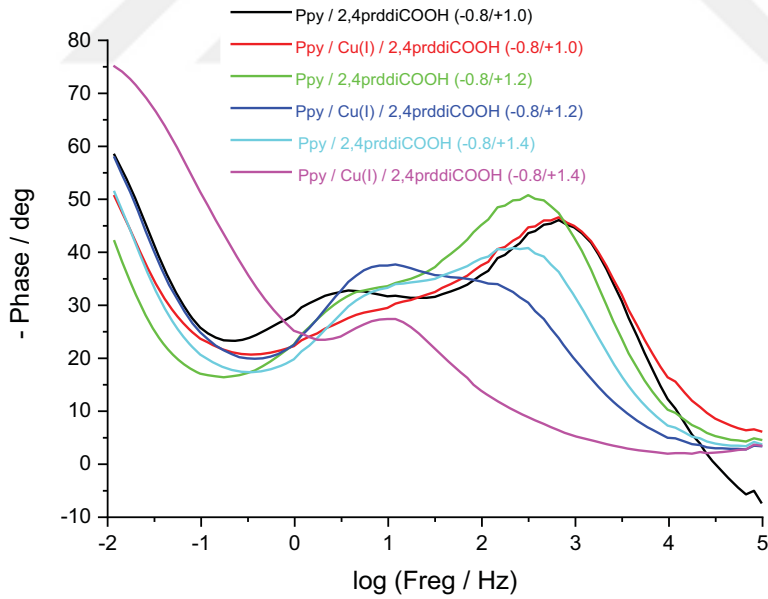
Ek 27. Piro/INA ve Piro/Cu/INA çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiği



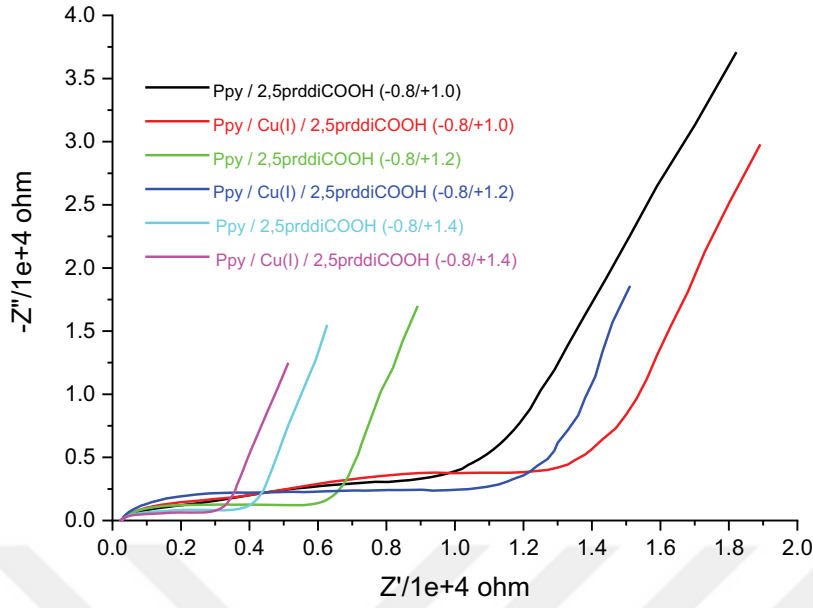
Ek 28. Piro/INA ve Piro/Cu/INA çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği



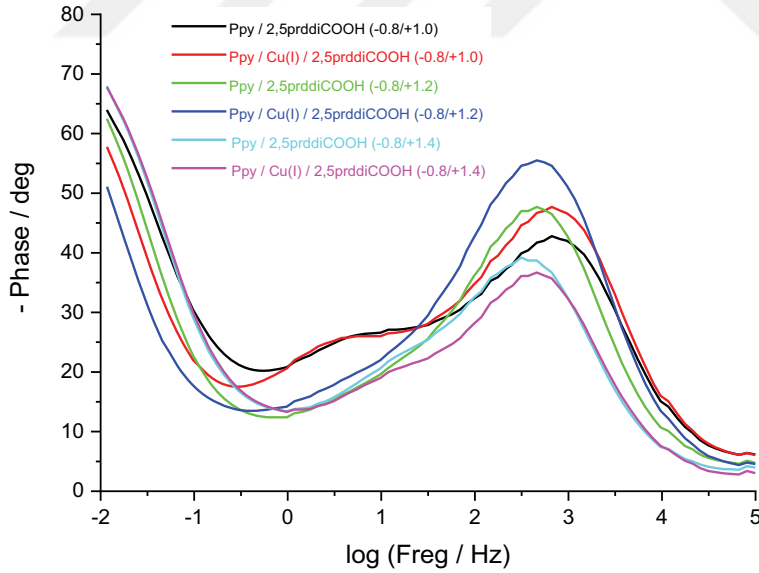
Ek 29. Pirol/2,4prddiCOOH ve Pirol/Cu/2,4prddiCOOH çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z'' - Z') grafiği



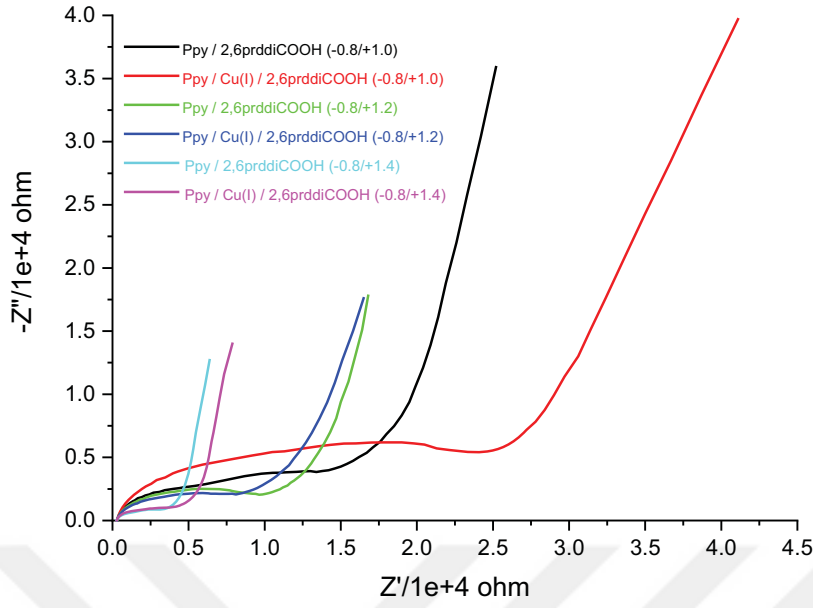
Ek 30. Pirol/2,4prddiCOOH ve Pirol/Cu/2,4prddiCOOH çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı - log frekans) grafiği



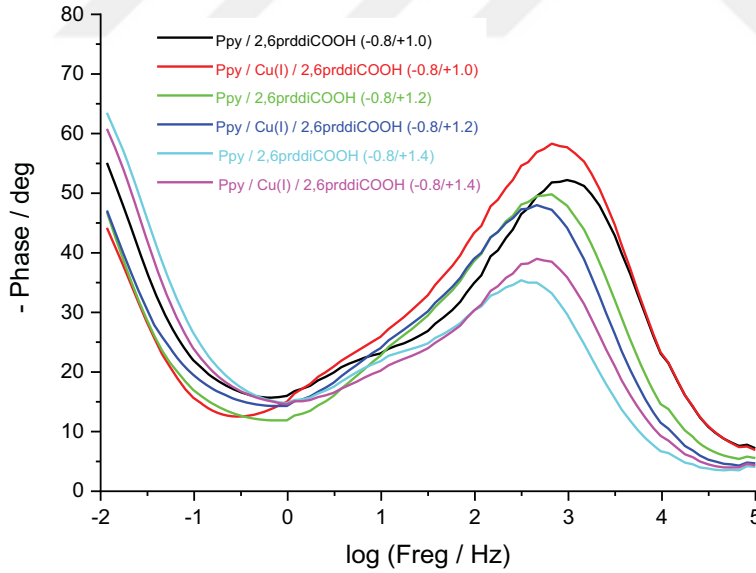
Ek 31. Pirol/2,5prddiCOOH ve Pirol/Cu/2,5prddiCOOH çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z')



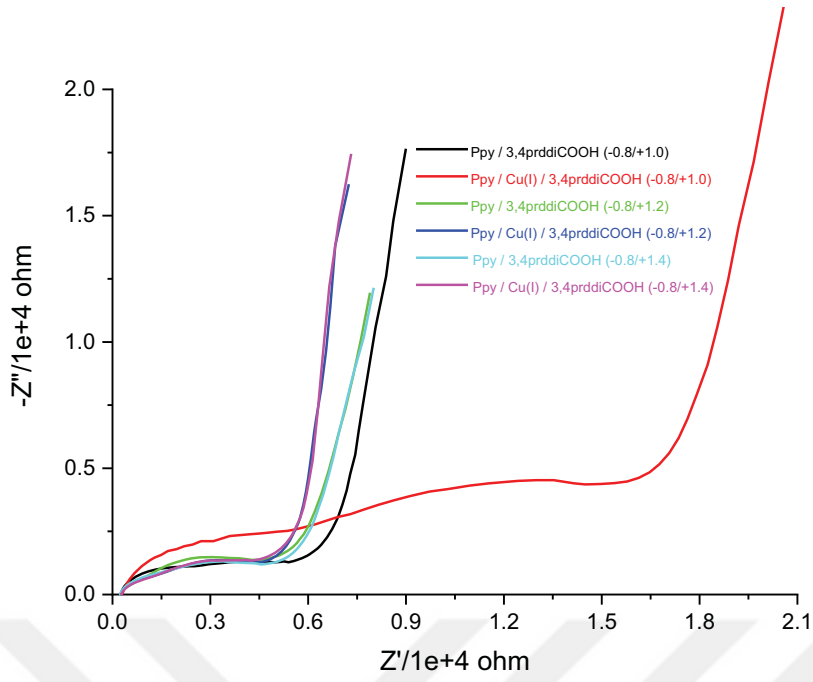
Ek 32. Pirol/2,5prddiCOOH ve Pirol/Cu/2,5prddiCOOH çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı - log frekans) grafiği



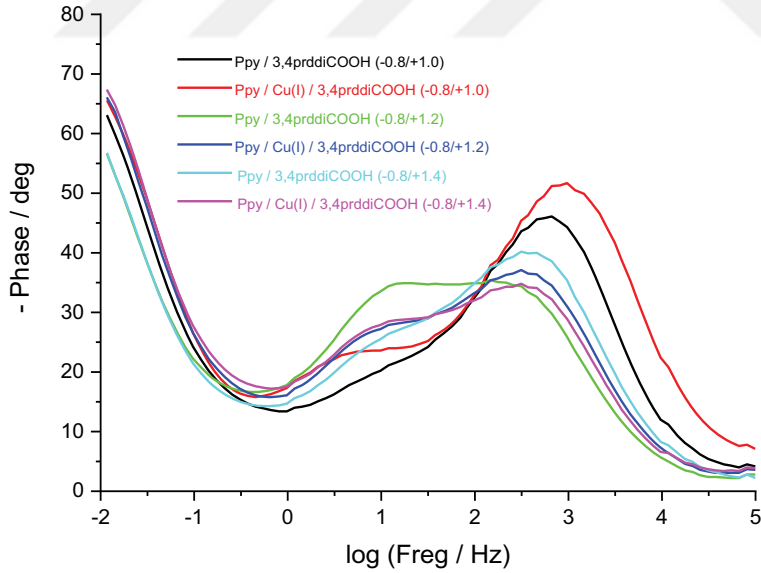
Ek 33. Pirol/2,6prddiCOOH ve Pirol/Cu/2,6prddiCOOH çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiği



Ek 34. Pirol/2,6prddiCOOH ve Pirol/Cu/2,6prddiCOOH çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı - log frekans) grafiği



Ek 35. Piro/3,4prddiCOOH ve Piro/Cu/3,4prddiCOOH çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Nyquist (Z''-Z') grafiği



Ek 36. Piro/3,4prddiCOOH ve Piro/Cu/3,4prddiCOOH çözeltilerinde artan pozitif potansiyel değerlerinde elde edilen polipirol filmlerin, 0.1 M TBABF₄, %1 su ve asetonitril çözeltisindeki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı - log frekans) grafiği

Ek 37. Ppy çözeltisinde, piridin karboksilik asitlerin varlığında yaklaşık 10 mC olacak şekilde -0.8 / +1.0 V gerilim aralığında elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polipirolerin, 0.1M TBABF₄ ile %1 su içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin R_s(Q₁(R_{por}(Q₂R_{ct})))Q₃ devresi ile çıkışan parametrelere ait sonuçlar

