

**PİROLÜN FLOROSÜLFONİK ASİT VE KLOSÜLFONİK
ASİT VARLIĞINDA ELEKTROKİMYASAL
POLİMERİZASYONU**

**ELECTROCHEMICALLY POLYMERIZATION OF PYRROLE
PRESENCE OF FLUOROSULPHONIC ACID AND
CHLOROSULPHONIC ACID**

DERYA KIZILELMA

Prof. Dr. KADİR PEKMEZ
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2013

DERYA KIZILELMA'nın hazırladığı “Pirölün Florosülfonik Asit ve Klorosülfonik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu” adlı bu çalışma jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Serdar ABACI

Danışman

Prof. Dr. KADİR PEKMEZ

Üye

Doç. Dr. CENGİZ KAVAKLI

Üye

Doç. Dr. UĞUR TAMER

Üye

Doç. Dr. HÜSEYİN ÇELİKKAN

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

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

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

beyan ederim.

25/07/2013

Derya KIZILELMA

ÖZET

PIROLÜN FLOROSÜLFONİK ASİT VE KLOROSÜLFONİK ASİT VARLIĞINDA ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU

DERYA KIZILELMA

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Temmuz 2013, 105 sayfa

İletken polimerik filmler, gerilim, gerilim tarama parametreleri, akım yoğunluğu ve zaman gibi elektroliz koşullarının değiştirilmesi yoluyla, elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme yöntemleri kullanılarak üretilebilirler. Bu yolla farklı iletkenliklere, katkılama seviyelerine ve film kalınlıklarına sahip iletken polimerler kolaylıkla elde edilebilir.

Bu çalışmada, bir iletken polimer olan sülfolanmış polipirol, pirol monomerinin florosülfonik asit ve klorosülfonik asit içeren asetonitril çözücüsünde, elektropolimerizasyon ve yerinde sülfolanmasıyla, gerilim taramalı elektroliz (potansiyodinamik yöntem) ve sabit akımda elektroliz yöntemleri kullanılarak Pt elektrot yüzeyinde elde edildi. Elektropolimerizasyon sırasında, destek elektrolit olarak tetrabütilamonyum florosülfonat ($TBASO_3F$) ve terabütilamonyum klorosülfonat ($TBASO_3Cl$) kullanıldı. Elektropolimerizasyon ve sülfolama üzerine pirol monomer derişimi ve aşırı sülfonik asit derişiminin etkisi incelendi. Ayrıca elde edilen sülfolanmış polipirol filmlerinin iletkenlik ve kapasitans ölçümleri de gerçekleştirildi.

Elde edilen sülfolanmış polipirol filmlerinin karakterizasyonu Dönüşümlü Voltametri (CV), Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Ayırmalı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) ve Dört Uçlu İletkenlik Ölçüm Metodu kullanılarak gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Polipirol, sülfolanmış polipirol, iletken polimer, florosülfonik asit, klorosülfonik asit.

ABSTRACT

ELECTROCHEMICALLY POLYMERIZATION OF PYRROLE PRESENCE OF FLUOROSULPHONIC ACID AND CHLOROSULPHONIC ACID

DERYA KIZILELMA

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

July 2013, 105 pages

Conductive polymeric films can be produced using electrochemical oxidation or reduction methods by controlling electrolysis conditions such as potentials, potential cycling parameters, current density and time. In this way, conducting polymers having different conductivities, doping level and film thickness can be obtained easily.

In this study, the conducting polymer self doped polypyrrole was obtained by electropolymerization and in-situ sulphonation of pyrrole monomer in acetonitrile solvent presence of fluorosulphonic and chlorosulphonic acid using potential cycling electrolysis (potentiodynamic methods) and constant current electrolysis on Pt electrode surface. Tetrabutylammonium fluorosulphonate (TBASO₃F) and tetrabutylammonium chlorosulphonate (TBASO₃Cl) were used as supporting electrolyte during electrochemical polymerization. Effect of pyrrole monomer and excess sulphonic acid concentration were examined on electrochemical polymerization and sulphonation. In addition, conductivity and capacitance measurement of obtained sulphonated polypyrrole films were carried out

Characterization of obtained sulphonated polypyrrole films were carried out using Cyclic Voltammetry (CV), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) and Four Probe Conductivity Measurement Methode

Keywords: Polypyrrole, sulphonated polypyrrole, conducting polymer, fluorosulphonic acid, chlorosulphonic acid.

TEŞEKKÜRLER

Tez çalışma sürecimde bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren, manevi desteğini üzerimden eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Kadir Pekmez'e;

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

Çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Elektrokimya Çalışma Grubumuzdaki arkadaşlarıma;

Benim bu günlere gelmemde ve akademik kariyer yapmam yolunda maddi ve manevi destekleriyle büyük rol alan ve vermiş olduğum kararların arkasında en az benim kadar duran, sevgilerini bu güne kadar hiçbir zaman üzerimden eksik etmeyen canım anneme, babama ve kardeşime;

Çalışma sürecinin yoğun ve stresli anlarında daima yanımda olarak bana manevi destek veren hayat arkadaşşıma

Sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜRLER	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. İLETKEN POLİMERLER	3
2.1. İletken Polimerlerin İletkenliği	5
2.1.1. İletken Polimerlerin Elektriksel İletkenliği.....	7
2.2. İletken Polimerlerin Katkılanması	8
2.3. İletken Polimerlerin Sentezi	9
2.3.1. Kimyasal Polimerizasyon.....	9
2.3.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon	10
2.4. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	11
3. POLİPİROL	14
3.1. Polipirol Sentezi.....	15
3.1.1. Polipirolün Kimyasal Sentezi	15
3.1.2. Polipirolün Elektrokimyasal Sentezi.....	15
3.2. Sülfolanmış Polipirol	17
3.3. Polipirolün Kullanım Alanları.....	18
3.4. Elektrokimyasal Kapasitörler	19
4. DENEYSEL TEKNİK VE YÖNTEMLER	21
4.1. Elektrokimya	21

4.2. Voltametri	21
4.2.1. Dönüşümlü Voltametri	24
4.2.2. Kronopotansiyometri.....	25
4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	25
4.4. Enerji Ayırmalı X Işını Spektroskopisi (EDS)	26
4.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	27
5. DENEYSEL ORTAM	33
5.1. Kullanılan Cihazlar.....	33
5.2. Elektrokimyasal Hücre.....	33
5.3. Elektrotlar	34
5.4. Kullanılan Çözeltiler.....	34
5.5. Çalışma Sırasında Kullanılan Maddelerin Kimyasal Yapıları	35
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	36
6.1. Prolün elektrokimyasal polimerizasyonu ve sülfolanması	36
6.1.1. Florosülfonik asit ve TBASO ₃ F destek elektroliti içeren asetonitril çözeltilerinde prolün elektrokimyasal polimerizasyonu	36
6.1.2. Klorosülfonik asit ve TBASO ₃ Cl destek elektroliti içeren asetonitril çözeltilerinde prolün elektrokimyasal polimerizasyonu	44
6.2. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilen katkılanmış ve sülfolanmış poliprolün susuz ortamdaki elektrokimyasal davranışı.....	46
6.2.1. 0.1 M TBASO ₃ F destek elektroliti varlığında asetonitril çözeltilerinde elde edilen poliprolün susuz ortamda elektrokimyasal davranışı	46
6.2.1.1. Poliprolün, artan sürelerde 10 mM HSO ₃ F çözeltisi içinde bekletildikten sonra susuz çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışı	48
6.2.1.2. Poliprolün, artan sürelerde 10 mM HSO ₃ Cl çözeltisi içinde bekletildikten sonra susuz çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışı	50
6.2.2. 0.1 M TBASO ₃ Cl destek elektroliti varlığında asetonitril çözeltilerinde elde edilen poliprolün susuz ortamda elektrokimyasal davranışı	53
6.3. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilen katkılanmış ve sülfolanmış poliprolün sulu ortam çalışmaları	57

6.3.1. Florosülfonik asit çözeltilerinde sülfolanmış polipirolün sulu H ₂ SO ₄ çözeltisinde elektrokimyasal davranışı	57
6.3.2. Klorosülfonik asit çözeltilerinde sülfolanmış polipirolün sulu H ₂ SO ₄ çözeltisinde elektrokimyasal davranışı	64
6.4. Sülfolanmış polipirol filmlerinin elektrokimyasal kapasitör davranışlarının incelenmesi	66
6.5. Sülfolanmış polipirolün elektrokimyasal empedans spektroskopisiyle karakterizasyonu	68
6.6. Elde edilen sülfolanmış polipirol filmlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi ve elektriksel iletkenliklerinin ölçümü.....	80
6.6.1. Sülfolanmış polipirol filmlerin EDS analizi.....	83
6.6.2. Sülfolanmış polipirol filmlerin elektriksel iletkenliklerinin ölçülmesi	85
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	86
KAYNAKLAR.....	89
EKLER	92
ÖZGEÇMİŞ	105

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

- V : Direncin uçları arasındaki potansiyel
I : Akım
R : Direnç
Z : Empedans
E : Gerilim
AC : Alternatif akım
 ω : Açısal frekans
C : Kapasitör

Kısaltmalar

- TBASO₃F : Tetrabütilamonyum florosülfonat
TBASO₃Cl : Tetrabütilamonyum klorosülfonat
HSO₃F : Florosülfonik asit
HSO₃Cl : Klorosülfonik asit
TBAOH : Tetrabütilamonyum hidroksit
TBAP : Tetrabütilamonyum perklorat
CV : Dönüşümlü voltametri
SEM : Taramalı elektron mikroskopisi
EDS : Enerji ayırmalı X ışınları spektroskopisi
EIS : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
PPy : Polipirol

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Yaygın olarak kullanılan bazı iletken polimerlerin yapıları	4
Şekil 2.2. Katkılanmış iletken polimerler ve bazı metallerin iletkenlikleri	5
Şekil 2.3. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken arasındaki farkı açıklayan enerji diyagramı.....	6
Şekil 2.4. Polipirol üzerinde polaron ve bipoloron oluşumu	7
Şekil 2.5. Katkılama mekanizmasına bağlı olarak iletken polimerlerin bazı uygulama alanları	13
Şekil 3.1. Polipirol monomerinin oksidasyonu	14
Şekil 3.2. Polipirolün yükseltgenme indirgenme döngüsü	14
Şekil 3.3. İki katyon radikalın birleşmesiyle pirolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması	16
Şekil 3.4. Sülfolanmış polipirolün elektrokimyasal sentezi.....	17
Şekil 3.5. İletken polimer olan polipirol/PSS ile suyun yumuşatılması ve rejenerasyon için elektrokimyasal olarak değiştirilebilen katyon değişim süreci	18
Şekil 4.1. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri.....	22
Şekil 4.2. (a) Dönüşümlü voltametrde elektroda uygulanan gerilim programı, (b) Akım-gerilim eğrisi.....	24
Şekil 4.3. Yük transferi ve bu süreçte meydana gelen olayların şematik gösterimi ...	32
Şekil 5.1. Elektrokimyasal çalışma hücresi.....	33
Şekil 6.1. 0.1 M pirol ve 0.1 M TBASO ₃ F destek elektrolit varlığında asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal polimerizasyonu sırasında alınan dönüşümlü voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s).....	36
Şekil 6.2. 0.1 M pirol ve 0.1 M TBASO ₃ F destek elektroliti varlığında asetonitril çözeltisi içinde, potansiyel taraması ile elektropolimerizasyon sırasında artan döngü sayılarında elde edilen polipirol filmlerinin voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s).....	37
Şekil 6.3. 0.1 M pirol ve 0.1 M TBASO ₃ F destek elektroliti varlığında asetonitril içinde artan asit derişimlerine bağlı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	38

- Şekil 6.4. 0.15 M pirol ve 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril içinde artan asit derişimlerine bağılı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s) 39
- Şekil 6.5. 0.2 M pirol ve 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril içinde artan asit derişimlerine bağılı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s) 39
- Şekil 6.6. 0.25 M pirol ve 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril içinde artan asit derişimlerine bağılı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s) 40
- Şekil 6.7. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.08 M HSO₃F varlığında asetonitril içinde artan pirol derişimlerine bağılı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s) 41
- Şekil 6.8. 0.1 M TBASO₃F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde yük 0.2 C olacak şekilde sabit akım yöntemiyle elde edilen polipirolün elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre) 43
- Şekil 6.9. 0.1 M pirol ve 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti varlığında asetonitril içinde artan döngü sayılarında elde edilen polipirol filmlerinin voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)..... 45
- Şekil 6.10. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile artan döngü sayılarında elde edilen polipirolün, 0.1 M TBASO₃F ve asetonitril boş çözeltisi içindeki davranışı (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s) 46
- Şekil 6.11. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile artan döngü sayılarında elde edilen polipirolün, 0.1 M TBAP ve asetonitril boş çözeltisi içindeki davranışı (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s) 47
- Şekil 6.12. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 20 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃F çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)..... 48
- Şekil 6.13. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 20 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃F çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)..... 49
- Şekil 6.14. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 20 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti içeren asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)..... 51

Şekil 6.15. 0.1 M TBASO ₃ F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 20 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO ₃ Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s).....	52
Şekil 6.16. 0.1 M TBASO ₃ Cl destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile artan döngü sayılarında elde edilen polipirol filminin 0.1 M TBASO ₃ Cl destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içindeki davranışı (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	53
Şekil 6.17. TBASO ₃ Cl destek elektroliti ve TBASO ₃ F destek elektroliti varlığında elde edilmiş polipirol filmlerin susuz boş çözeltileri içinde kıyaslanması.....	54
Şekil 6.18. 0.1 M TBASO ₃ Cl destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile artan döngü sayılarında elde edilen polipirolün, 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içindeki davranışı (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)	55
Şekil 6.19. 0.1 M TBASO ₃ Cl destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 40 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO ₃ Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO ₃ Cl boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s).....	56
Şekil 6.20. 0.1 M TBASO ₃ F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 20 döngüde elde edilen polipirolün, 0.1 M H ₂ SO ₄ sulu boş çözeltisi içinde negatif değerde artan potansiyele bağlı olarak alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)	57
Şekil 6.21. 0.1 M TBASO ₃ F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 10 döngüde elde edilen polipirolün, 10 mM HSO ₃ Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra 0.1 M H ₂ SO ₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s).....	58
Şekil 6.22. 0.1 M TBASO ₃ F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 20 döngüde elde edilen polipirolün, 10 mM HSO ₃ Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra 0.1 M H ₂ SO ₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s).....	59
Şekil 6.23. 0.1 M TBASO ₃ F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 40 döngüde elde edilen polipirolün, 10 mM HSO ₃ Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra 0.1 M H ₂ SO ₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s).....	59
Şekil 6.24. 0.1 M TBASO ₃ F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 60 döngüde elde edilen	

polipirolün, 10 mM HSO ₃ Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra 0.1 M H ₂ SO ₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s).....	60
Şekil 6.25. 0.1 M TBASO ₃ F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 80 döngüde elde edilen polipirolün, 10 mM HSO ₃ Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra 0.1 M H ₂ SO ₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s).....	60
Şekil 6.26. 0.1 M TBASO ₃ F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 100 döngüde elde edilen polipirolün, 10 mM HSO ₃ Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra 0.1 M H ₂ SO ₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s).....	61
Şekil 6.27. 0.1 M TBASO ₃ F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan döngü sayılarında elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 0.1 M H ₂ SO ₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)	62
Şekil 6.28. 0.1 M TBASO ₃ F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde yük 0.2 C olacak şekilde sabit akım yöntemiyle elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün 0.1 M H ₂ SO ₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s).....	63
Şekil 6.29. 0.1M TBASO ₃ Cl destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polipirolün, 0.1 M H ₂ SO ₄ sulu boş çözeltisi içinde negatif değerlerde artan potansiyellere bağlı olarak alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s).....	64
Şekil 6.30. 0.1M TBASO ₃ Cl destek elektroliti ile 0.1M TBASO ₃ F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polipirolün, 0.1 M H ₂ SO ₄ sulu boş çözeltisi içindeki davranışları (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)	65
Şekil 6.31. TBASO ₃ F destek elektroliti varlığında potansiyel taramalı olarak elde edilen sülfolanmış polipirolün kapasitif davranışı.....	66
Şekil 6.32. TBASO ₃ F destek elektroliti varlığında sabit akımda elde edilen sülfolanmış polipirolün kapasitif davranışı	67
Şekil 6.33. Polipirol eşdeğer devresi gösterimi	68
Şekil 6.34. Artan döngü sayılarında TBASO ₃ F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, sulu çözeltideki empedans spektrumlarının Nyquist (Z"-Z') grafiği	69
Şekil 6.35. Artan döngü sayılarında TBASO ₃ F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, sulu çözeltideki empedans spektrumlarının Bode (faz-log frekans) grafiği.....	69

Şekil 6.36. Artan döngü sayılarında TBASO ₃ F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, sulu çözeltideki empedans spektrumlarının log Z-log frekans grafiği.....	70
Şekil 6.37. 20 döngüde TBASO ₃ F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, sulu çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Bode grafiği	71
Şekil 6.38. 20 döngüde TBASO ₃ F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, sulu çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Nyquist grafiği	71
Şekil 6.39. 20 döngüde TBASO ₃ F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, -0.5 V'da 5 dakika yükseltgendikten sonra, sulu çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Bode grafiği	72
Şekil 6.40. 20 döngüde TBASO ₃ F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, -0.5 V'da 5 dakika yükseltgendikten sonra, sulu çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Nyquist grafiği.....	72
Şekil 6.41. 20 döngüde TBASO ₃ F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün ve -0.5 V'da 5 dakika indirgenmiş polipirolün sulu çözeltideki empedans spektrumlarının karşılaştırılmasının Bode grafiği.....	73
Şekil 6.42. 20 döngüde TBASO ₃ F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün ve -0.5 V'da 5 dakika indirgenmiş polipirolün sulu çözeltideki empedans spektrumlarının karşılaştırılmasının Nyquist grafiği	73
Şekil 6.43. TBASO ₃ F destek elektroliti ile sülfolanmış polipirol için EIS ile elde edilen eşdeğer devreler	75
Şekil 6.44. 20 döngüde TBASO ₃ F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, susuz çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Bode grafiği	77
Şekil 6.45. 20 döngüde TBASO ₃ F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, susuz çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Nyquist grafiği	78
Şekil 6.46. 20 döngüde TBASO ₃ F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, susuz çözeltideki empedans spektrumunun %0.055 hata ile örtüşen eşdeğer devresi.....	78
Şekil 6.47. 20 döngü ile TBASO ₃ Cl elde edilen sülfolanmış polipirolün, susuz çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Bode grafiği.....	79
Şekil 6.48. 20 döngü ile TBASO ₃ Cl elde edilen sülfolanmış polipirolün, susuz çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Nyquist grafiği	79

Şekil 6.49. 20 döngü ile 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elde edilen yükseltgenmiş polipirol yüzeyinin A) 1000 defa, B) 5000 defa, C) 38000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri80

Şekil 6.50. 100 döngü ile 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elde edilen yükseltgenmiş polipirol yüzeyinin D) 1000 defa, E) 5000 defa, F) 38000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri81

Şekil 6.51. 300 döngü ile 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elde edilen yükseltgenmiş polipirol yüzeyinin G) 1000 defa, H) 5000 defa, I) 38000 defa büyütülmüş görüntüleri.....82

Şekil 6.52. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde, elektrokimyasal polimerizasyon ile 20 döngüde elde edilen polipirolün EDS analizi sonucu84

Şekil 6.53. 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde, elektrokimyasal polimerizasyon ile 300 döngüde elde edilen polipirolün EDS analizi sonucu85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

- Çizelge 6.1. Sabit akımda polipirolün elektropolimerizasyonu sırasında, 0.2 C luk yük harcanması için uygulanan sabit akım- zaman çizelgesi44
- Çizelge 6.2. TBASO₃F destek elektroliti ile artan döngü sayılarında elde edilen polipirolün, yüzde (%) hatası ve eşdeğer devre elemanlarının sayısal değerleri76
- Çizelge 6.3. TBASO₃F ve TBASO₃Cl destek elektroliti varlığında elde edilen sülfolanmış ve indirgenmiş polipirol filminin EDS analizi sonuçları (% atomik).....83

1. GİRİŞ

Polimerler, uzun yıllar boyunca yalıtkan olarak bilinmekteydi. Fakat 1970'li yıllarda Shirakawa ve çalışma grubu tarafından polimerlerin katkılanmasından sonra iletken halde elde edilebildikleri gösterilmiştir. Bu sonuçlar üzerine, iletken polimerler özellikle de polipirol ve polianilin yoğun bir şekilde çalışma konusu olmuştur.

İletken polimerlerin iletkenlikleri, manyetik ve optik özellikleri yönünden metallere benzerken, mekanik ve fiziksel özellikleri yönünden ise alışılmış polimerlere benzerdir. İletken polimerlerin en önemli özellikleri polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlar bulundurmasıdır. Bu çift bağlar sayesinde iletkenlik özelliği kazanırlar. İletken polimerlerin iletkenliği tersinirdir ve elektrokimyasal yolla kontrollü olarak katkılama ile iletkenlikleri artırılıp azaltılabilir. İletken polimerlerin kimyasal ve elektrokimyasal katkılanması (doping) sonucu, elektriksel, optik, manyetik ve yapısal özelliklerinde büyük değişiklikler meydana gelir, bu yolla elde edilen iletken polimerler çok değişik uygulama alanları bulmuştur.

İletken polimerler, son yıllarda güneş pili malzemeleri, elektrokromik malzemeler, süper kapasitörler, sensörler, kontrollü ilaç salımı gibi yeni birçok teknolojik alanda kullanılmaktadır.

Polipirol, 1980'li yıllardan beri en çok çalışılan iletken polimerlerden birisidir. Polipirol, pirol monomerinin yükseltgenmesiyle kolaylıkla elde edilebilmektedir. Kimyasal yolla elde edilen polipirol için bir yükseltgeyici reaktife ihtiyaç vardır. Fakat elektrokimyasal polimerizasyonla polipirol elde etmek için uygun bir sabit akımla veya potansiyel taraması yoluyla pirol monomerini yükseltgeyip pirol radikali oluşturarak polimerizasyon başlatılır. Polipirol yüksek iletkenlik, mekanik dayanıklılık ve kararlılık gibi özelliklere sahiptir.

Sülfolanmış iletken polimerler, katkılama sırasında başka bir madde gerektirmediklerinden self doped (kendiliğinden katkılanmış) olarak adlandırılırlar. Self doped olarak yapıya katılan sülf grubu, pirol halkasına kovalent olarak bağlanır. Sülf grubunun yapıya bağlanması tetrabutülamonyum florosülfonat ($TBASO_3F$) destek elektroliti varlığında gerçekleşir. Elektropolimerizasyon sırasında tetrabutülamonyum klorosülfonat ($TBASO_3Cl$) destek elektroliti

kullanıldığı durumlarda ise sülfolama ile birlikte yapıya, klor radikali kovalent olarak bağlanır.

Bu çalışmada polipirol, asetonitril içinde florosülfonik asit veya klorosülfonik asitin farklı derişimlerinde destek elektrolit olarak tetrabütilamonyum hidroksit eklenmesiyle oluşan tetrabütilamonyum florosülfonat veya tetrabütilamonyum klorosülfonat varlığında elektrokimyasal polimerizasyonla sentezlenmiştir. Bu iletken polimerler, dönüşümlü voltametri yöntemi ile belirli bir potansiyel aralığında ve sabit akımda elde edilmiştir.

Pirol derişimi, eklenen asit derişimi ve film kalınlığının, sülfolanmış veya klorlanmış polipirol filmleri üzerindeki etkisi, sulu ve susuz ortam çalışmalarıyla incelenmiştir. Elektropolimerizasyonla elde edilen sülfolanmış ve klorlanmış polipirol filmlerinin karakterizasyon işlemi ise dönüşümlü voltametri (CV), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), enerji ayırmalı X ışınları spektroskopisi (EDS), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve dört uçlu iletkenlik ölçüm metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2. İLETKEN POLİMERLER

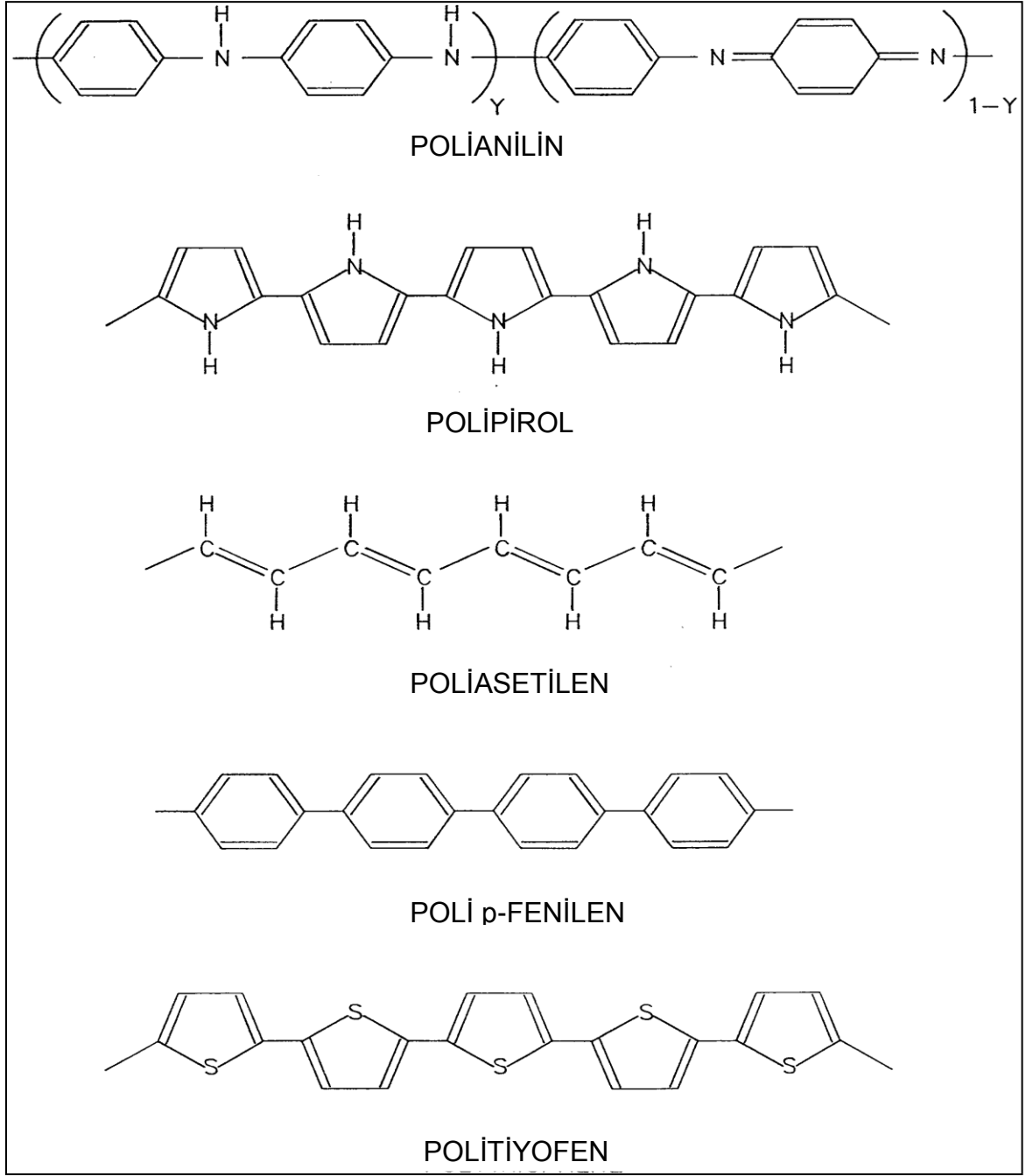
Polimer, bazı organik moleküllerin kendi aralarında ya da başka moleküllerle makro moleküller oluşturacak biçimde birleşmeleri ile oluşan ve tekrarlanan monomer birimlerinden oluşan yapılara verilen genel bir isimdir. Herhangi bir organik molekül bazı merkezlerinden kimyasal bağ yapacak şekilde aktive olabilir ve bu en küçük birim monomer olarak adlandırılır.