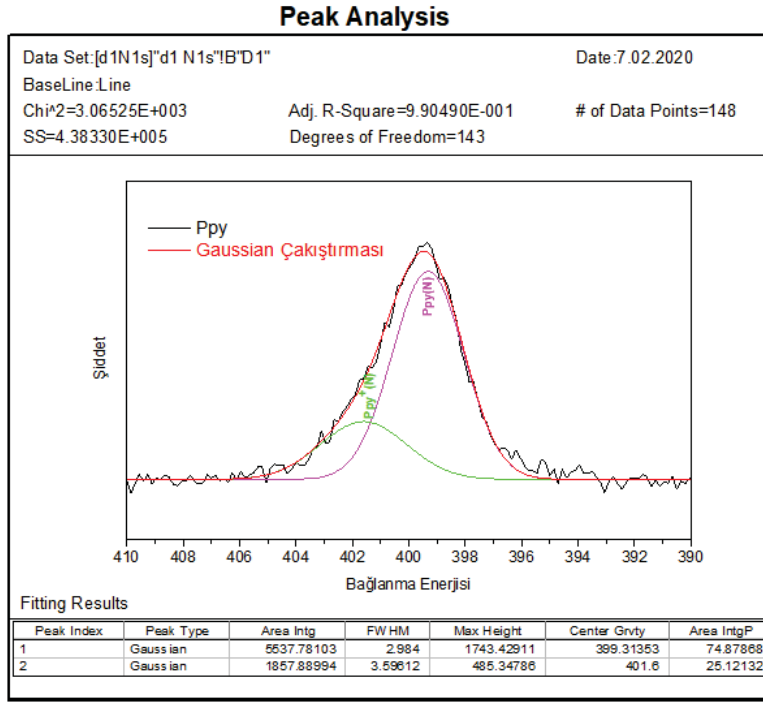
Kaplama	R _s / Ω cm ²	Q ₁ / F cm ⁻²	R _{por} / Ω cm ²	Q ₂ / F cm ⁻²	R _{ct} / Ω cm ²	Q ₃ / F cm ⁻²	R _{topl} Ω cm ²	χ ²
Ppy +1.0V	0.67	4.90x10 ⁻⁷	2.83	2.24x10 ⁻³	73.46	0.04	76.96	3.27x10 ⁻⁴
Ppy/NA +1.0V	1.51	7.85x10 ⁻⁷	441.09	2.15x10 ⁻⁴	1254.43	0.01	1697.03	2.05x10 ⁻⁴
Ppy/PA +1.0V	2.84	4.05x10 ⁻⁶	184.24	5.77x10 ⁻⁴	561.28	0.00	748.36	4.22x10 ⁻⁴
Ppy/QA +1.0V	4.37	1.87x10 ⁻⁴	408.36	2.60x10 ⁻³	3543.49	0.01	3956.22	5.20x10 ⁻³
Ppy/INA +1.0V	2.55	3.98x10 ⁻⁴	20.68	2.59x10 ⁻³	164.14	0.03	187.38	4.55x10 ⁻⁴
Ppy/2.4prddiCOOH +1.0V	2.86	4.53x10 ⁻⁵	17.00	2.24x10 ⁻³	198.84	0.03	218.70	2.36x10 ⁻³
Ppy/2.5prddiCOOH +1.0V	2.17	1.68x10 ⁻⁴	18.30	3.32x10 ⁻³	69.23	0.03	89.70	4.02x10 ⁻⁴
Ppy/2.6prddiCOOH +1.0V	2.35	5.80x10 ⁻⁵	31.64	2.47x10 ⁻³	120.34	0.03	154.32	4.60x10 ⁻⁴
Ppy/3.4prddiCOOH +1.0V	2.00	1.06x10 ⁻⁴	13.88	5.83x10 ⁻³	40.53	0.08	56.41	2.77x10 ⁻⁴
Ppy/3.5prddiCOOH +1.0V	1.89	1.87x10 ⁻²	1.12	1.83x10 ⁻⁵	10.30	0.09	13.31	5.97x10 ⁻⁴
Ppy/Cu +1.0V	2.19	2.22x10 ⁻³	47.10	6.65x10 ⁻²	15.17	0.09	64.46	3.18x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/NA +1.0V	3.15	5.06x10 ⁻³	25.36	0.163	2.41	0.07	30.92	9.92x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/PA +1.0V	3.41	9.92x10 ⁻⁷	4.18	3.23x10 ⁻⁴	119.48	0.01	127.06	9.10x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/QA +1.0V	3.08	1.94x10 ⁻³	19.63	3.69x10 ⁻³	940.43	0.01	963.14	9.75x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/INA +1.0V	2.48	5.43x10 ⁻⁵	4.04	3.10x10 ⁻³	163.91	0.06	165.56	1.58x10 ⁻³
Ppy/Cu/2.4prddiCOOH +1.0V	2.23	1.55x10 ⁻⁴	23.81	2.70x10 ⁻³	126.31	0.03	152.34	4.25x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/2.5prddiCOOH +1.0V	2.18	1.30x10 ⁻⁴	25.49	2.76x10 ⁻³	86.98	0.05	114.64	4.31x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/2.6 prddiCOOH +1.0V	2.34	5.60x10 ⁻⁵	58.84	1.11x10 ⁻³	147.89	0.03	209.08	7.68x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/3.4prddiCOOH +1.0V	2.34	7.27x10 ⁻⁵	41.23	1.66x10 ⁻³	95.85	0.02	139.41	1.04x10 ⁻³
Ppy/Cu/3.5 prddiCOOH +1.0V	2.00	2.41x10 ⁻⁴	33.65	1.94x10 ⁻³	267.06	0.02	302.71	3.31x10 ⁻⁴

Ek 38. Ppy çözeltisinde, piridin karboksilik asitlerin varlığında yaklaşık 10 mC olacak şekilde -0.8 / +1.2 V gerilim aralığında elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polipirolerin, 0.1M TBABF₄ ile %1 su içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin R_s(Q₁(R_{por}(Q₂R_{ct})))Q₃ devresi ile çıkışan parametrelere ait sonuçlar

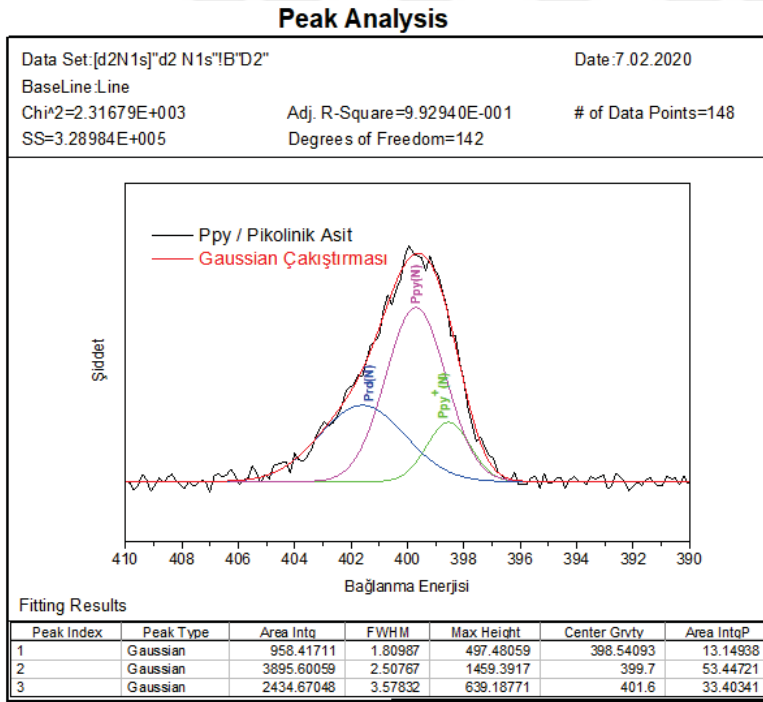
Kaplama	R _s / Ω cm ²	Q ₁ / F cm ⁻²	R _{por} / Ω cm ²	Q ₂ / F cm ⁻²	R _{ct} / Ω cm ²	Q ₃ / F cm ⁻²	R _{topl} Ω cm ²	χ ²
Ppy +1.2V	0.50	3.66x10 ⁻⁷	2.65	5.78x10 ⁻³	28.66	0.08	31.81	3.90x10 ⁻³
Ppy/NA +1.2V	2.18	2.31x10 ⁻⁶	0.66	1.42x10 ⁻³	123.87	0.07	126.72	4.76x10 ⁻⁴
Ppy/PA +1.2V	2.31	1.87x10 ⁻³	92.63	1.14x10 ⁻⁴	1693.25	0.00	1788.18	4.85x10 ⁻⁴
Ppy/QA +1.2V	0.00	4.97x10 ⁻⁸	3.18	1.71x10 ⁻²	9.61	0.05	12.79	1.06x10 ⁻³
Ppy/INA +1.2V	2.40	3.18x10 ⁻⁴	19.01	2.43x10 ⁻³	66.54	0.07	87.96	3.56x10 ⁻⁴
Ppy/2.4prddiCOOH +1.2V	2.29	6.35x10 ⁻⁵	2.62	3.26x10 ⁻³	107.39	0.09	112.30	3.37x10 ⁻³
Ppy/2.5prddiCOOH +1.2V	2.05	1.56x10 ⁻⁴	19.19	5.79x10 ⁻³	31.17	0.08	52.42	3.38x10 ⁻⁴
Ppy/2.6prddiCOOH +1.2V	2.34	8.73x10 ⁻⁵	21.39	2.66x10 ⁻³	73.55	0.06	97.29	5.95x10 ⁻⁴
Ppy/3.4prddiCOOH +1.2V	1.89	4.07x10 ⁻⁴	5.95	4.00x10 ⁻³	35.81	0.10	43.94	3.21x10 ⁻⁴
Ppy/3.5prddiCOOH +1.2V	2.11	2.20x10 ⁻⁴	21.59	2.53x10 ⁻³	96.56	0.06	120.26	3.34x10 ⁻⁴
Ppy/Cu +1.2V	0.93	1.16x10 ⁻⁷	1.91	1.00x10 ⁻²	27.77	0.07	30.61	4.11x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/NA +1.2V	2.73	2.54x10 ⁻³	0.45	6.63x10 ⁻³	24.48	0.07	27.65	9.51x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/PA +1.2V	0.00	3.52x10 ⁻⁴	920.81	4.41x10 ⁻⁶	329.70	0.00	1250.51	2.65x10 ⁻³
Ppy/Cu/QA +1.2V	2.89	7.45x10 ⁻³	7.75	3.12x10 ⁻²	16.97	0.08	27.60	7.21x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/INA +1.2V	2.47	3.13x10 ⁻³	53.73	0.1018	21.71	0.09	77.90	1.06x10 ⁻³
Ppy/Cu/2.4prddiCOOH +1.2V	2.16	1.43x10 ⁻³	12.36	2.60x10 ⁻³	37.65	0.07	52.17	3.57x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/2.5prddiCOOH +1.2V	2.05	8.99x10 ⁻⁵	29.89	4.16x10 ⁻³	71.65	0.07	103.59	2.43x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/2.6prddiCOOH +1.2V	2.25	1.12x10 ⁻⁴	17.17	3.66x10 ⁻³	66.64	0.05	86.05	6.01x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/3.4prddiCOOH +1.2V	2.06	3.09x10 ⁻⁴	9.31	4.96x10 ⁻³	33.08	0.09	44.45	3.13x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/3.5prddiCOOH +1.2V	1.84	2.67x10 ⁻⁴	24.92	2.71x10 ⁻³	104.17	0.06	130.94	2.87x10 ⁻⁴

Ek 39. Ppy çözeltisinde, piridin karboksilik asitlerin varlığında yaklaşık 10 mC olacak şekilde -0.8 / +1.4 V gerilim aralığında elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polipirolerin, 0.1M TBABF₄ ile %1 su içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin R_s(Q₁(R_{por}(Q₂R_{ct})))Q₃ devresi ile çıkışan parametrelere ait sonuçlar