Polimerler, uzun yıllar elektriksel yalıtkan olarak bilinirdi. Bundan dolayı plastik malzeme üretiminde ve sadece yüzey kapatıcı kaplama (boyama gibi) amaçlı olarak kullanılmışlardır. [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 araştırmacılar, Ziegler-Natta katalizörü kullanarak çok düşük iletkenliğe sahip katılanmamış poliasetileni elde etmişler, sonraki basamakta poliasetileni iyot, klor veya brom buharıyla katıladıklarında iletkenliğinin 10^9 kat arttığını göstermişlerdir. Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan J. Heeger bu keşifleri ve iletken polimerlerle ilgili sonraki çalışmaları nedeniyle 2000 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü almışlardır. [2; 3]

Sentetik metal olarak isimlendirilebilen bu iletken polimerler beklenmedik bir şekilde hızla yayılmaya devam etti ve çeşitli iletken polimerler ve onların türevleri keşfedildi. (Şekil 2.1) [4]

Polipirol, polianilin ve onların türevlerinin işlenmesi ve uygulaması, elektriksel ve optik olayları açıklamada son 10 yılda büyük ilerleme göstermiştir. Henüz açıklanamayan veya eksik anlaşılan olayların geniş bir alanda var olduğu bu malzemelerin yeni gelişmekte olan fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlam bilimsel bir temele dayandırılarak sürekli gelişmeye devam ediyor. Monomerlerin kimyasal ve elektrokimyasal yükseltgenme yoluyla polimerizasyonu göreceli olarak kolay olmasından dolayı bu polimerler büyük bir ilgiye sahiptir. [5]



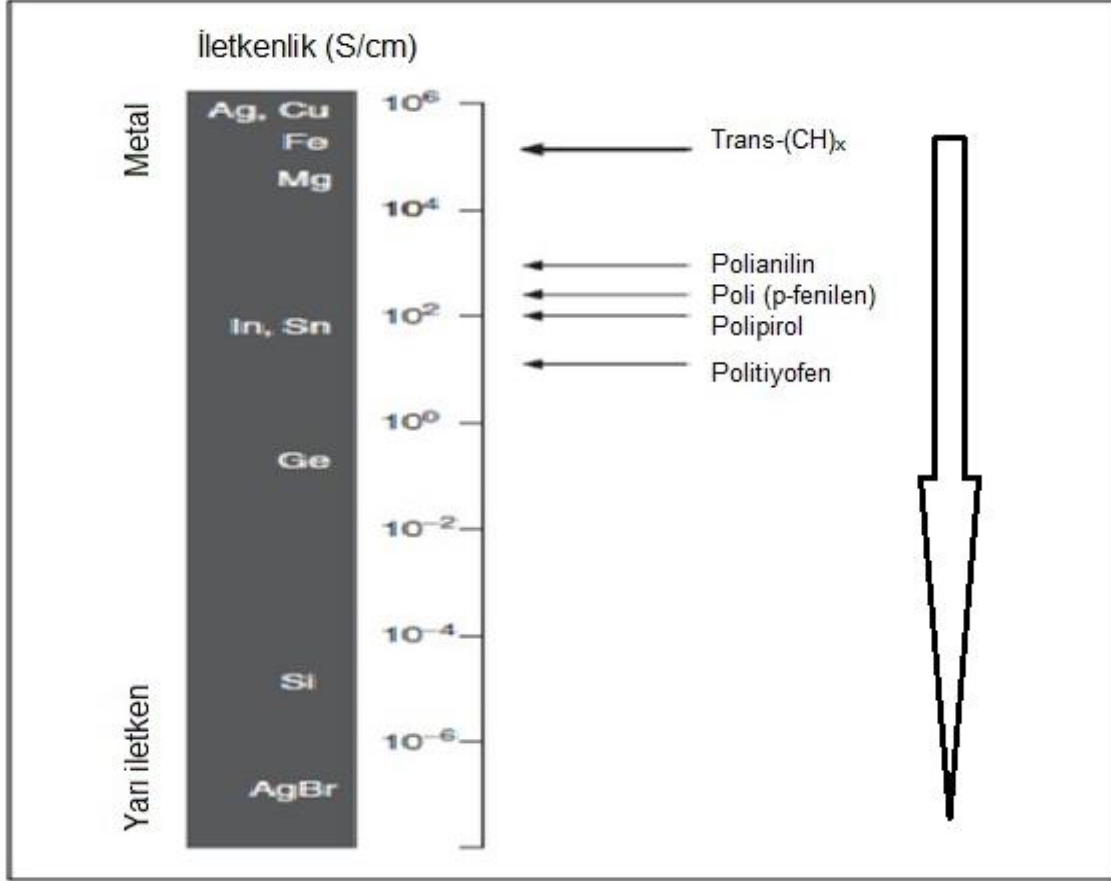
Şekil 2.1. Yaygın olarak kullanılan bazı iletken polimerlerin yapıları [6]

İletken filmlerin davranışı, elektrolit, çözücü, uygulanan potansiyel veya akım, monomer konsantrasyonu ve zaman gibi polimerizasyon şartları tarafından kontrol edilir. Filmin kalitesine ve verimine ise monomer derişimi, pH, sıcaklık, elektrot cinsi, uygulanan potansiyel ve çözücünün etkisi vardır. [7; 8]

2.1. İletken Polimerlerin İletkenliği

Malzemeler oda sıcaklığındaki iletkenliklerine göre üçe ayrılır:

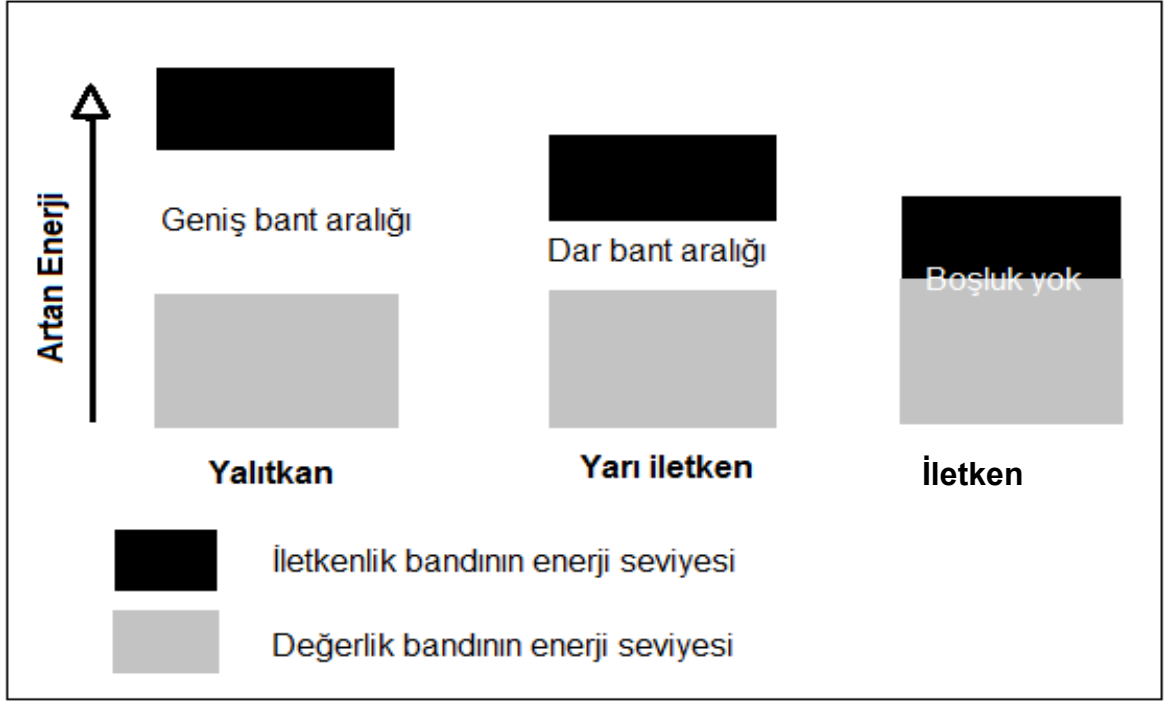
- Yalıtkan
- Yarı iletken
- İletken



Şekil 2.2. Katkılanmış iletken polimerler ve bazı metallerin iletkenlikleri [9]

İletken polimerler, konjuge π bağlarından dolayı elektriksel olarak iletkenlerdir. İletkenlik derecesi, yük taşıyıcı olarak davranan elektronların hareketi ve yoğunluğuna bağlıdır. Eğer iletken polimer yükseltgenirse, elektronların polimer zincirinden ayrılması yoluyla boşluklar (hole) meydana gelir. Komşu elektronlar, polimer boyunca yük ilerlemesini sağlayarak bu boşluklara taşınırlar ve böylece iletkenlik mekanizmasını açıklarlar. [10] İletken polimerlerin iletkenlik değerleri, elde edilmiş yöntemlerine ve katkılama derecelerine bağlı olarak metaller ile yarı iletkenler arasında geniş bir aralıkta değişir. (Şekil 2.2)

Elektronların uyarılabildiği en yüksek enerjili bant (iletkenlik bandı) ile elektronların bulunduğu en düşük enerjili değerlik bandı (valens bandı) arasındaki boşluğa band gap (bant boşluğu) denir.



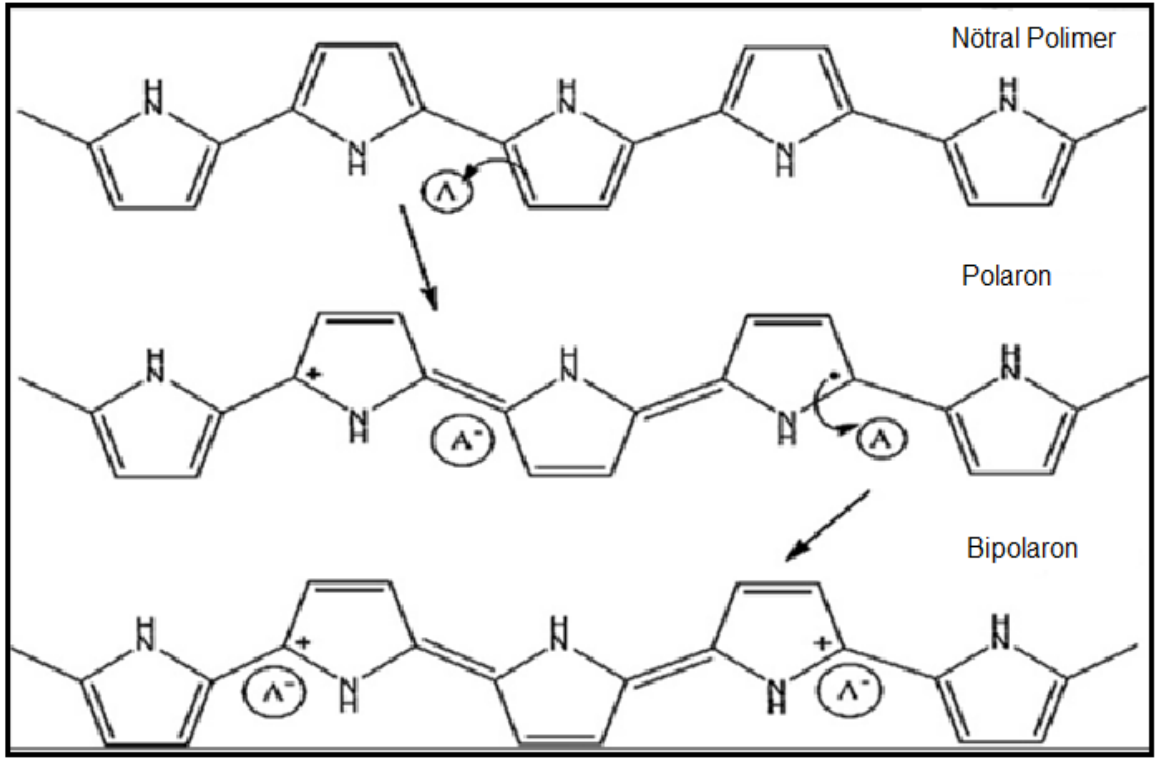
Şekil 2.3. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken arasındaki farkı açıklayan enerji diyagramı

Metalik iletkenlerde, iletkenlik bandı ile valens bandı tamamen örtüşmektedir, dolayısıyla bant boşluğu olmadığından metaller yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. [9]

Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Bu da dolu ve boş bantların birbirine bitişik olması ile sağlanabilir. Eğer bir maddede enerji bantlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır. Metallerde ise bu enerji bandı olmadığı için elektronlar kolayca hareket edebilecek ve böylece iletkenlik sağlanmış olacaktır. [7; 8]

İletken polimerlerin iletkenliği, polimerde oluşan polaron, bipolaron ve soliton kavramları ile açıklanabilir:

- **Polaron:** Polimerizasyon için polimerden bir elektronun uzaklaşıp katyon radikalinin oluşması durumudur. Negatif polaronda ise anyon radikal merkezlerin oluşması söz konusudur.
- **Bipolaron:** Bazı durumlarda polaron oluştuktan sonra yükseltgenme devam eder ve ikinci elektron uzaklaşır. Böylece iki pozitif yük meydana gelir ve bipolaron dediğimiz yapı oluşur.
- **Soliton:** Oluşan iki pozitif yükün birbirinden ayrılmasıyla da soliton meydana gelir. Solitonda depolanan yük sırasıyla lokalize olurken polimer zincirinde yapısal durulma gerçekleşir. [7; 8]



Şekil 2.4. Polipirol üzerinde polaron ve bipolaron oluşumu [11]

2.1.1. İletken Polimerlerin Elektriksel İletkenliği

Bir maddenin elektrik akımını geçirebilmesi için maddeyi oluşturan taneciklerin (atom, molekül vb.) elektronlarını kolayca birbirlerine aktarabilmesi gereklidir.

Metallerin yapısı, elektron denizi içinde dağılmış katyonlar şeklinde düşünülebilir ve böyle bir ortamda elektronlar kolayca hareket ederek, iletkenlik için gerekli yolu

oluştururlar. Bu nedenle metallerin elektriksel iletkenlikleri yüksektir. Polimerlerin yapılarında bulunan elektronların veya iyonların hareketleri ise sınırlıdır.

İletkenlik ohm kanunu ile tanımlanır:

$$V = R \times I$$

Burada I, amper olarak dirençten geçen akım; V, volt olarak direncin uçları arasındaki potansiyel; R ise ohm olarak dirençtir.

Direnç ve iletkenlik birbirinin tersi kavramlardır. Maddelerin elektriksel dirençleri arttıkça elektriksel iletkenlikleri azalır. Sıcaklığın artmasıyla metallerin iletkenliği düşerken; iletken polimerlerin iletkenliği artar. [1]

2.2. İletken Polimerlerin Katkılanması

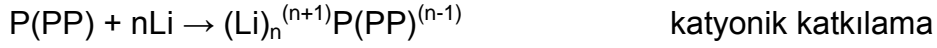
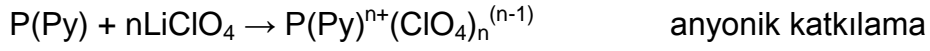
İletken polimerler, tipik organik yalıtkan polimerlerden farklı olarak, konjuge çift bağlara sahiptir, geniş π konjugasyonundan dolayı oda sıcaklığında bile düşük de olsa iletkenliğe sahiptir.

İletken polimerlerin yüksek düzeyde iletkenliği için konjugasyon tek başına yeterli değildir. İletkenlik, “dopant” denilen bazı katyonik veya anyonik katkı maddelerinin, kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenme ya da bazı durumlarda indirgenmesiyle elde edilir veya artırılır. Bu işleme, yarı iletkenlerdeki benzeri nedeniyle doping (katkılama) denir.

İletken polimerler, temel olarak valens bandından elektronun çıkarılmasıyla polimer üzerinde yük oluşmasına neden olur. Polimerler, birkaç monomer biriminden oluşur ve bu oluşan yük bu monomer birimleri üzerinde hareket halindedirler. [7; 8]

Katkılama işlemiyle polimere iletkenliği sağlayacak elektronlar verilir veya polimerden elektron alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar (hole) oluşturulur. Bu oluşan artı yüklü boşluğa, başka bir yerden atlayan bir elektron geldiği yerde bir artı yük oluşturur. Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenir. Bunun böyle devam etmesiyle yük uzun mesafelere göç edebilir ve böylece elektriksel iletkenlik kazanılır. Katkılama işlemiyle yük taşıyıcılarının (polimer içerisindeki elektronların ve boşlukların) sayısı artırılabilir.

Katkılanmamış nötral iletken polimer, kimyasal veya elektrokimyasal olarak katkılanabilir. Elektrokimyasal yolla iletken polimere pozitif potansiyel uygulandığı zaman polimerde yükseltgenme meydana gelir ve dopant anyon çözücünden iletken polimerin yapısına girer. Bu katkılamaya p-tipi doping denir. Benzer olarak negatif potansiyel uygulanınca polimerde indirgenme meydana gelir ve katyon, çözücünden polimerin içine taşınır ve böylece n-tipi doping meydana gelir.



İletken polimerler yükseltgenince polimerde pozitif yük oluşur ve çözücünden anyon toplanmasına katkıda bulunur. Benzer şekilde polimer indirgenince negatif yüklenir ve katyon toplanmasına katkıda bulunur. [7; 8]

2.3. İletken Polimerlerin Sentezi

Polimerler kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyonla hazırlanabilirler. Her iki yöntemde de polimer eldesi, önce monomerin yükseltgenmesi ile başlar ve sonra zincirleme katılma ve yükseltgenme reaksiyonları ile devam eder.

2.3.1. Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal yöntemde, uygun bir çözücünde çözülen monomer bir yükseltgenme veya indirgenme aracı olarak kullanılan bir kimyasal madde ile etkileştirilerek polimerleştirilir. İletken polimerlerin kimyasal polimerizasyonuna katılma polimerizasyonu da denir. [8]

Kimyasal sentez, büyük miktarlarda üretim için basit bir süreç olmasından dolayı avantajlıdır. Kimyasal polimerizasyon genellikle amonyum peroksidisülfat, demir(III) iyonları, permanganat anyonu, bikromat anyonu ya da hidrojen peroksit gibi güçlü kimyasal yükseltgeyiciler ile gerçekleştirilir. Bu yükseltgeyiciler, çözelti içinde monomerleri yükseltgeyerek katyon radikallerin oluşumuna yol açar. Bu katyon radikalleri, diğer monomerlerle reaksiyona girer ve oligomerler veya çözünmeyen polimerler elde edilir. Dopant türünün yapısı ve katkılama düzeyinin, molekül ağırlığı dağılımı, çapraz bağlama, ve iletkenlik gibi, polimerin nihai özellikleri üzerinde etkisi olduğu bilinmektedir. [9]

2.3.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Bu metotta, monomer uygun bir çözücü veya destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda, elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilebilmektedir. Polimerleşme hücresi genellikle, çalışma, karşı ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir. Hücre içine konulan sulu veya susuz ortamdaki monomer çözeltinin, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile uygun bir voltamogramı alınarak, yükseltgenme veya indirgenme potansiyeli belirlendikten sonra, sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücünün ve destek elektrolitin elektrokimyasal tepkime vermemesidir. Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal katyonları üzerinden polimerizasyon gerçekleşmekte ve iletken polimer oluşturmaktadır.

İletken polimerler, elektropolimerizasyonla monomer çözeltisinden kolaylıkla hazırlanabilir. Genellikle elektropolimerizasyon;

- Elektrokimyasal yükseltgenme ile monomerden katyon radikalinin oluşumu ile başlar,

- Polimerizasyon sırasında oluşan bu katyon radikalini, yayılma adımı izler.

Bu adım birkaç yolla olabilir:

a) Radikal-radikal birleşmesi

b) Radikal-radikal ara türlerden iki proton uzaklaşması, dimer oluşumu

c) Dimerin elektrokimyasal yükseltgenmesi, yani oligomer radikal oluşumu

d) a ve b adımlarının tekrarı ile oligomerlerin birleşmesi veya monomer radikali ile oligomerin birleşmesi

- Elektrot çevresindeki reaktif radikal türlerin bitmesi yoluyla sonlanma gerçekleşir. [2; 7; 8]

İletken polimerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu genel olarak 3 yolla yapılabilir:

➤ Sabit akımda (galvanostatik)

- Sabit potansiyalde (potansiyostatik)
- Potansiyel taramalı [6]

Elektrokimyasal polimerizasyonda, elektron transferi genellikle hızlıdır; bu da elektropolimerizasyonun önemli bir avantajıdır. Bundan dolayı kimyasal polimerizasyondan daha fazla tercih edilir.

Elektrokimyasal polimerizasyonun diğer avantajları ise reaksiyonların oda sıcaklığında gerçekleşmesi, homojen film üretilebilmesi, polimerizasyon sırasında istenilen ürünle katkılanabilmesi, polimer filmin doğrudan elektrot yüzeyinde elde edilmesi, film kalınlığının potansiyel veya akımla kontrol edilebilmesi ve daha saf olarak elde edilebilmesidir. [2; 7; 8]

2.4. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerlerin farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri, elektriksel iletkenliğinin değişebilirliği ve kontrol edilebilirliği ve iyon dopinginin hızlı olması, piller, yakıt hücreleri, korozyondan koruma, elektrokataliz, sensörler gibi elektrokimyasal uygulamalar sunar. [7; 8]

İletken polimerler, tersinir redoks kimyasından dolayı katı faz iyonik uygulamalarda da yaygın olarak kullanılmıştır. [12]

Katkılanmış iletken polimerler genel olarak iki ana kategoriye ayrılabilir. İlk kategori polimerlerin spesifik fiziksel özelliklerinin kullanılması ve katkılama sürecinin sonucu olan bütün uygulamaları içerir. Bu kategori, katkılanmış iletken polimerlerin uygulamalarını kapsar. İkinci kategori ise, iletken polimerlerin fiziksel özelliklerinin değişimini içerir ve katkılama sürecine eşlik eder. Bu kategori, iletken polimerlerin korozyon inhibisyonu, kimyasal ve elektrokimyasal sensörleri içerir.

Plastiklerin mekanik özellikleri ile yüksek elektriksel iletkenliğin kombinasyonu katkılanmış iletken polimerin uygulamalarından biridir.