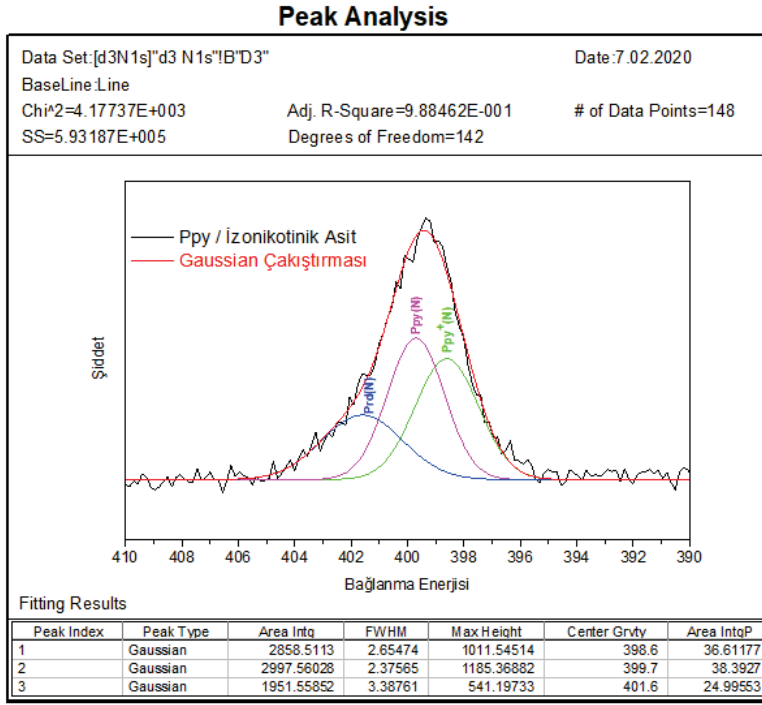
Kaplama	R _s / Ω cm ²	Q ₁ / F cm ⁻²	R _{por} / Ω cm ²	Q ₂ / F cm ⁻²	R _{ct} / Ω cm ²	Q ₃ / F cm ⁻²	R _{toplam} Ω cm ²	χ ²
Ppy +1.4V	0.00	2.53x10 ⁻⁷	3.06	1.62x10 ⁻²	24.65	0.11	27.71	3.15x10 ⁻³
Ppy/NA +1.4V	0.00	1.68x10 ⁻⁵	2.71	1.43x10 ⁻³	81.33	0.06	84.04	2.18x10 ⁻⁴
Ppy/PA +1.4V	1.79	5.14x10 ⁻⁶	185.02	3.37x10 ⁻⁵	2424.87	0.00	2611.68	6.76x10 ⁻⁴
Ppy/QA +1.4V	2.04	2.26x10 ⁻⁵	1.26	4.82x10 ⁻³	33.84	0.06	37.15	2.13x10 ⁻⁴
Ppy/INA +1.4V	0.08	8.60x10 ⁻⁸	2.37	3.79x10 ⁻³	30.26	0.08	32.71	2.08x10 ⁻⁴
Ppy/2.4prddiCOOH +1.4V	2.11	3.70x10 ⁻⁴	13.83	3.10x10 ⁻³	56.09	0.07	72.03	3.50x10 ⁻⁴
Ppy/2.5prddiCOOH +1.4V	1.56	6.47x10 ⁻⁴	0.78	5.74x10 ⁻⁵	36.25	0.10	38.59	2.29x10 ⁻⁴
Ppy/2.6prddiCOOH +1.4V	2.15	2.86x10 ⁻⁴	7.75	9.47x10 ⁻³	26.85	0.10	36.74	3.95x10 ⁻⁴
Ppy/3.4prddiCOOH +1.4V	1.83	2.46x10 ⁻³	9.79	5.25x10 ⁻³	34.86	0.10	46.48	3.45x10 ⁻⁴
Ppy/3.5prddiCOOH +1.4V	2.00	2.65x10 ⁻⁴	8.97	5.22x10 ⁻³	56.56	0.09	67.53	3.41x10 ⁻⁴
Ppy/Cu +1.4V	0.00	4.63x10 ⁻⁸	2.94	2.21x10 ⁻²	22.35	0.10	25.29	7.82x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/NA +1.4V	0.00	1.49x10 ⁻⁶	3.27	1.25x10 ⁻²	16.74	0.10	20.01	4.55x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/PA +1.4V	2.19	2.66x10 ⁻⁷	0.63	2.39x10 ⁻⁵	2403.67	0.00	2406.50	1.70x10 ⁻³
Ppy/Cu/QA +1.4V	2.84	3.78x10 ⁻³	38.57	0.1727	3.83	0.08	45.23	7.26x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/INA +1.4V	0.00	1.42x10 ⁻⁸	2.04	9.14x10 ⁻³	33.77	0.08	35.81	8.03x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/2.4prddiCOOH +1.4V	2.06	8.78x10 ⁻⁶	0.21	1.85x10 ⁻²	10.39	0.08	12.65	6.60x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/2.5prddiCOOH +1.4V	1.87	2.41x10 ⁻⁴	7.43	9.86x10 ⁻³	17.43	0.11	26.73	2.02x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/2.6prddiCOOH +1.4V	1.53	8.65x10 ⁻³	1.00	4.78x10 ⁻⁵	57.33	0.11	59.86	2.77x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/3.4prddiCOOH +1.4V	2.14	3.45x10 ⁻⁴	8.05	5.56x10 ⁻³	35.81	0.08	46.00	3.62x10 ⁻⁴
Ppy/Cu/3.5prddiCOOH +1.4V	1.77	2.13x10 ⁻⁴	3.98	2.10x10 ⁻³	37.89	0.10	43.64	2.08x10 ⁻⁴



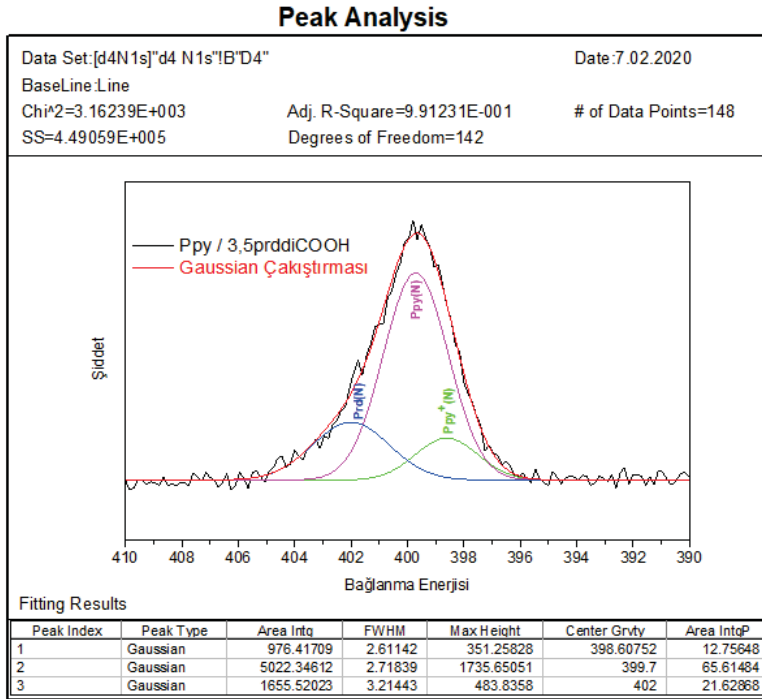
Ek 40. Polipirol filminin N 1s kısmi XPS taraması



Ek 41. Ppy/PA çözeltisinde elde edilen polipirol filminin N 1s kısmi XPS taraması

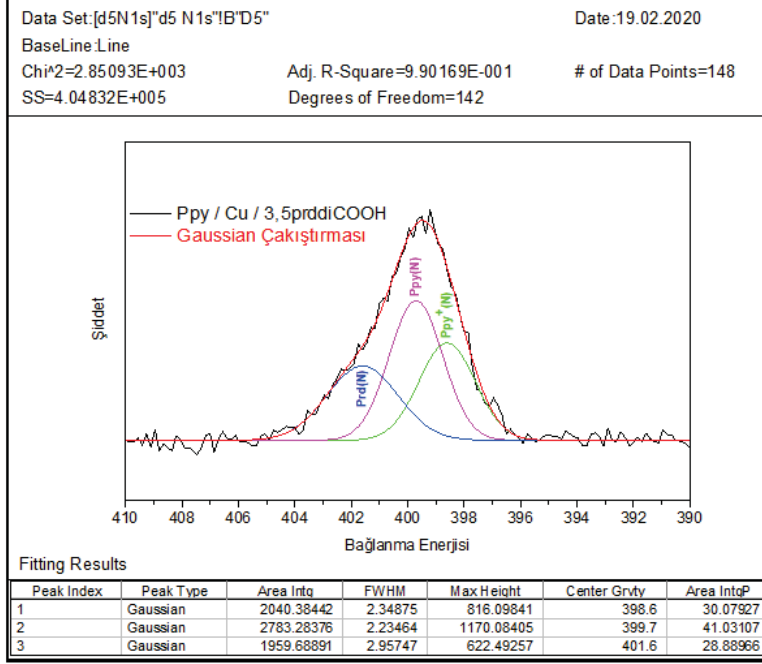


Ek 42. Ppy/INA çözeltisinde elde edilen polipirol filminin N 1s kısmi XPS taraması



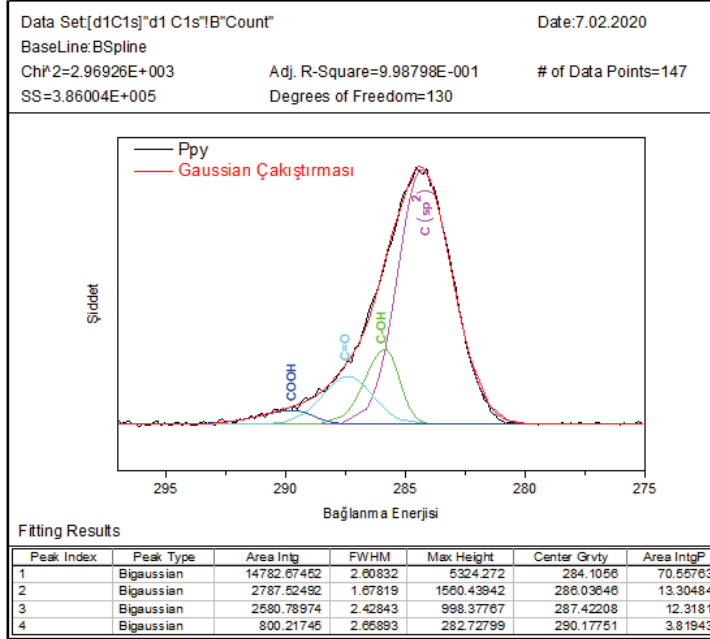
Ek 43. Ppy/3,5 prddiCOOH çözeltisinde elde edilen polipirol filminin N 1s kısmi XPS taraması

Peak Analysis

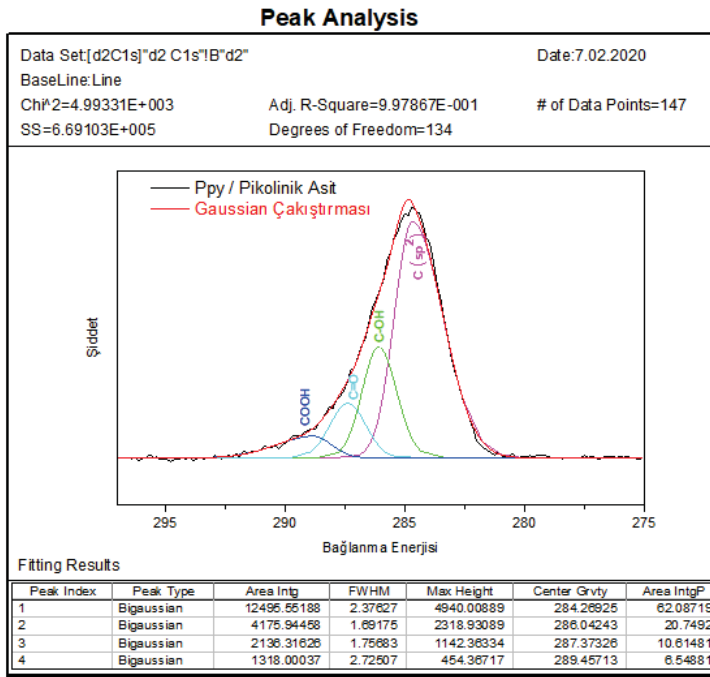


Ek 44. Ppy/Cu/3,5 prddiCOOH çözeltisinde elde edilen polipirol filminin N 1s kısmi XPS taraması

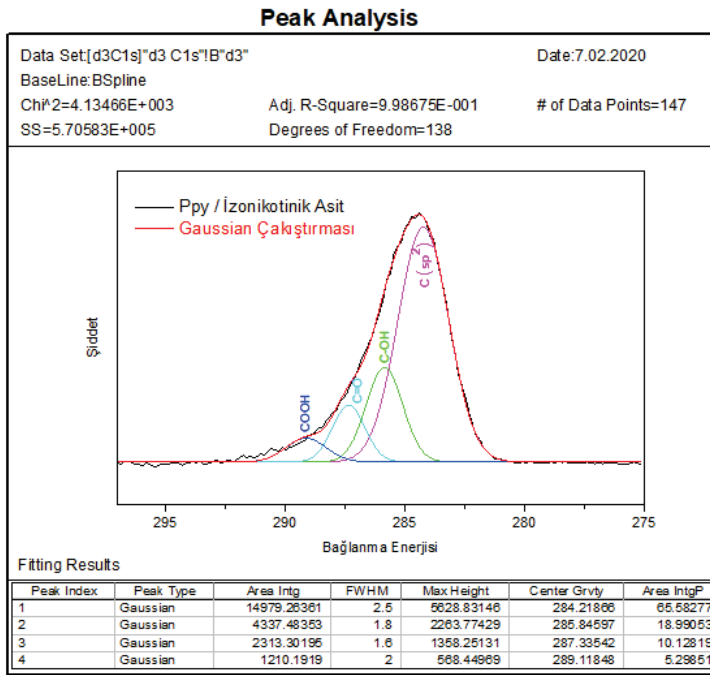
Peak Analysis



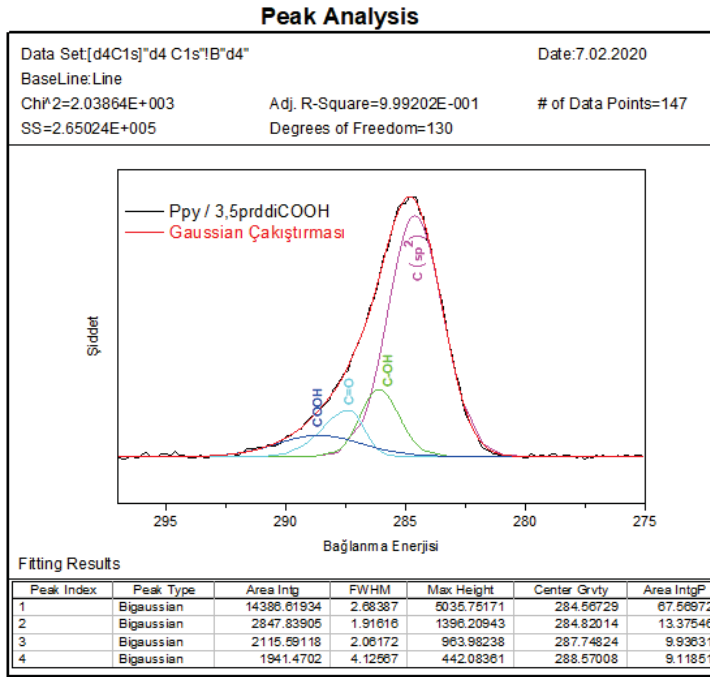
Ek 45. Polipirol filminin C 1s kısmi XPS taraması



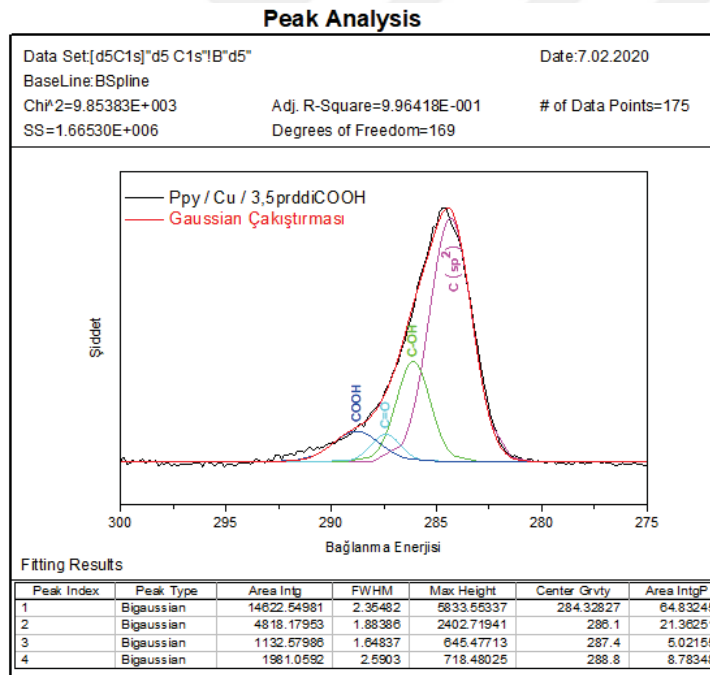
Ek 46. Ppy/PA çözeltisinde elde edilen polipirol filminin C 1s kısmi XPS taraması



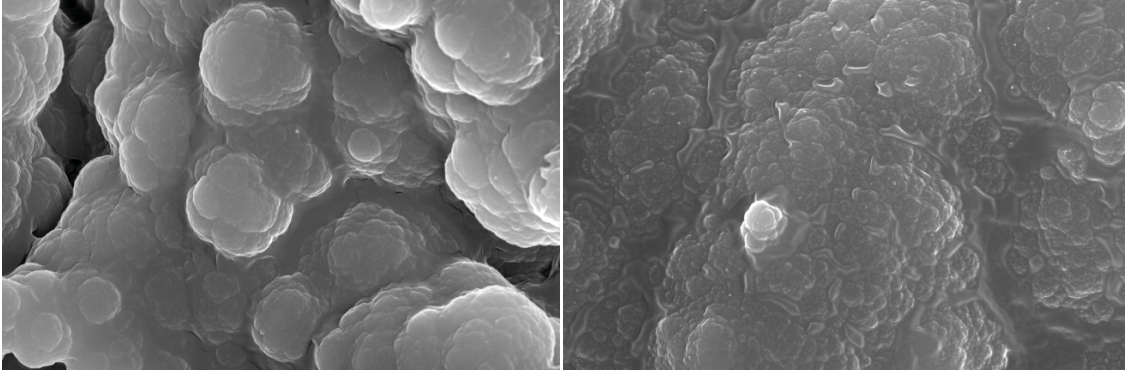
Ek 47. Ppy/INA çözeltisinde elde edilen polipirol filminin C 1s kısmi XPS taraması



Ek 48. Ppy/3,5 prddiCOOH çözeltisinde elde edilen polipirol filminin C 1s kısmi XPS taraması

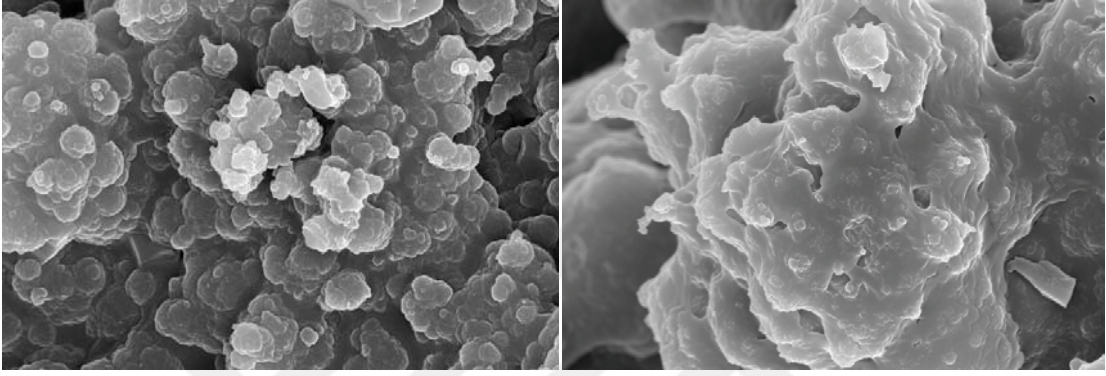


Ek 49. Ppy/Cu/3,5 prddiCOOH çözeltisinde elde edilen polipirol filminin C 1s kısmi XPS taraması



A

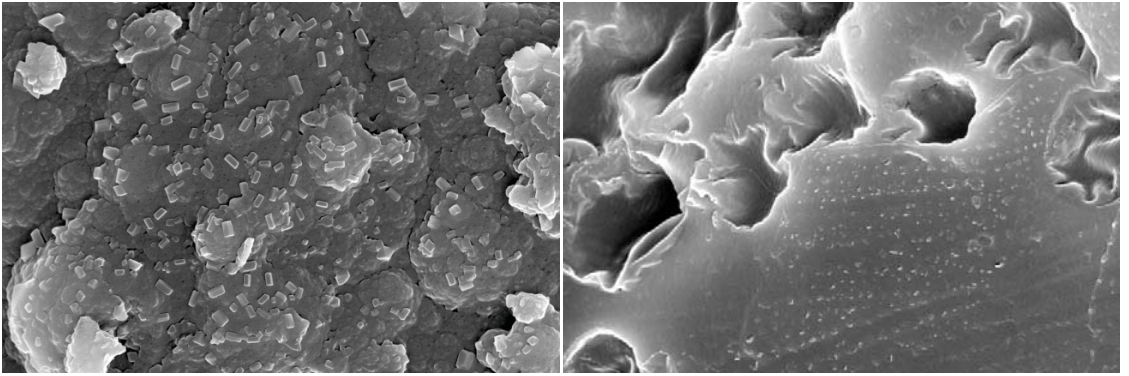
B



C

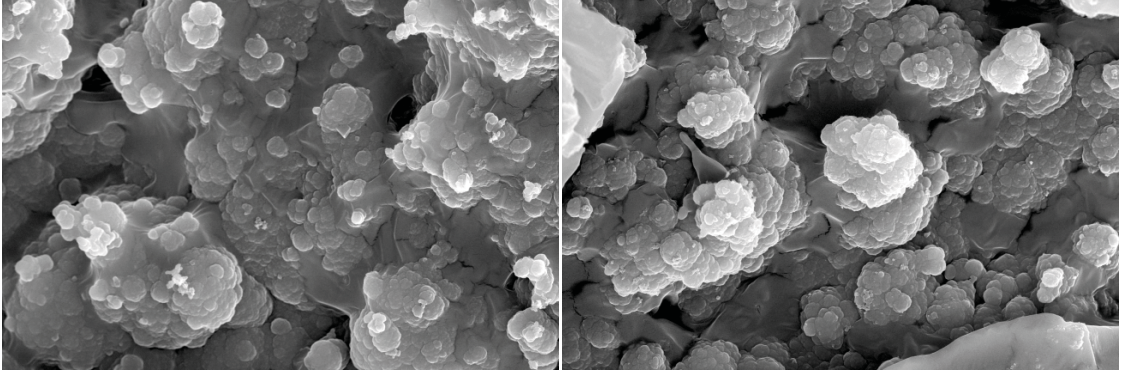
D

Ek 50. 0.1 M TBABF₄, %1 su ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 20.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

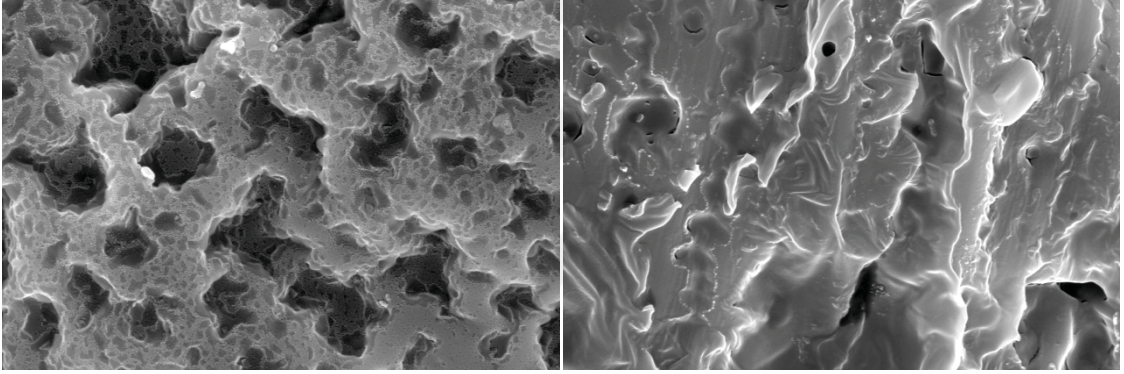
B



C

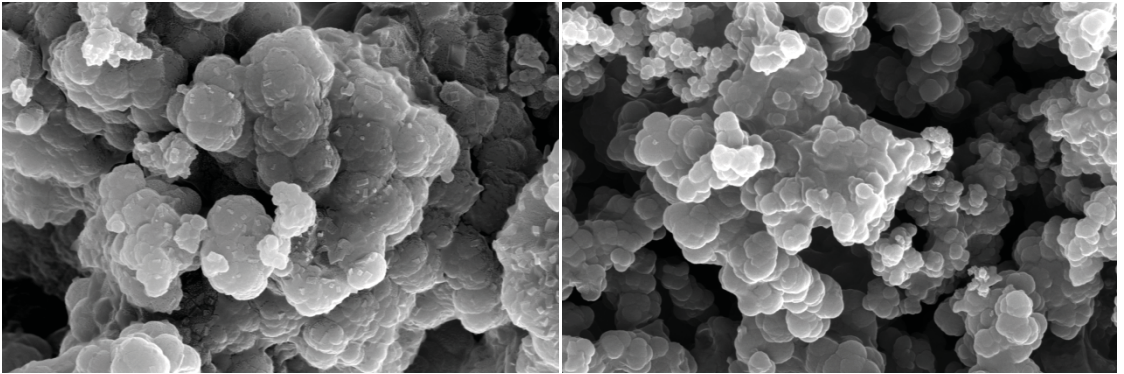
D

Ek 51. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM nikotinik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 20.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