Endüstriyel olarak üretilen sentetik polimerler, son derece düşük iletkenliğe sahiptirler. Bu polimerlerin, kaplanması veya iletken maddelerle karıştırılması gereklidir. İletken polimerlerle sentetik fiberlerin kaplanması, yıllarca önemli bir teknolojik problem teşkil etmiştir. Öncelikle fiber yüzeye metal katalizi kullanılarak metal kaplanması denenmiştir. Metal kaplanmasına rağmen yüzey iletkenliği

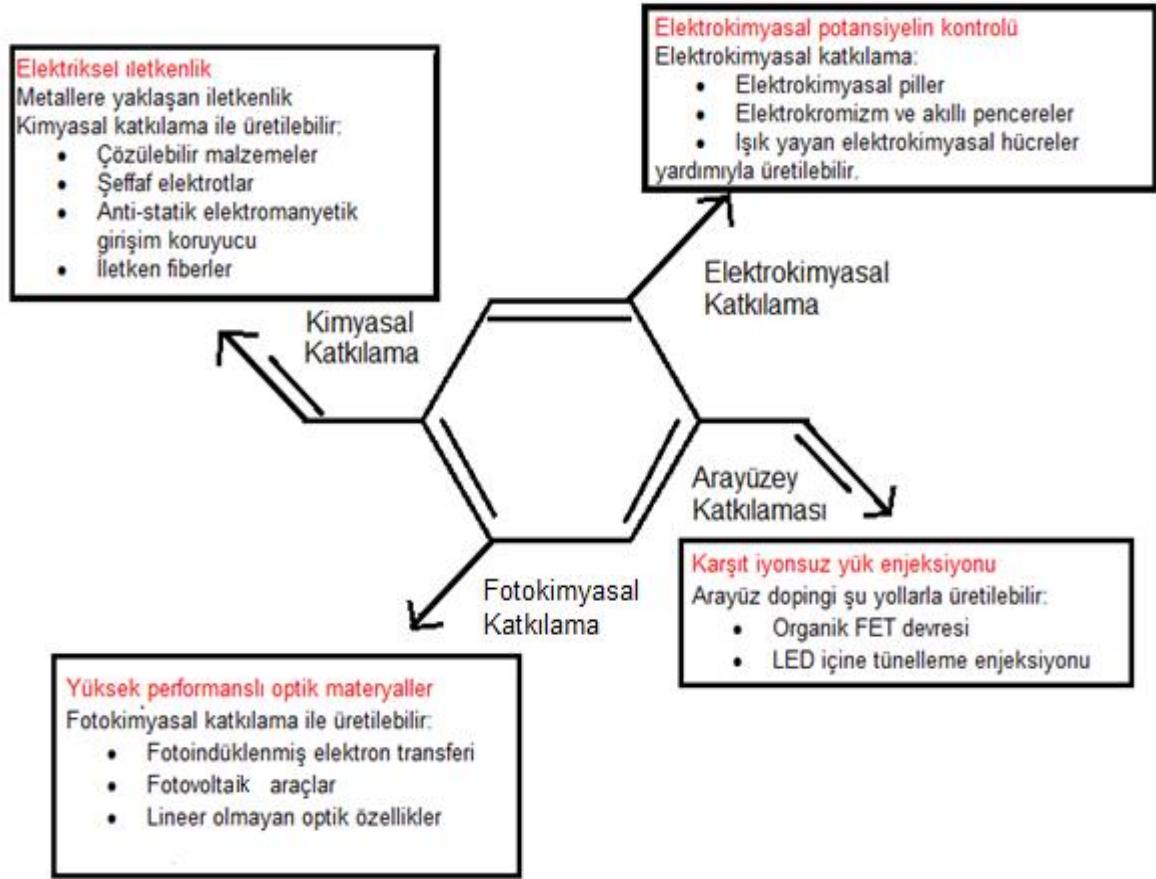
metallerden daha azdır. Bu amaçla bakır sülfid gibi diğer iletkenler denenmiştir. Bu durumda da kaplanmış yüzeyin iletkenliğinin düşük olmasına rağmen yük dağıtma amacıyla hala kullanılmaktadır. Katkılanmış iletken polimerler ise bu sistemler için ilginç alternatifler sunar. Katkılanmış polipirol veya polianilin kaplı yüzeyin iletkenliği 0.2 S.cm^{-1} 'dir.

İletken polimerlerin bir diğer kullanım alanı gaz-sıvı ayırmada kullanılan membranların katkılama sürecidir. Burada öncelikle geniş yüzey alanlarına sahip tabakalar üretilir. Sonra yapısı ve morfolojisi değiştirilerek geçirgenliği ve seçiciliği kontrol edilir.

Katkılanmamış iletken polimerler plastik fotovoltaik hücrelerin yapımında kullanılır. Fotovoltaik hücreler ışık enerjisini elektriğe dönüştüren araçlardır. [3]

Temel araştırma ve değerlendirme ile ilgili dünyada, akademik, toplum ve endüstriyel laboratuvarların sayısının artması, iletken polimerlerin uygulamalarını da bu alanda doğada disiplinler arası olduğunu göstermektedir. Bu iletken organik moleküller, güneş pilleri, hafif pil, elektrokromik cihazlar, sensörler ve moleküler elektronik cihazlarda onların birçok öngörülen uygulamalarından dolayı çok dikkat çekmiştir. Poliasetilen, politiyofen, poliindol, polipirol, polianilin vb. gibi birçok iletken polimerler, şarj edilebilir piller için elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bilim adamları polipirol (PPy) filmlerini, beyin içine bir ilaç (nörotransmitter) salım sistemi olarak kullanarak kullanmışlardır. Elektronik ve fotonik (doğrusal olmayan optik) alanında iletken polimerler için potansiyeli çok büyüktür ve diyotlar, kapasitörler, alan etkili transistörler (FET) ve baskılı devre kartları imal etmek için kullanılmıştır. Polianilin (PANI) 4 MB baryum ferrit disket anti-statik kaplama için Hitachi-Maxell tarafından kullanılmıştır.

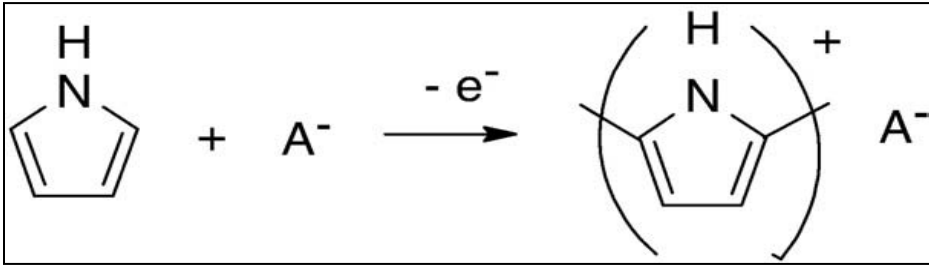
Analitik kimya özellikle düşük analit konsantrasyonlarda ve müdahale maddelerin varlığında seçicilik sorunu, büyük önem taşımaktadır. Son derece seçici ve kolay olan sensörlerin gelişimi analizdeki sorunların çözümüne kapı açar. İletken polimer, çeşitli sensörlerin gelişimi için yeterli bir kapsama sahiptir. İlaç üretimi, gıda üretimi, atık su arıtma ve enerji üretimi gibi alanlarda biyokimyasal ve morfolojik süreçlerin endüstriyel uygulamalar artmaktadır. Bu da biosensörlerin gelişmesine yol açar. [6]



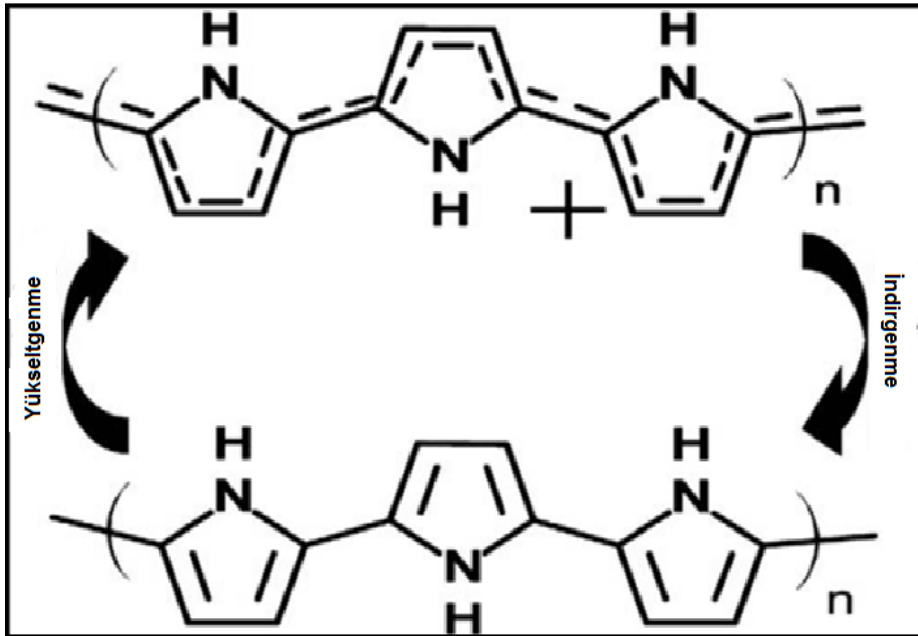
Şekil 2.5. Katkılama mekanizmasına bağlı olarak iletken polimerlerin bazı uygulama alanları [13]

3. POLİPİROL

Uzun yıllardan beri pirol siyahı olarak bilinen ve değişik yükseltgen maddelerle kolayca kimyasal olarak polimerleştirilerek elde edilebilen polipirol 1968'de elektrokimyasal olarak ilk defa elde edildi. Polipirolün elektropolimerizasyonu ile ilgili ilk yayın Diaz ve çalışma grubu tarafından 1979'da yapılmıştır. O tarihten bu yana polipirol ve türevleri ile ilgili araştırma faaliyetleri sürekli olarak artmaya devam etmiş, polipirol üzerinde en fazla çalışılan iletken polimer olmuştur. [5]



Şekil 3.1. Polipirol monomerinin oksidasyonu



Şekil 3.2. Polipirolün yükseltgenme (katkılanma) indirgenme döngüsü [10]

3.1. Polipirol Sentezi

Polipirol, pirol monomerinin yükseltgenmesi ile elde edilir. Sulu ve organik çözücülerde hem kimyasal hem de elektrokimyasal polimerizasyonla kolaylıkla hazırlanabilir. Elektrokimyasal polimerizasyon basit ve hızlıdır. Elektrokimyasal olarak elde edilen polipirol yüksek iletkenliğe sahiptir ve film kalınlığı kolayca kontrol edilebilir. [14]

3.1.1. Polipirolün Kimyasal Sentezi

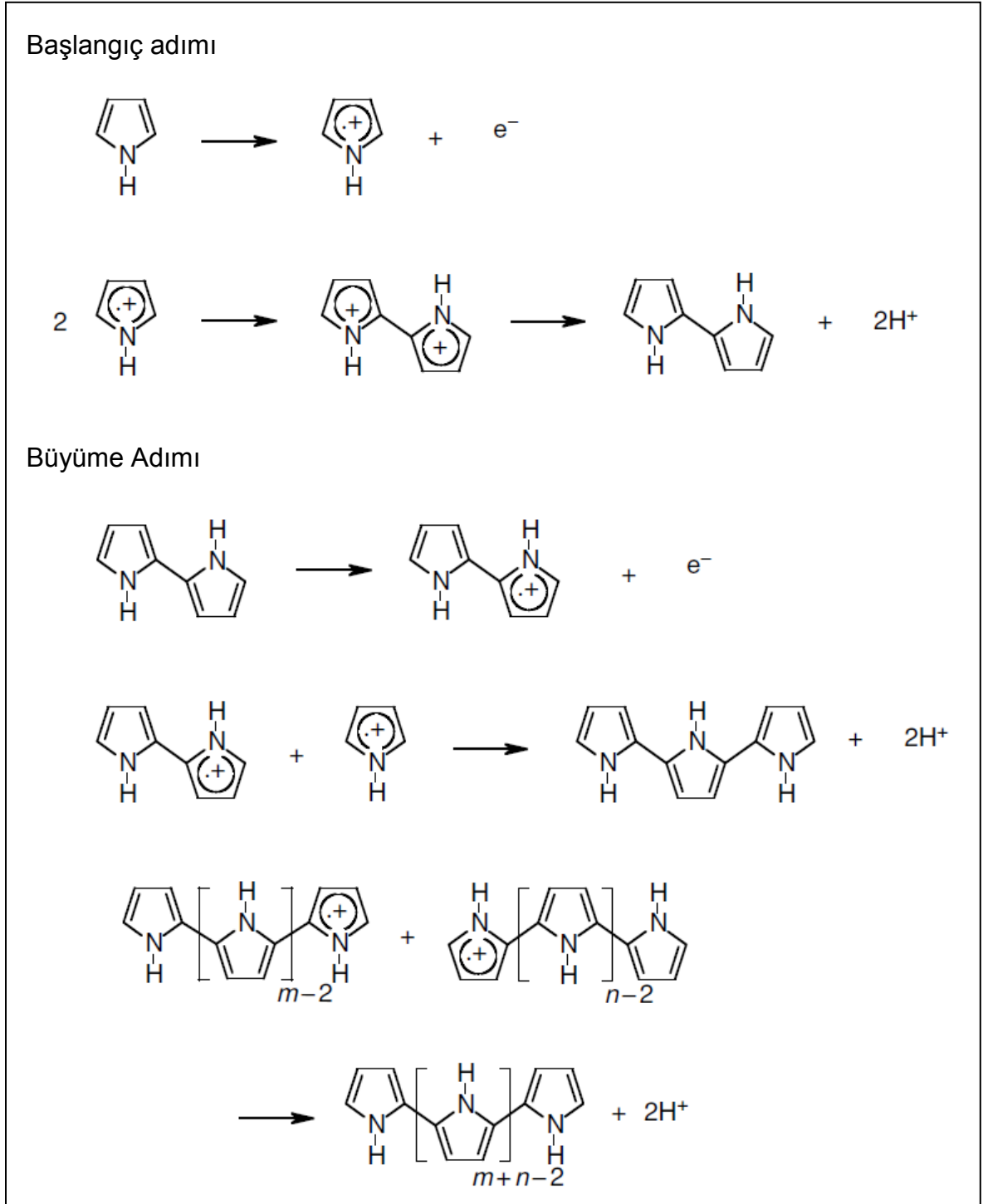
Kimyasal yükseltgeme metodunda, kurşun dioksit, kinonlar, demir (III) klorür veya persülfatlar gibi bir oksitleme maddesi, pirol üzerine eklenir ve dopant, katkılanmış polipirol tozun çökmesi ile sonuçlanan, uygun bir çözücü içinde çözülür. Genel olarak, kimyasal olarak hazırlanan polipirolün elektriksel iletkenlikleri elektrokimyasal yolla hazırlanan polipirol filmlerin iletkenliklerinden biraz daha düşüktür. Bununla birlikte, kimyasal yükseltgeme metodunda, polipirolün, ticari üretim için uygun olan ve elektrokimyasal yükseltgeme yöntemine göre molekül ağırlığı ve ortaya çıkan polimerin yapısal özelliğini kontrol etmek için uygulanabilirliği çok daha iyidir ve işlenebilir polipirol üretebilir. Sentezlenmiş polipirolün, karalılığı, iletkenliği ve morfolojisi reaksiyon şartlarına bağlıdır. Bu şartlar içinde yükseltgeyici, dopant konsantrasyonu ve türü, polimerizasyon sıcaklığı, süresi, stokiyometrisi ve çözücüsü sayılabilir. $Fe_3(SO)_4$, sodyum dodesilbensensülfonat, sodyum alkilnaftilensülfat, sodyum alkilsülfonat, p-nitrofenol gibi yükseltgeyiciler ve katkı maddeleri polipirolün sulu ortamda sentezi için kullanılmaktadır. [15]

Kimyasal olarak Fe^{3+} gibi bir yükseltgen kullanılırsa toz halinde polipirol elde edilir. Herhangi bir çözücüde çözünmeyen, toz halindeki polipirolün işlenmesi söz konusu değildir, presleme gibi yöntemlerle ancak belli şekillere sokulabilir.