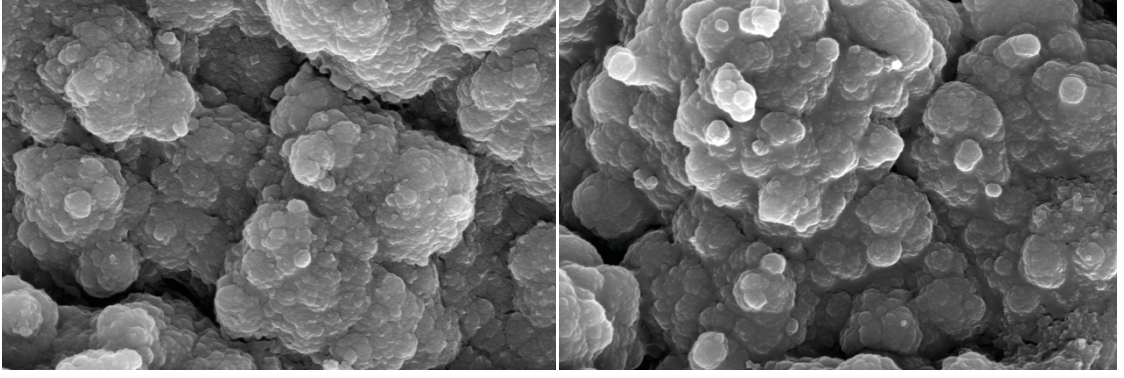
B



C

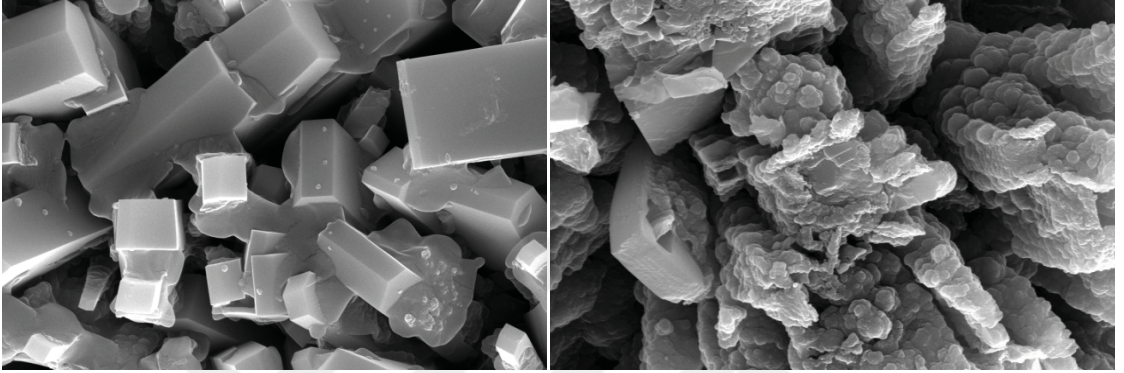
D

Ek 52. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM pikolinik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 20.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

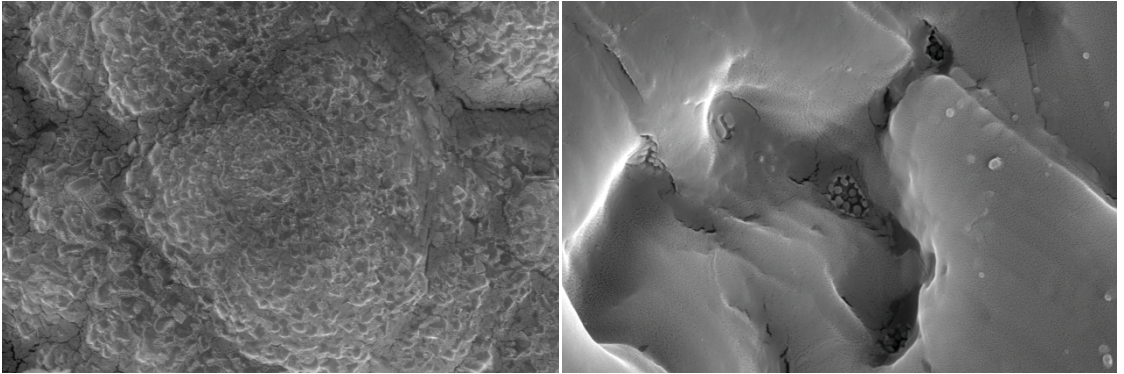
B



C

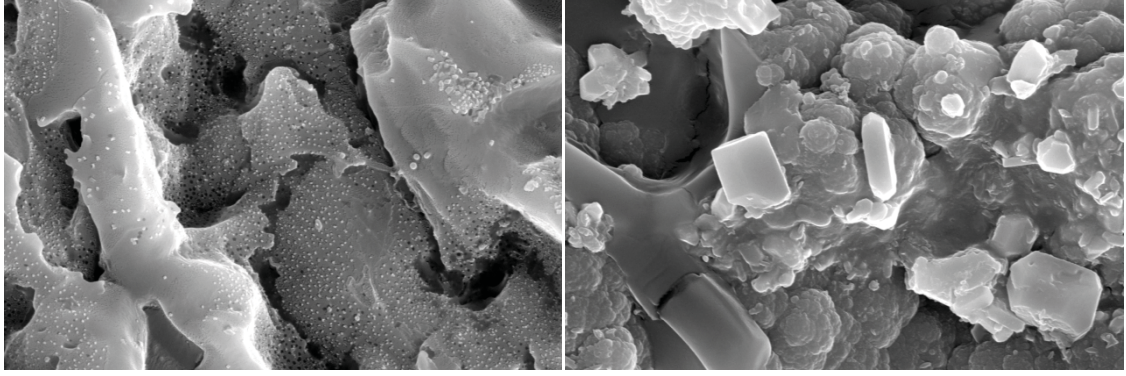
D

Ek 53. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM quinaldik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 20.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

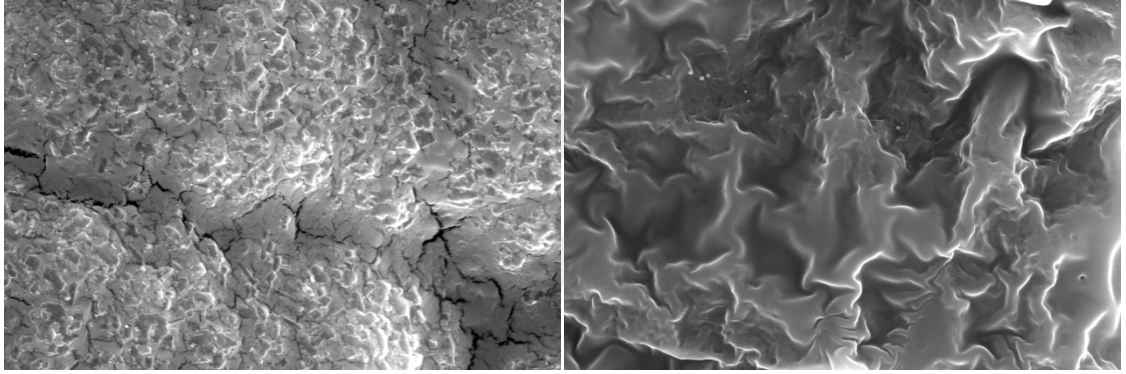
B



C

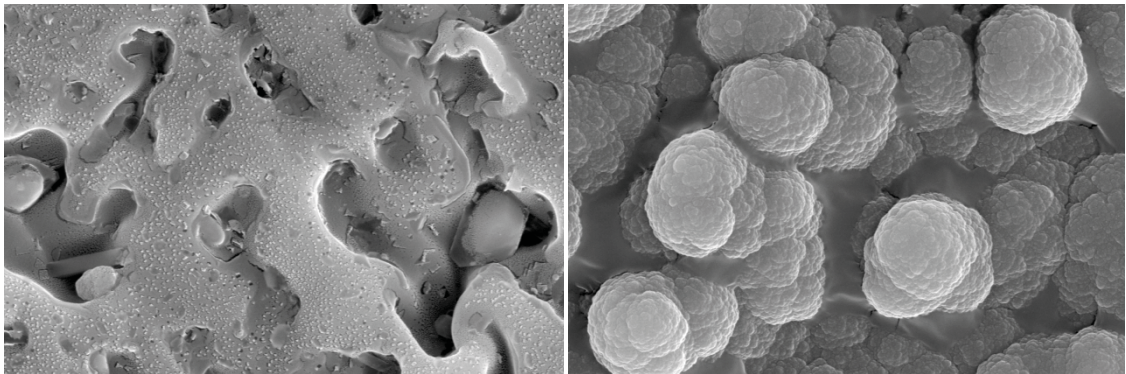
D

Ek 54. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM izonikotinic asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 20.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

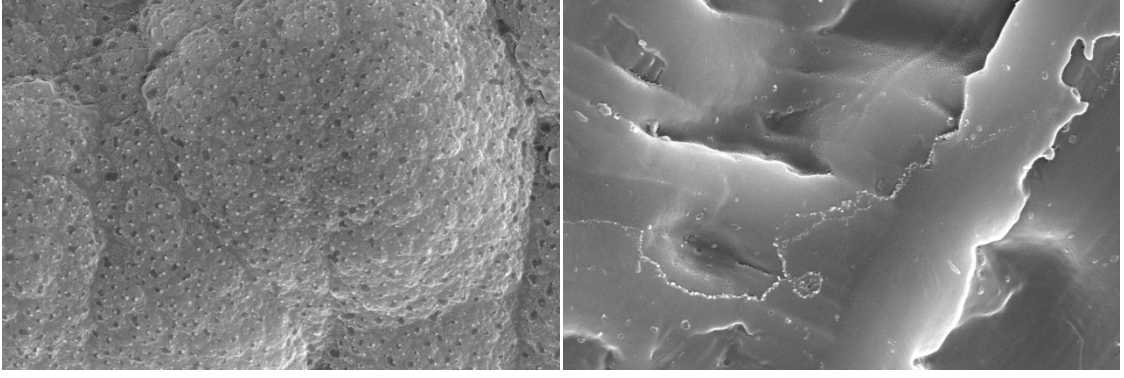
B



C

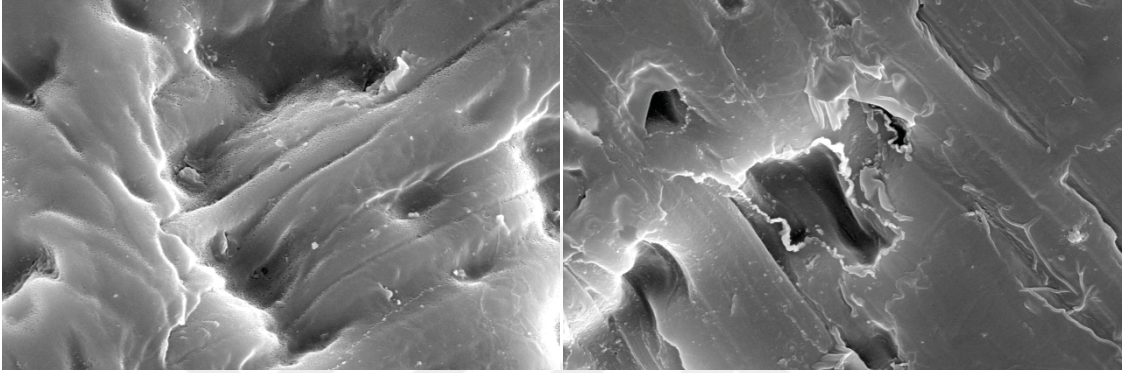
D

Ek 55. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 2,4 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 20.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

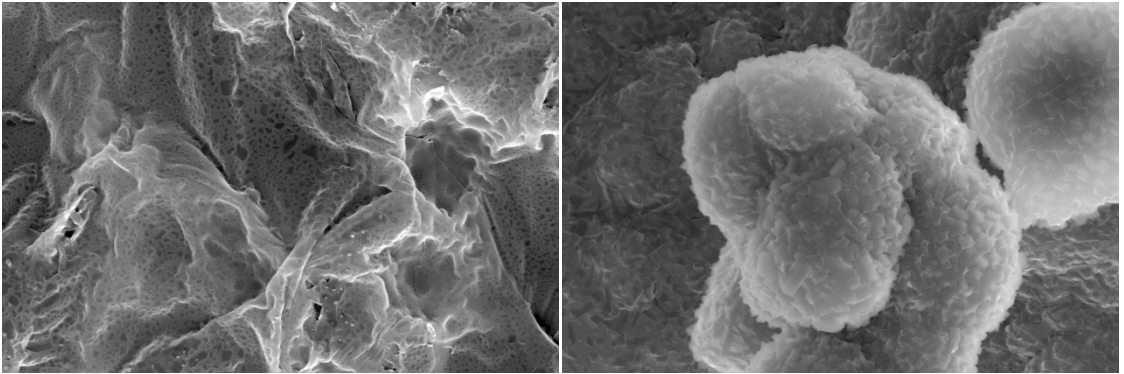
B



C

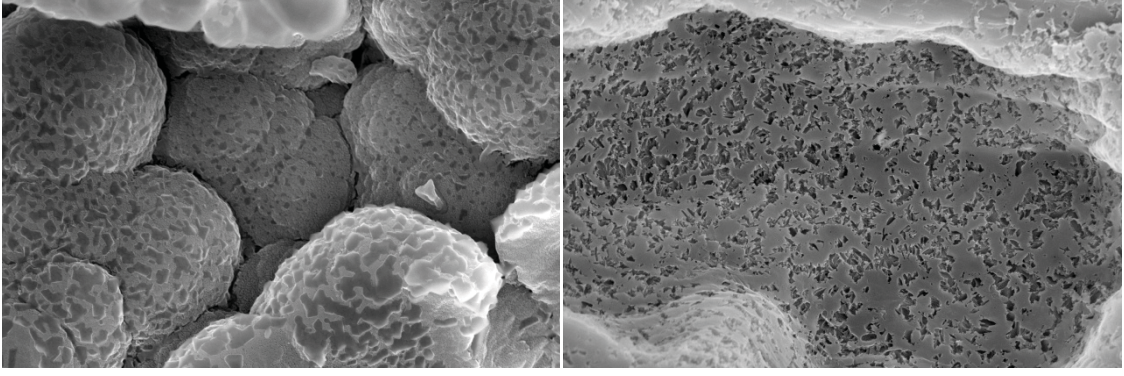
D

Ek 56. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 2,5 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 20.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

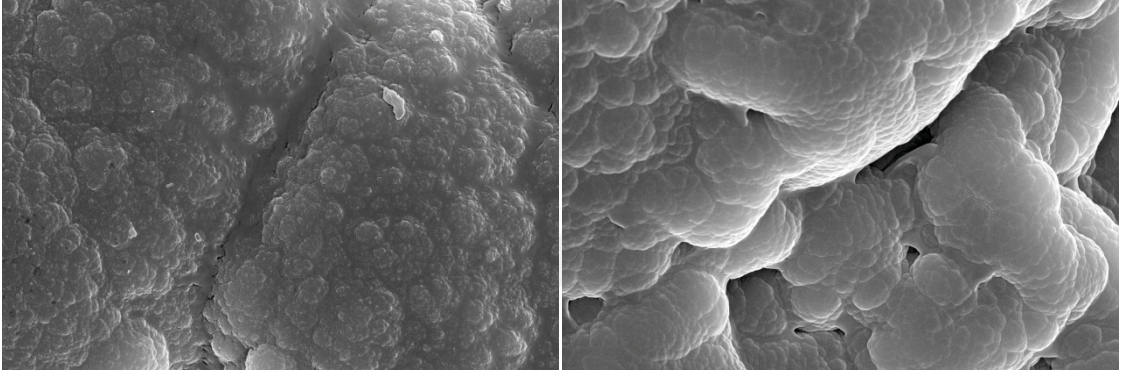
B



C

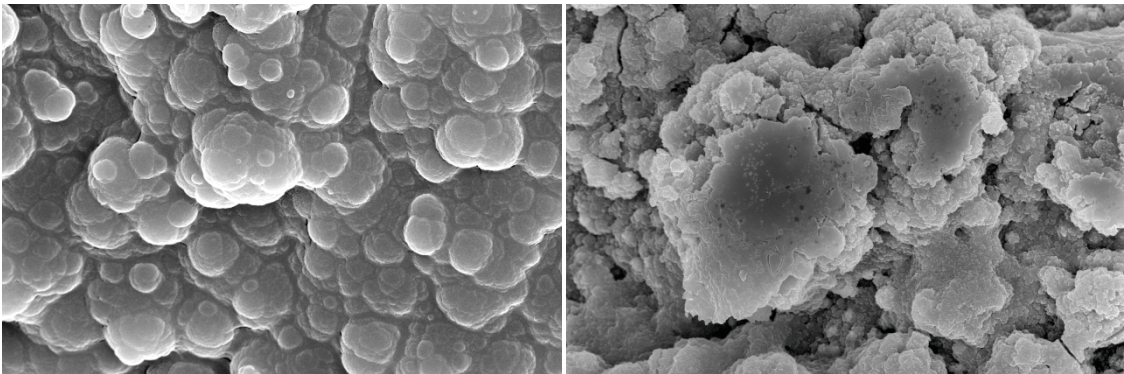
D

Ek 57. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 2,6 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 20.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

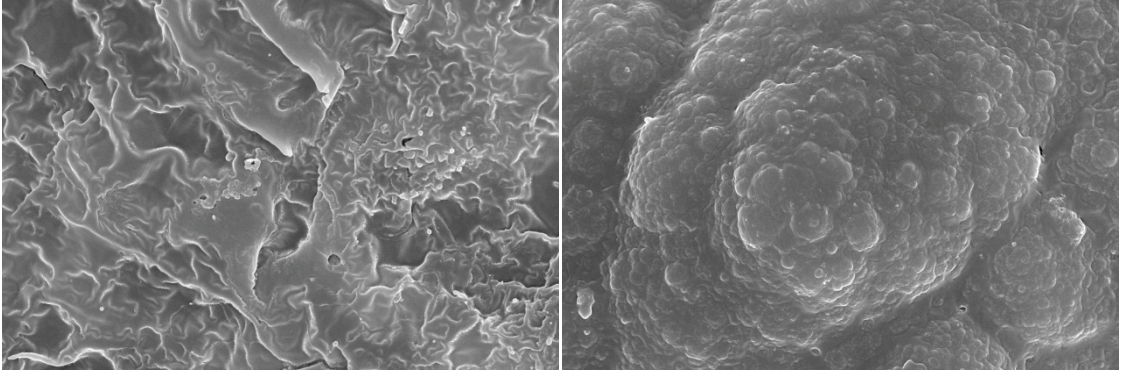
B



C

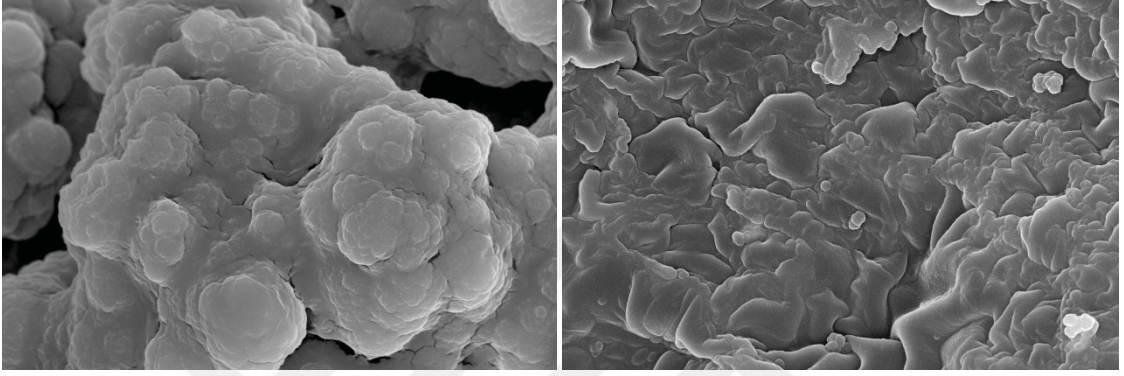
D

Ek 58. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 3,4 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 20.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

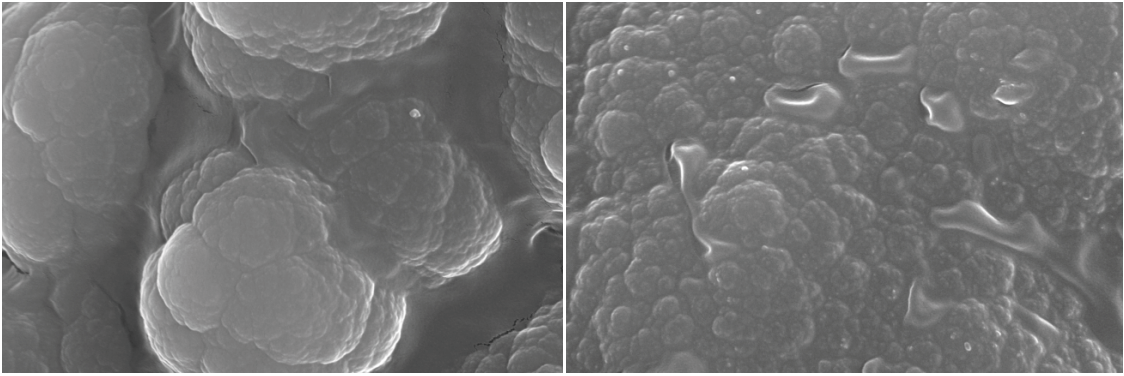
B



C

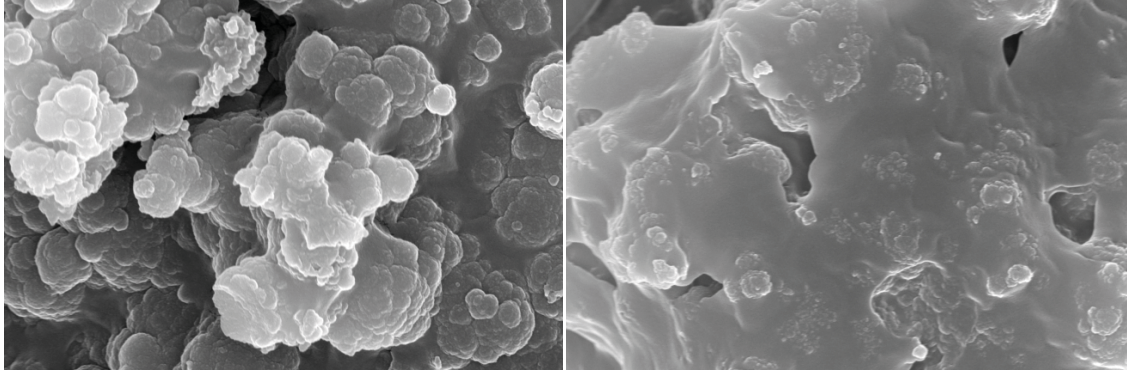
D

Ek 59. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 3,5 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 20.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

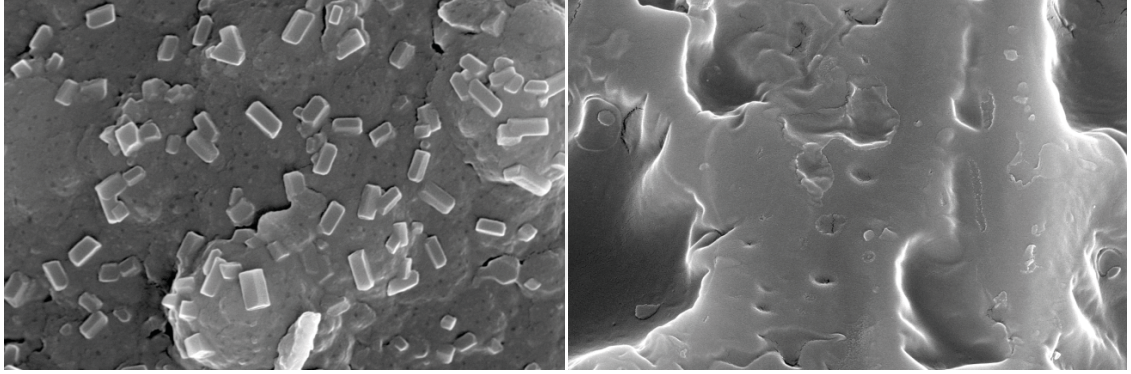
B



C

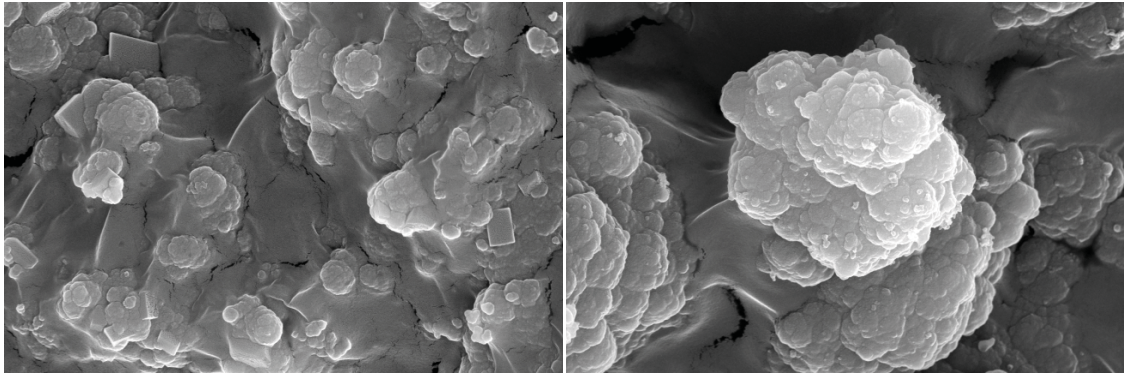
D

Ek 60. 0.1 M TBABF₄, %1 su ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 50.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