3.1.2. Polipirolün Elektrokimyasal Sentezi

Elektrokimyasal olarak polipirol sentezi, pirol monomerinin yükseltgenerek radikal katyon oluşturmasıyla başlar. Elde edilen iki katyon radikalinin birleşmesi ile bipirol oluşur. Bunu büyüme adımı takip eder. Bu adımda tekrar yükseltgenme ve birleşme ile oligomerler oluşur ve son olarak polipirol meydana gelir.

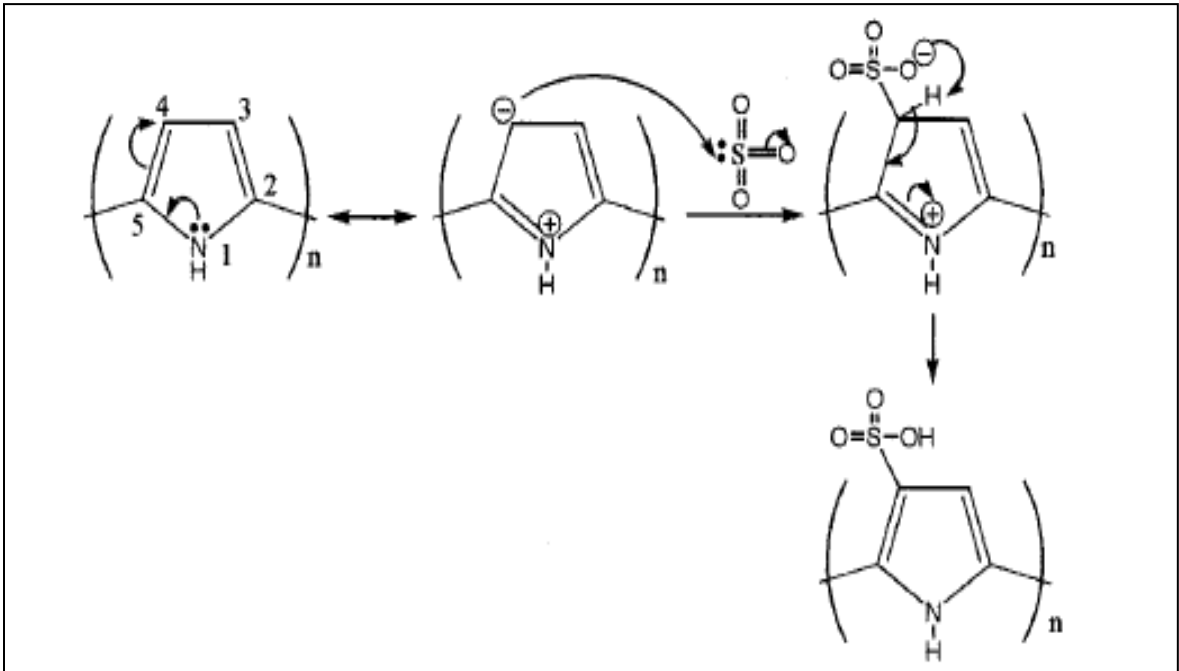
Son yıllarda ise elektriksel olarak iletken polimerlerden olan polipirol, önemli ölçüde ilgi çekmiştir. Bunların yeni elektronik, elektrokimyasal ve optik özelliklerine dayalı umut verici pratik uygulamalar önerilmiştir.



Şekil 3.3. İki katyon radikalın birleşmesiyle pirolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması [15]

3.2. Sülfolanmış Polipirol

Self-doped olarak hazırlanan sülfolanmış polipirolün bir çok ayrıcalığı vardır. Özellikle katyon veya anyon alım ve salımında etkindir. HSO_3F /asetonitril ortamında başarılı olarak sülfogrupları (SO_3^-) yapıya girer. Çeşitli HSO_3F konsantrasyonu ile polimerin sülfolama derecesi kontrol edilebilir. Element analizi sonucundan, sülfolama oranı hesaplandığında SO_3^- grubunun yapıya kovalent bağlı olduğunu açıkça göstermektedir. HSO_3F konsantrasyonu arttıkça sülfolama oranı artar fakat kuru iletkenlik değeri azalır. [14]



Şekil 3.4. Sülfolanmış polipirolün elektrokimyasal sentezi

Sülfolanma derecesindeki artış katyon alım kapasitesini de artırır. Elektroda pozitif potansiyel uygulanınca katyon alımı artar. Potansiyel negatif değer alınca toplanan katyonlar uzaklaşır. Bu iletken polipirol filmlerin elektrostatik özelliklerinden dolayı katyon veya anyon alım ve salım mekanizması oldukça hızlıdır. Polipirol ile aşırı yükseltgenmiş polipirolün, katyon alım duyarlılığı oldukça farklıdır. Aşırı yükseltgenmiş polipirol filmler katyonlara karşı seçiciliği artırır. Fakat oksijen içeren gruplar ve dopant enjeksiyonundan dolayı aşırı yükseltgenme sırasında polipirol elektroaktivitesini kaybeder. [16]

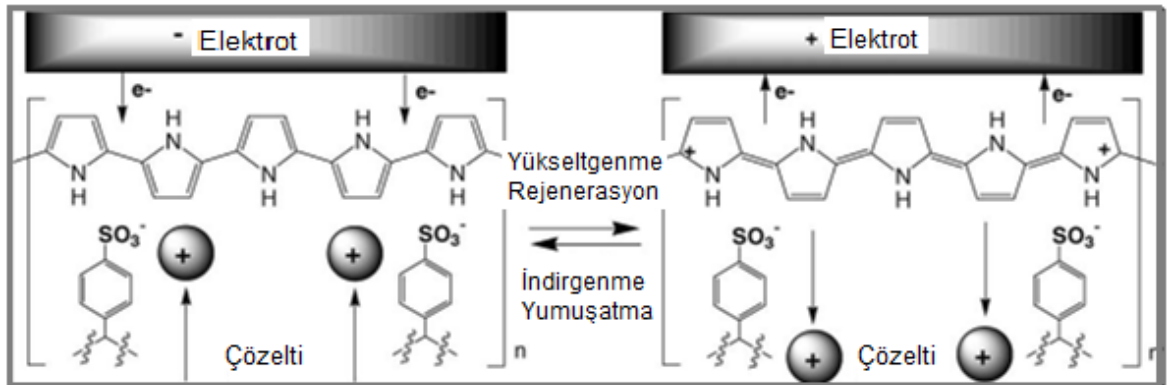
Bu katyon alım salım mekanizmasını pH'ta oldukça etkiler. pH'ın artması alım kapasitesini de artırır. Pozitif potansiyel uygulanması da katyon alım kapasitesini önemli ölçüde artırır. Film kalınlığı yüzey alanını arttırdığı için katyon alım kapasitesini arttıran bir diğer unsurdur. Negatif yüklenmiş ve kovalent bağlı karboksilat ve sülfonat grupları, katyonik türlerin hızlı toplanmasından sorumludur. Sülfolanmamış aşırı yükseltgenmiş polipirol filmde katyon toplanmaz. [17]

3.3. Polipirolün Kullanım Alanları

Polipirol yüksek elektriksel iletkenlik ve iyi bir çevresel kararlılığa sahip olmasından dolayı iletken polimerler arasında dikkat çekmektedir. Çoğu potansiyel uygulamalar için anahtar rol oynar. Bunların başında pil, elektronik araçlar, elektrokromik araçlar, süperkapasitörler ve tekrar şarj edilebilen bataryalar için elektrotlar, kapasitörler için katı elektrotlar, elektromanyetik koruyucu malzemeler, sensörler ve askeri savunma sistemleri için radar absorplama kaplamaları, korozyon koruma malzemeleri, membranlar, fonksiyonel elektrotlar, optik değiştirebilir araçlar yer alır. [15]

Bu başarılı kullanım alanları polipirolün, temel olarak elektronik özellikleri, çevresel kararlılığı ve hızlı redoks değişimidir. [12]

Ayrıca polipirolün iyon değiştirme yeteneğinden dolayı içme suyunu yumuşatmak için elektrokimyasal olarak iyon değişim yöntemleri geliştirilip kullanılmıştır. Bu mekanizma şu şekildedir: [18]



Şekil 3.5. İletken polimer olan polipirol/PSS ile suyun yumuşatılması ve rejenerasyon için elektrokimyasal olarak değiştirilebilen katyon değişim süreci

3.4. Elektrokimyasal Kapasitörler

Günümüzün en büyük sorunlarından birisi giderek artan enerji ihtiyacıdır. Taşınabilir medya aygıtları, elektrikli hibrit araçları, kamera flaş ampülleri ve UPS (kesintisiz güç kaynağı) sistemleri gibi kullanım alanlarında, yüksek enerjili kısa zaman dilimlerinde elektrik enerji pulslarının gerekli olması süperkapasitörlerin daha fazla kullanılmasına neden oldu. [19]

Bir iletken ve bir dielektrik tabakadan oluşan elektrolitik kapasitörlerden farklı olarak, elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme süreçlere dayanan, oldukça çeşitli yeni tip elektrokimyasal kapasitörler son zamanlarda geliştirilmiştir. Elektrokimyasal kapasitörler, arayüzelerde elektrokimyasal şarj-deşarj işlemlerinin meydana geldiği elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. [20] Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörler (EDLCs), redoks veya pseudo-kapasitörler olarak da adlandırılabilen süperkapasitörler, genellikle geleneksel kapasitörler ve piller arasındaki güç ve enerji yoğunlukları performansı ile hızlı şarj edilebilen enerji depolama aygıtlarıdır. Alternatif veya tamamlayıcı olarak çeşitli uygulamaları mevcuttur. Bir EDLC, ince çift tabaka (elektrostatik kuvvet vasıtasıyla gözenekli elektrot ile elektrolit arasındaki arayüz) üzerinde zıt yüklerin birikmesi ile enerji depolayan araçlardır. [21]

Bir çift tabakalı kondansatör açıklamasını içeren ilk patent 1957 yılında yayınlanmıştır. Bir çift tabakalı kapasitör (DLC), iki gözenekli polarize elektrot içermektedir. DLC enerji tüketim sürecinde aralarında yeterince büyük bir potansiyel farkı ile iki elektrot üzerindeki yükün bölünmesi ile gerçekleştirilmektedir. [20]

Süperkapasitörler, yüksek güç ve enerji yoğunluğu, uzun ömrü ile eşsiz performansından dolayı gün geçtikçe daha popüler olmaya başlamıştır. Büyük bir uygulama potansiyeli oluşturan hızlı depolama ve enerji dönüşümü için son derece uygundur. Kapasitörlerin, depolanan enerji geriliminin karesi ile orantılı olduğunu dikkate alarak, organik elektrolit süperkapasitörlerin sulu elektrolit kapasitörlerden daha yüksek hücre voltajı nedeniyle daha iyi bir seçim olacağı söylenebilir. [22]

Alternatif veya tamamlayıcı olarak çeşitli uygulamaları mevcuttur. Bir EDLC, ince çift tabaka üzerinde zıt yüklerin birikmesi ile enerji depolayan araçlardır. [21]

Pratik bir iletken polimer esaslı süperkapasitör, elektrolit çözeltisine daldırılmış iki elektrottan meydana gelir. Bir süper kapasitör şu özelliklere sahip olmalıdır:

- Faradayik reaksiyonları tersinir olmalıdır
- Kapasitansı büyük olmalıdır
- Yeterli sayıda şarj deşarj yapabilmelidir. [11]

$$C_m = C / m = (I_a + |I_c|) / 2m (dV / dt)$$

- C : Kapasitans (F)
- I_a ve I_c : Sırasıyla pozitif ve negatif tarama esnasında alınan anodik ve katodik voltametrik eğrilerdeki maksimum akımları (A)
- M : Pt elektrot yüzeyine biriktirilmiş iletken polimer filminin kütlesini (g)
- dV/dt : Tarama hızını ($V.s^{-1}$) ifade etmektedir [23].