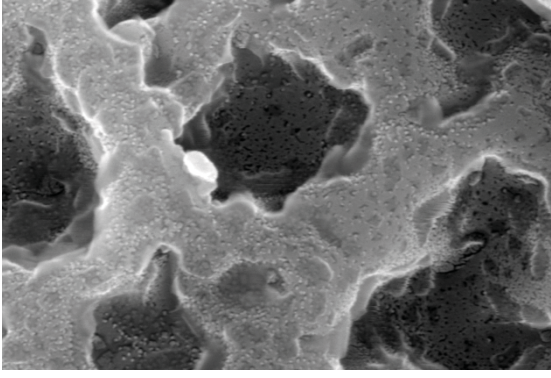
B



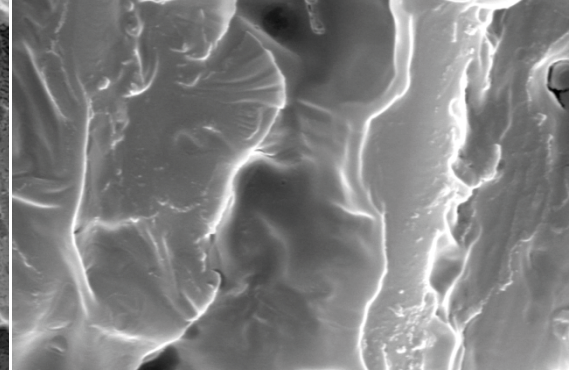
C

D

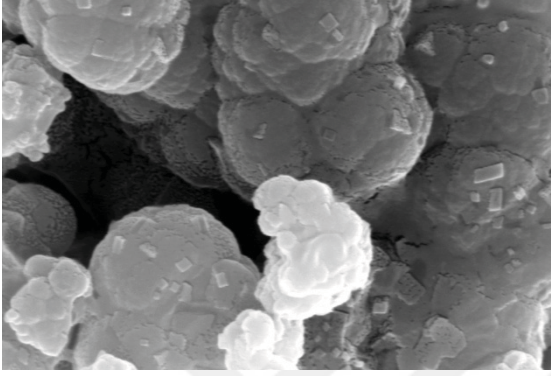
Ek 61. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM nikotinik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 50.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



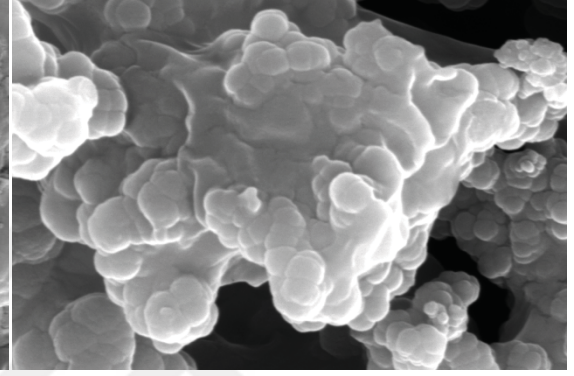
A



B

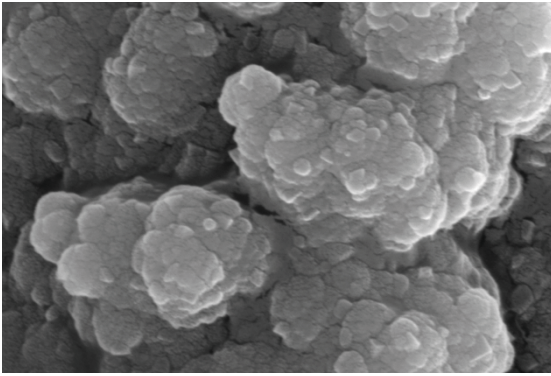


C

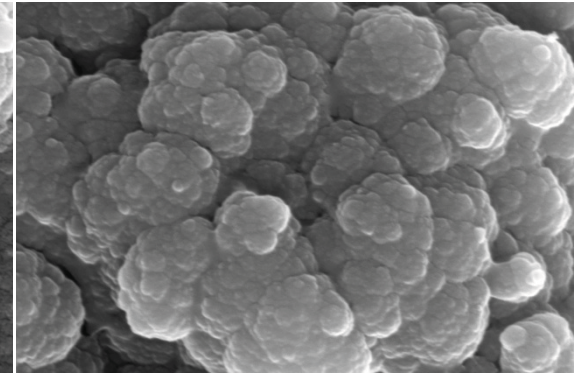


D

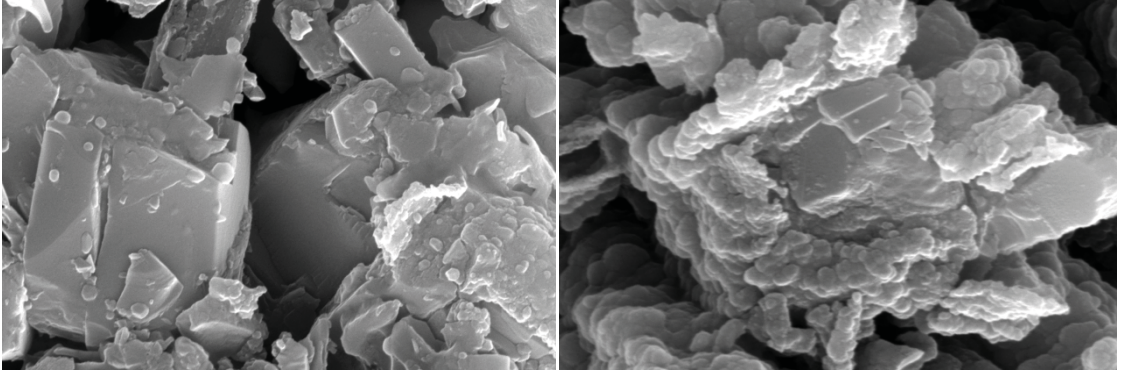
Ek 62. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM pikolinik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 50.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A



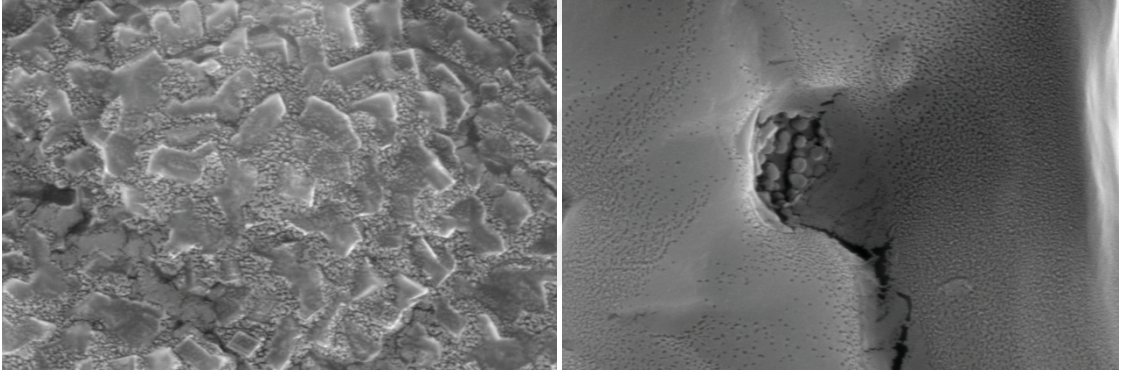
B



C

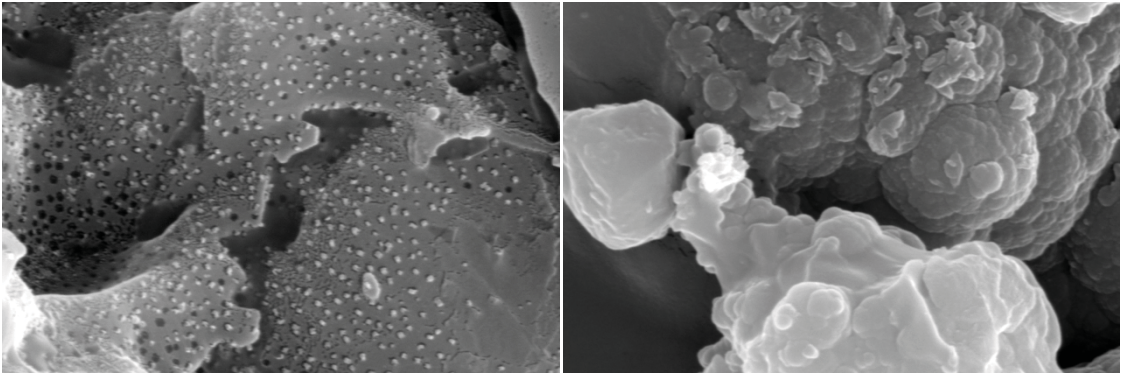
D

Ek 63. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM quinaldik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 50.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

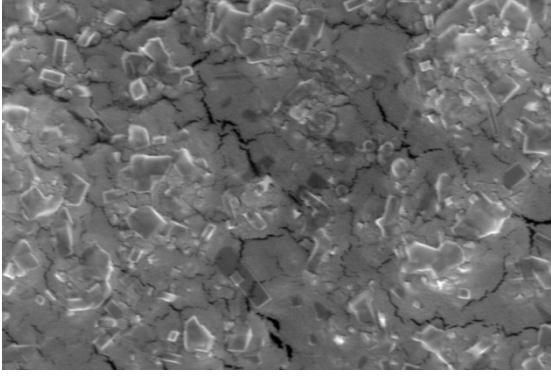
B



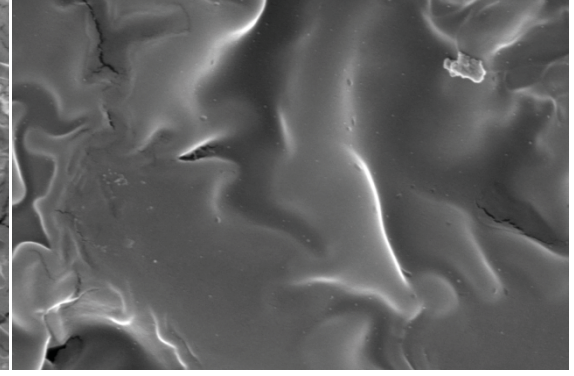
C

D

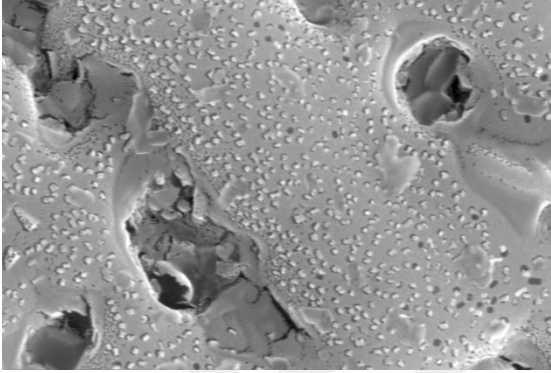
Ek 64. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM izonikotinic asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 50.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



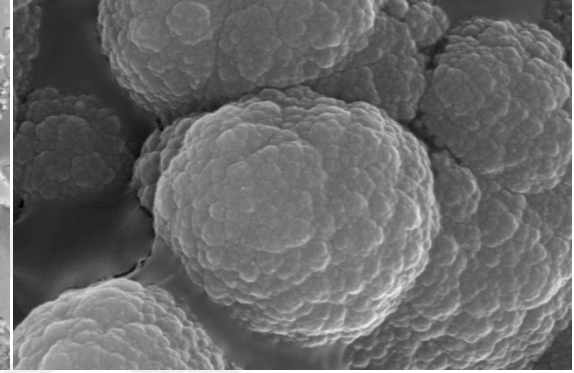
A



B

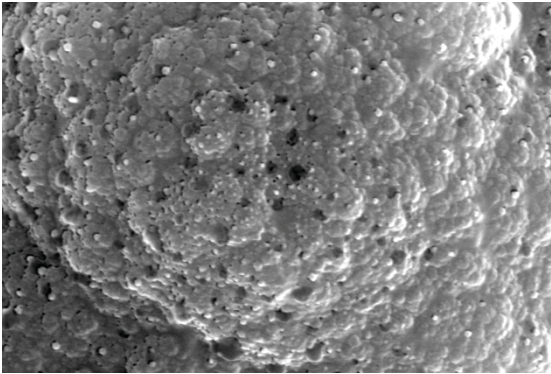


C

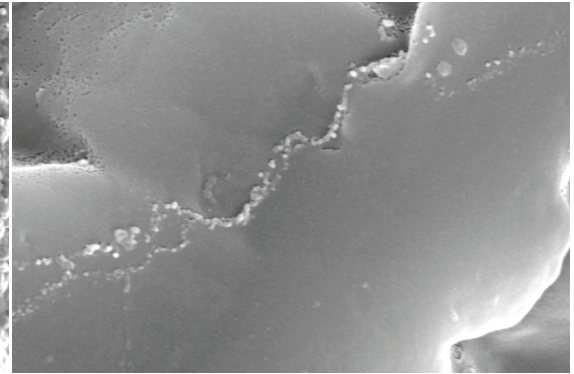


D

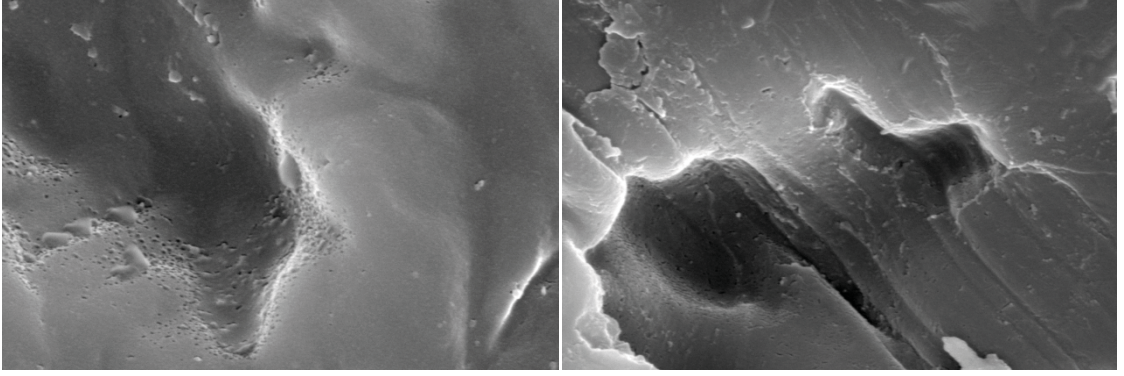
Ek 65. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 2,4 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 50.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A



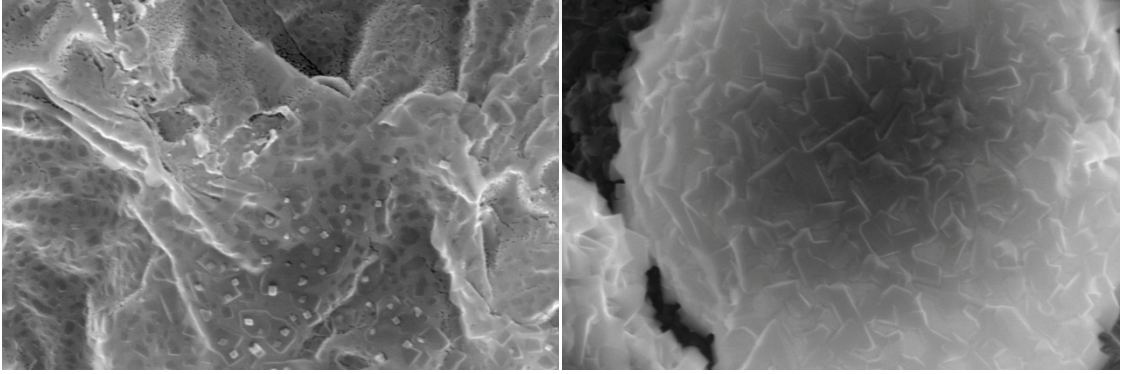
B



C

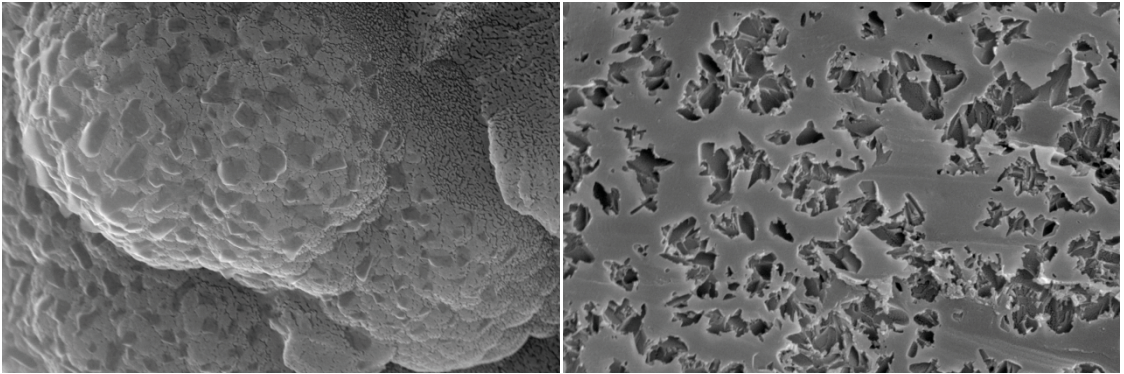
D

Ek 66. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 2,5 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 50.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

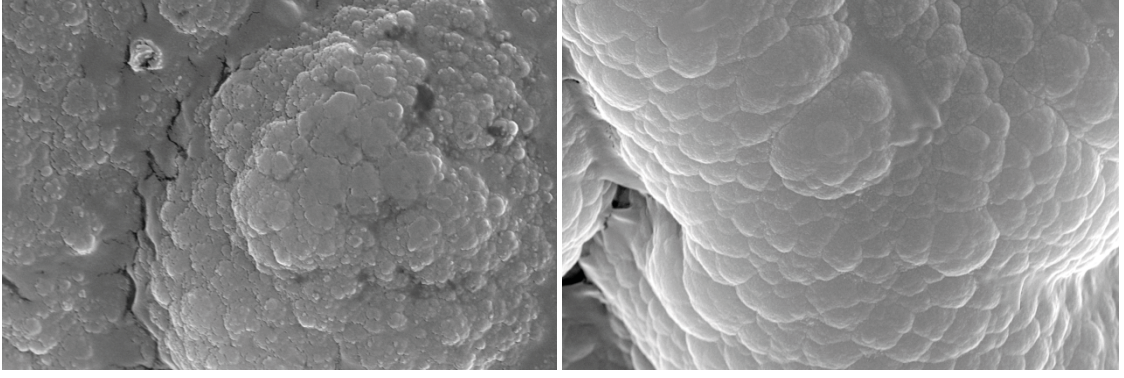
B



C

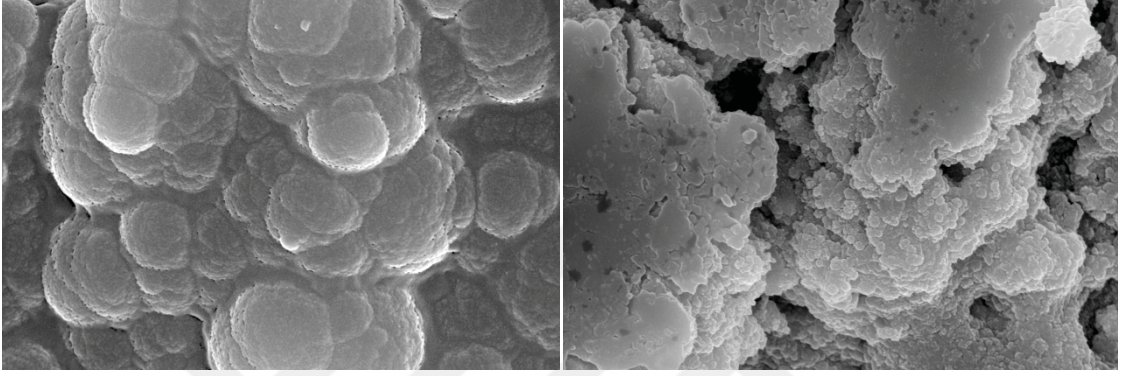
D

Ek 67. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 2,6 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 50.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

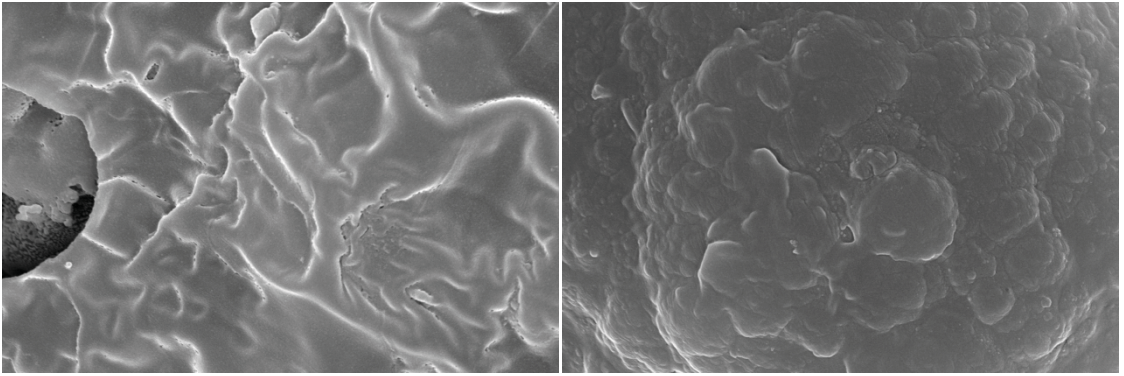
B



C

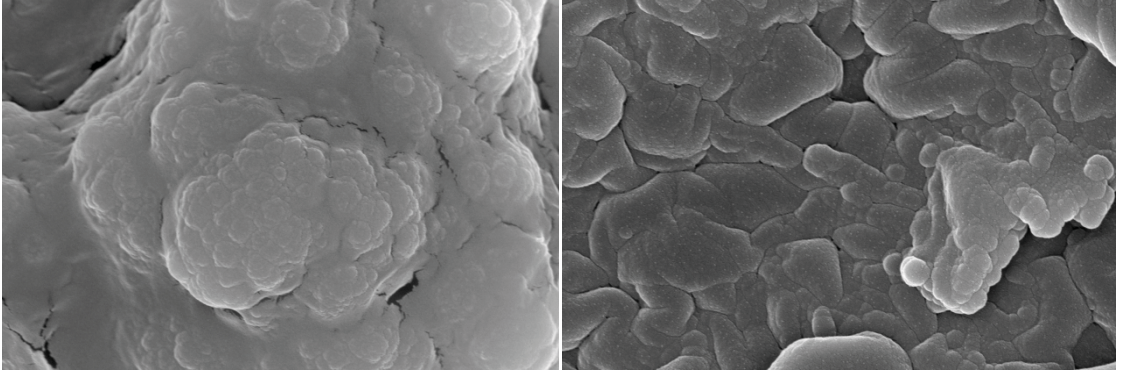
D

Ek 68. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 3,4 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 50.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



A

B



C

D

Ek 69. 0.1 M TBABF₄, %1 su, 100 mM 3,5 piridindikarboksilik asit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde A) polipirol, B) -0,8 V'da indirgenmiş polipirol, C) 2mM Cu(I) varlığında elde edilmiş polipirol ve D) 2mM Cu(I) varlığında -0,8 V'da indirgenmiş polipirol elde edilen polipirol yüzeylerinin 50.000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 27/07/2020

Tez Başlığı: Pirokül asetonitril çözeltisinde, piridin karboksilik asitlerin varlığında, elektrokimyasal polimerizasyonu ve elde edilen polipiröl filmlerinin karakterizasyonu

Yukarıda başlığı/~~konusu~~ gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler, d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 173 sayfalık kısmına ilişkin, 27/07/2020 tarihinde ~~şahsen~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 1 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

27/07/2020

Adı Soyadı: Derya Kızılelma
Öğrenci No: N13149695
Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Doktora
Statüsü: ☐ Y.Lisans ☒ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

ÖZGEÇMİŞ

- 1. Adı Soyadı** : Derya Kızılelma
2. Doğum Tarihi ve Yeri : 08.07.1988 / Diyarbakır
3. Unvanı : Araştırma Görevlisi

4. İş Tecrübesi:

- 2010 – 2011 : Siirt Üniversitesi, Kimya Bölümü, Araştırma Görevlisi
2011 – 2018 : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Araştırma Görevlisi
2018 – ... : Siirt Üniversitesi, Kimya Bölümü, Araştırma Görevlisi

5. Eğitim ve Akademik Durumu:

- Lisans : 2005 – 2010 Dicle Üniversitesi, Kimya Bölümü
Yüksek Lisans : 2011 – 2013 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü,
Analitik Kimya Anabilim Dalı
Tez Konusu : Pirolün Florosülfonik Asit Ve Klorosülfonik Asit
Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu

6. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

Derya Kızılelma, Prof.Dr. Kadir Pekmez, 'Effect of pyridine carboxylic acids on electropolymerizations of pyrrole in acetonitrile' International materials science and nanotechnology for next generation conference, 4-6 Ekim 2018, Kapadokya / NEVŞEHİR

7. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

Derya Kızılelma, Prof.Dr. Kadir Pekmez, 'Pirolün, Florosülfonik Asit ve Klorosülfonik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu' 29. Ulusal Kimya Kongresi, 10-14 Eylül 2017, ODTÜ / ANKARA