Pt elektrot yüzeyine biriktirilmiş polipirol iletken polimer filminin kütlesi (m) ise aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir:

$$m = (Q_{dep} \times M) / (F \times n)$$

- Q_{dep} : Filmin biriktirilmesi esnasında harcanan yük miktarı (C)
- M : Pirolün molekül kütlesi (67.09 g mol^{-1})
- F : Faraday sabiti ($96\,485 \text{ C}$)
- n : Aktarılan elektron sayısını ifade etmektedir. Katkılanmış PPy için aktarılan elektron sayısı monomer birimi başına 2.25 olarak alınmıştır [24, 25]

4. DENEYSEL TEKNİK VE YÖNTEMLER

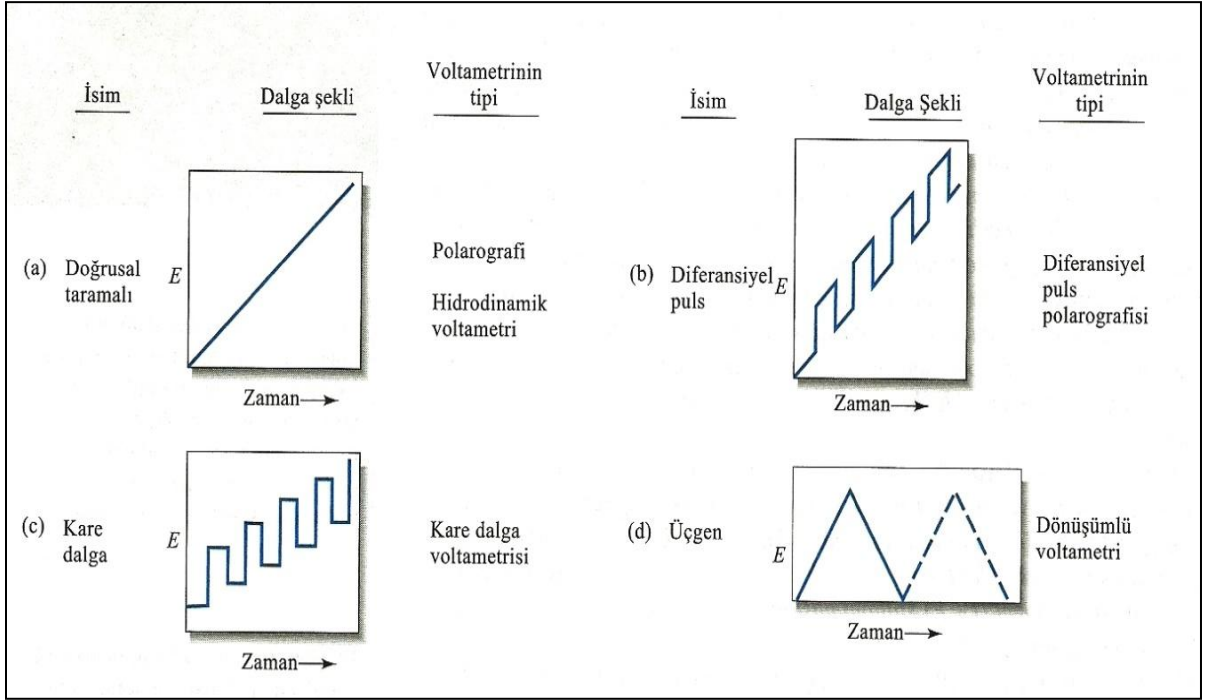
4.1. Elektrokimya

Maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişiklikleri ve kimyasal enerjisinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimyasal tepkimeler, yükseltgenme indirgenme tepkimeleridir. Elektrokimyasal tepkimeler, elektrokimyasal hücre adını alan bir düzende yürütülür. Elektrokimyasal hücre, incelenen maddeyi içeren bir çözelti veya erimiş tuz, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Hücrede bulunan iyon yada molekül halindeki madde katot adı verilen elektrottan elektron alarak indirgenir. Bu indirgenme ile elele bölünmüş hücrenin karşıt kompartımanında yürüyen bir de yükseltgenme tepkimesi vardır. Anot adı verilen ikinci elektrotta ortaya çıkan yükseltgenme tepkimesi sırasında iyon veya molekül halindeki madde ya da elektrot malzemesinin kendisi elektron salıverir. Böylece elektrotlarda tepkimeye giren her bir tür, dış devrede belli sayıda elektronun iletilmesine neden olur. Elektrik akımı elektrik yükünün akışıyla oluşur. Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır. Metallerde bulunan değerlik elektronları, bir örgü düzeni içinde bulunan ve belli bir frekans ile titreşen metal iyonları arasında serbestçe hareket ederek yükü taşırlar. Çözeltide ya da erimiş tuz içinde ise elektrik yükünün taşınması bu ortamda bulunan iyonlar tarafından gerçekleştirilir. [26]

4.2. Voltametri

Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge geriliminden farklı bir gerilim uygulanırsa, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır ve bu sırada bir elektrot tepkimesi olur. Voltametri yönteminde elektrotlar arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı elektrotlar arasındaki akım ölçülür. Uygulanan gerilimin ölçülen akım değerine çizilen grafiğe voltamogram denir.

Voltametride, bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Voltametride en çok kullanılan uyarma sinyalleri;



Şekil 4.1. Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri [27]

(a) Klasik voltametik uyarma sinyalidir. Hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak attığı doğrusal bir taramadır.

(b ve c) Puls tipi uyarma sinyalidir. Akımlar bu pulsların ömrü süresince çeşitli zamanlarda ölçülür.

(d) Potansiyel üçgen şeklindeki dalga ile iki değer arasında devreder. Önce bir maksimuma kadar doğrusal olarak artar ve sonra aynı veya farklı eğimle orijinal değerine doğrusal olarak azalır. Bu işlem akımın zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir ve defalarca tekrarlanabilir.

Çalışma hücreleri, analit ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelektrot veya çalışma elektrodudur. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir referans elektrottur. Üçüncü ve son elektrot ise elektriğin, sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek mikroelektroda aktarılmasını sağlayan genellikle spiral şeklinde bir Pt tel olan karşıt elektrottur. [27]

Voltametrde herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek gerilim aralığının sınırları, kullanılan çalışma elektrodunun ve kullanılan çözücü ve elektrolitin türlerine bağlıdır.

Çalışma elektrodu Pt iken sulu ortamda +0.65 V'tan daha pozitif gerilimlere gidilemez. Çünkü daha pozitif gerilimlerde su yükseltgenerek O₂ açığa çıkar ve devreden çok şiddetli akım geçer. Negatif gerilim sınırı ise çözücünün ya da destek elektrolit katyonunun indirgenme akımı belirler. Pt elektrotta -0.45 V'ta, bazik ortamda -2.3 V'ta su indirgenerek H₂ gazı oluşturmasıyla şiddetli bir akım oluşur.

Bazı organik çözücüler suya göre daha güç indirgenir veya yükseltgenir. Bazı çözücüler de ise hem indirgenme sınırı hem de yükseltgenme sınırı suya göre daha yüksek gerilim değerlerinde çıkar. Böylece susuz çözücülerin kullanılması ile ve uygun bir elektrot malzemesi ve destek elektrolit seçilerek çalışılabilen voltametrik gerilim sınırları hem anodik hemde katodik yönde daha büyük gerilim değerlerine kaydırılabilir.

Çalışma elektroduna uygulanan gerilim negatif yönde arttırılırsa bu elektrotlardaki indirgenme tepkimesi hızlandırılır, çalışma elektrodu katot olarak davranır ve katodik akım, i_k , oluşur. Çalışma elektrodu belli bir pozitif değere geldiğinde elektrot bu kez anot olarak davranır ve anodik akım, i_a , oluşur. Çalışma elektrodunun hangi gerilim değerlerinde anot hangi gerilim değerlerinde katot olarak davranacağını, elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrodun türleri belirler.

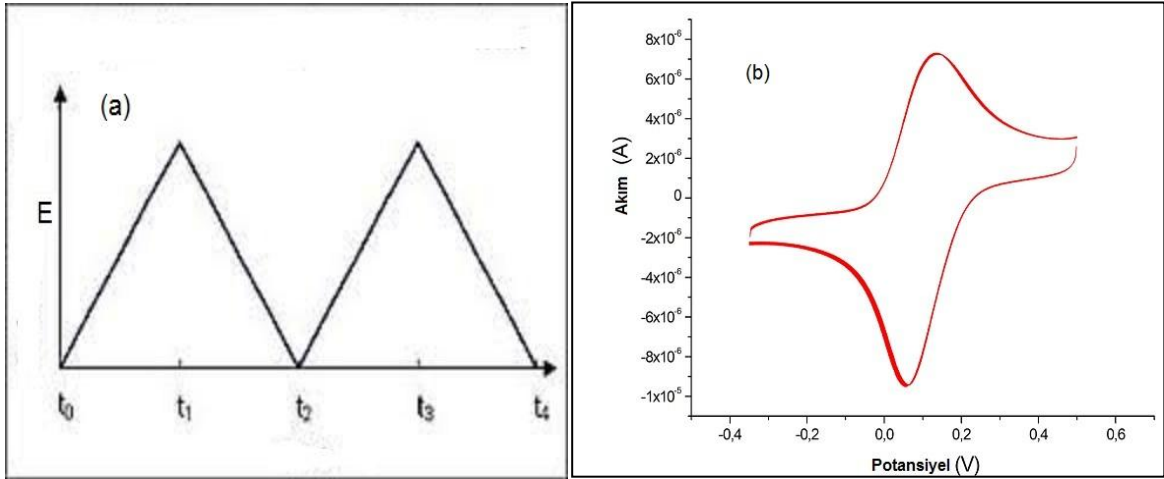
Çözeltiye voltametrik gerilim aralığında elektroaktif olmayan iyonlar fazla miktarda eklendiğinde bu iyonlar elektrik yükünün taşınımına daha çok katkıda bulunur. Bu durumda elektroaktif maddenin veya bu maddeden oluşan iyonik bir türün göç akımına katkısı önemsizleşir ve bu nedenle sadece difüzyon akımı, i_d , değerinden oluşan akım değeri azalır. Destek elektrolit adı verilen bu iyonların bir başka görevi de çözeltinin elektriksel direncini azaltmaktır. Destek elektrolitin varlığında ve çözeltinin karıştırılmadığı durumlarda elektroaktif türün elektroda aktarımı sadece difüzyon yolu ile olur. [26]

Bir elektrot tepkimesinin hızı,

- çözültiden elektrot yüzeyine doğru olan kütle aktarımı olayının hızına,
- elektrotta tepkimeye girecek olan maddenin bir kimyasal tepkime ile oluştuğu durumlarda bu çözelti tepkimesinin hızına,
- elektrot tepkimesinin adsorplanan türler üzerinden yürüdüğü durumlarda, tepkimenin tepkenin yüzeye tutunma ve yüzeyden koparak çözültiye geçme hızına,
- ve elektrot yüzeyinde madde ile elektrot arasındaki elektron ya da yük aktarım hızına bağlıdır.

4.2.1. Dönüşümlü Voltametri

Elektroaktif bir maddeyi içeren durgun bir çözültide bir mikroelevtroda zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim programı uygulandığında, akım – gerilim eğrisinde bir akım piki çıkar. Bu uygulama gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde terse çevrilir. Bu ileri ve geri yönde gerilim taraması yöntemine dönüşümlü voltametri denir. İleri ve geri yönde tarama birkaç defa uygulanabilir.



Şekil 4.2. (a) Dönüşümlü voltametricde elektroda uygulanan gerilim programı, (b) Akım-gerilim eğrisi

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle,

- bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiği,
- elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığı,
- elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile elele gidip gitmediği,
- indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı,
- elektrot tepkimesinde yer alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını

kolayca anlamak mümkündür. [26; 27]

4.2.2. Kronopotansiyometri

Çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasına sabit bir akımın uygulandığı bir elektrokimyasal hücrede karşıt elektroda göre gerilimin zamanla değişiminin ölçüldüğü yöntemdir.

Hücrede bir tek elektroaktif madde bulunduğu durumda elektrotlar arasına sabit bir akımın uygulanması ile elektrot yüzeyine yakın bölgede bulunan madde elektrot tepkimesine girer. Bu bölgedeki madde kaybını önlemek için çözüldüden elektrot yüzeyine doğru difüzyonla madde aktarımı başlar. Kütle aktarım hızının, elektrot tepkimesi hızından daha yavaş olduğu durumda, belli bir süre sonra maddenin yüzeyine yeterince hızlı bir biçimde aktarılamaması nedeniyle, elektrot yüzeyinin derişimi sıfıra düşer. Akımın uygulanmaya başlamasından yüzey derişiminin sıfır olduğu zamana kadar elektrot gerilimi, elektrot ile tepkimeye giren maddenin formal gerilimi civarında değerler alır. Elektrot yüzeyinde madde derişimi sıfıra ulaşınca, difüzyonla gelebilen madde miktarı, uygulanan akımın tümünün harcanmasına yetmez. Bu kez sistem uygulanan akımın harcayabileceği yeni bir elektrot tepkimesi arar. Bu tepkime, ortamda bulunabilecek başka bir elektroaktif maddenin elektrot tepkimesi ya da ortamdaki çözücü veya destek elektrolitin elektrotla girebileceği bir tepkime olabilir. [26]

4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kimya, malzeme bilimi, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği, gözenekliliği veya partikül büyüklüğü hakkında bilgi sağlamak büyük önem taşır. Bu amaçla kullanılan cihazlardan biri de taramalı elektron mikroskobudur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), malzemelerin yüzeylerinin mikro ya da nano ölçekli görüntüsünü elde etmek için kullanılan bir araçtır. [28]

Bu yöntemde, vakum ortamında bir elektron tabancasından oluşturulan elektron demeti örnek yüzeyine odaklanır. Örnek yüzeyinin görüntüsü, yüzeyden geri saçılan elektronların şiddeti şeklinde ölçülür. Sabit ve yüksek enerjili elektron demeti ile örnek yüzeyinin tümü taranabilir. Bu yöntemde kullanılan elektron demetinin çapı 2 nm kadardır. Gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki elektronlarla yapmış olduğu çarpışmalar sonucu ortaya çıkan ikincil elektronların, bir fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp örneğin tarama sinyali ile ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir.

Elektriği ileten numunelerin çalışması daha kolaydır. Çünkü engellenmemiş ve yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir.

SEM görüntüleri, numune üzerine ışınlanmış konumun bir fonksiyonu olarak, bu yayılan ikincil elektronların yoğunluğunun analizi ile oluşturulmaktadır. Yayılan ikincil elektronlar, örnekte bulunan elemanların karakteristik X-ışını emisyonuna neden olur. Bu karakteristik X-ışınlarının spektroskopik ölçümleri, örnek içindeki çok küçük lokal yapılardan element bileşiminin analizini sağlar. Bu analizin hassaslığı, X-ışının belirlenmesinin yüksek çözünürlüğüne bağlıdır. [28]

Yüzey görüntüsünün elde edilmesine ek olarak, SEM in , X-ışınları spektrometresi ile birleştirilerek kullanılması ile örnek maddesinin element bileşimi de belirlenebilir. Bu amaçla SEM, genellikle enerji ayırmalı bir spektrometre ile birlikte kullanılır. [27]

4.4. Enerji Ayırmalı X-ışını Spektroskopisi (EDS)

Enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisi (EDS) malzeme içindeki elementlerin tanımlanması için kullanılan standart bir tekniktir. EDS sistemleri taramalı elektron mikroskobu üzerine monte edilir ve karakteristik x-ışını oluşturmak için birincil ışın kullanılır. Örnek bileşimi karakteristik x-ışını enerjisinin analizi tarafından elde edilir. EDS'nin alansal (yatay ve düşey) çözünürlüğü malzemeye ve SEM'in birincil ışınının enerjisine bağlıdır.

Özellikle boyutları küçülen yarı iletken cihaz üretimi, küçük yapılar, ince film ve küçük parçacıkların analizi için ihtiyaç oluşturur. Bu da SEM birincil ışını için düşük toplanma voltajı gerektirir. Bu yapıldığında, sadece düşük enerjili x-ışınları kullanılır. [27; 29]

4.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Empedans spektroskopisi, analizler sırasında sistemin fizikokimyasal özellikleri hakkında yararlı bilgiler verdiği ve elektrot etkilerini de içeren ilgili malzemelerin doğrusal elektriksel yanıtını küçük sinyal ölçümleri olarak toplayan genel bir terimdir. Ölçümler bazen zaman alanında yapıp sonra frekans alanına dönüştürülmesine rağmen analizler genellikle frekans alanı içinde gerçekleştirilmektedir.

Empedans spektroskopisi (ES), 1880'lerde elektrik mühendisi Oliver Heaviside'nin empedans tanıtımı ile başlar. Önceleri iki boyutlu gösterimler kullanılırken, 1981'de Macdonald ve çalışma arkadaşları tarafından üç boyutlu bir yaklaşım gösterdiler. Empedans analizinde deneysel frekans yanıtını temsilen önemli bir eşdeğer devre kullanılır. Direnç ve kondansatör gibi eşdeğer devre elemanlarının kullanılması için çeşitli devre elemanlarının tanımı, analizi ve teorik fizikokimyasal cevap modellerinin geliştirilmesi amacıyla çalışılmıştır. 1977'de Macdonald ve Garber tarafından deneysel ve teorik empedans verilerini karşılaştırmak için eşdeğer devre veya matematiksel bir model olan lineer olmayan en küçük kareler yöntemi analiz yöntemi olarak önerildi. Bu yöntemde karşılaştırılan modelin tüm parametreleri aynı anda elde edilen verilerle optimum bir uyum elde etmek için kullanılır. [31]

Elektrokimyasal empedans analizlerinde, üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede, çalışma elektrodu ile referans elektrotlar arasında genellikle 10^{-1} Hz ile 10^5 Hz arasında frekanslarda AC gerilimler uygulanır. Bu gerilimin genliği 5 ile 50 mV aralığında veya daha büyük olabilir. Buna karşılık sistemin impedansı ölçülür. [35]

İmpedans (Z) ohm yasasından ($E = I.R$) türetilen bir kavramdır ve onun genelleştirilmiş bir formudur. Basit olarak bir direnç ve bir kapasitörün üzerinden geçen alternatif akımın gerilim ve frekansı ile ilişkilidir. Bu şekilde eşitlik;

$$E = -jX_c I$$

şeklini alır. Burada X_c , değişen AC frekansına bağlı olarak direncin (R) boyutunu belirleyen bir fonksiyondur.

Farklı tür uygulamalar olmasına rağmen bir alternatif gerilim bir elektroda uygulanır.

$$U(t) = U_m \sin(\omega t)$$

ardından meydana gelen cevap ölçülür.

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$$

ω ($\omega = 2\pi f$ burada f frekanstır) açısal frekansdır, θ potansiyeli arasındaki faz farkı (faz açısı, faz kayması) 'dır, U_m voltajın genliği ve I_m akımın genliğidir.

Z , empedans olmak üzere;

$$Z = U(t) / I(t) = |Z| \exp(i\theta) = Z' + iZ''$$

Eğer seri bağlı bir direnç (R) ve kapasitör (C) üzerinden uygulanan E gerilimi ile belirli frekansda alternatif akım geçirilirse, kapasitör ve dirençten oluşan devredeki toplam gerilimin düşmesi;

$$E = ER + EC$$

$$E = i(R - jX_c)$$

$$E = iZ$$

Bu şekilde akım ve gerilim arasındaki vektörel ilişki, $Z = R - jX_c$ empedans olarak isimlendirilir.

Genel impedans (Z) nin iki bileşeni vardır bunlar Z_{RE} (gerçek veya direnç bileşeni) ve Z_{Im} (hayali veya kapasitif bileşen) dir.

$$Z(\omega) = Z_{RE} - jZ_{Im} \quad (\omega : \text{AC frekansı})$$

Bazen $|Z|$ veya Z genel impedans şu şekilde iki alt bileşene bağlı olarak verilir

$$|Z|^2 = R^2 = (Z_{RE})^2 + (Z_{Im})^2$$

Faz açısı θ , $\tan \theta = Z_{Im} / Z_{RE}$ eşitliğinden hesaplanabilir. Bu kapasitif (Z_{RE}) ve resistif (Z_{Im}) bileşenler arasındaki faz açısı (θ) sadece dirençten oluşan sistemlerde 0° , sadece kapasitörden oluşan sistemlerde 90° olur. Direnç ve kapasitörün birlikte farklı büyüklükte bulunduğu sistemlerde ise faz açısı bu iki değer arasındaki değerleri alır. Empedansın değişik şekilleri ilgilenilen kısma bağlı olarak farklı yollarla grafiksel olarak gösterilebilir. Bunlar:

Nyquist Grafiği: $Z_{Im} - Z_{RE}$ ($Z'' - Z'$ şeklinde de gösterilebilir)

Bode Grafikleri: $\log |Z| - (\theta)$ (faz açısı) ile $\log |Z| - (\log \omega)$ (frekans)

Empedansın en çok bilinen bu sunumları dışında farklı değişkenlerin kombinasyonları da kullanılmaktadır. Empedans grafiklerindeki verilerle uyumlu olarak ölçüm yapılan sistemlerin eşdeğer devreleri değişik metotlar kullanılarak çizilebilir. Elektrokimyasal empedans spektrokopisi, elektrot ara yüzeylerinde çifte

tabaka kapasitansı, çözelti direnci, yük aktarım direnci, elektrot malzemesinin polarizasyon direnci, polarize edilebilirliği hakkında bilgiler verebilen önemli bir teknik haline gelmiştir. [35]

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal sistemlerde meydana gelen yük transferi ve şarj aktarım işlemleri oranının araştırılması için güçlü bir aracı temsil eder. Bu nedenle, yaygın olarak iletken polimer filmlerin ve membranların karakterizasyonu için de kullanılır. Yük iletimi difüzyon katsayısının potansiyel bağımlılığı ile yük transferinin ve filmin içindeki etkileşimlerin doğasını ortaya çıkarabileceği tespit edilebilir.

Empedans ve girişim arasındaki ilişki; Admittans (Y) olarak verilir

$$Y = 1/Z = Y' + iY''$$

R_s , C_s (seri) ve R_p , C_p (paralel) bileşenleri ile bir RC devresi için geçerli ilişkiler;

$$Z' = R_s \quad , \quad Z'' = -1/\omega C_s \quad , \quad Y' = 1/R_p \quad , \quad Y'' = \omega C_p$$

Genellikle empedans frekansın bir fonksiyonu olarak ölçülür, ve varyasyonu, pasif ve aktif devre elemanlarının oluşturduğu elektrik devresinin karakteristiği olduğunu gösterir. İyi seçilmiş çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve hücre geometrisi olduğu şartlar altında, empedans cevabı, çalışma ve referans elektrot arasındaki özelliklerle ilişkili olacaktır.

Empedans verileri yorumlamak için kullanılan araçlar iki kategoriye ayrılır: (i) analogları ve (ii) fiziksel modeller.

Hemen hemen her zaman elektriksel eşdeğer devreler şeklinde olan analoglar, sadece sistemin elektrokimyasal özelliklerini tanımlamak için rol oynamazlar, hem de empedans yanıt oluştururlar. Veri analizleri bu şekilde elde edildiği zaman parametrelerin fiziksel önemi daima açık olmayabilir. Diğer taraftan, fiziksel model sadece ilgilenilen olayı (örneğin, empedans spektrum) oluşturmak için değil aynı zamanda fizikokimyasal olarak (elektrokimyasal) arayüzeyi meydana getiren süreçlerin mekanizmaları da dikkate alınmalıdır.

EIS verileri genellikle eşdeğer devre elemanları yardımıyla yorumlanır. Eşdeğer devre elemanları analogdur, model değildir. Dolayısıyla ilgili fizikoelektrokimyasal süreçlerin sağlayabileceği bilgiler çok sınırlıdır. [32]

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), iyonik iletimleri güçlü malzemelerin analizini ve ölçümlerini içerir. Yakıt hücreleri, şarj edilebilir piller ve korozyon çalışmalarında oldukça önemlidir. [31]

EIS, iletken polimer filmlerin ve membranların yük transfer süreci ve yük transfer oranı hakkında bilgi veren bir yöntemdir.

Uygulanan akımla beraber elektrokimyasal reaksiyondan dolayı elektriksel arayüzde meydana gelen reaksiyon;



Ölçüm ne kadar iyi yapılırsa yapılsın daima faradaik olmayan bileşenler içerir. Bu eşitlikte, n transfer edilen elektron sayısı, O yükseltgen ve R indirgenmiş üründür. Elektron elektriksel arayüzde transfer edilir. Yük transferine, hem faradayik hem de faradayik olmayan bileşenler yol açar. Faradayik bileşenin, çözüm direnci (R_s) ile birlikte uygun bir aktivasyon bariyerini yani polarizasyon direncini (R_p) aşması ile arayüzeyden elektron transferi oluşur. Faradayik olmayan akım, çift tabaka kondansatörü (C_d) şarj etmenin sonucudur. Arayüzeyden yük transferi meydana geldiğinde, reaktif ve ürünün yük taşınması, elektrot yüzeyi yakınlarında yükseltgenlerin tüketimi ve indirgenlerin üretimine bağlı olan elektron transfer oranının belirlenmesinde rol oynar. Ürünlerin ve reaktiflerin kütle transferi, bir voltamogramın pik akımı oluşumunu gösterdiği elektroanalitik kimya tarafından kullanılan empedansın (Z_w) bir diğer sınıfını oluşturur. Herhangi bir potansiyel aktivasyon bariyeri, polarizasyon direncini (R_p) temsil eder. Fakat bu bariyer, standart elektrot potansiyelinde yük-transfer direnci (R_a) olur. [33]

EIS, iletken polimer filmlerinde elektrokimyasal olarak elde edilirken kalitatif ve kantitatif karakterizasyonu için kullanılmıştır. Elektroaktif polimerlerden biri olan polipirol ve onun türevleri büyük ilgi görmüştür. Bu konu, elektrolit çözeltisinin ohmik direnç özelliklerini, katı polipirol matriksi-çözücü arayüzeyinde yük transfer direncini, çift tabaka kapasitesi ve filmin redoks kapasitesini, elektronik ve iyonik yük taşıyıcılarının difüzyon katsayıları gibi difüzyon özelliklerini içerir. [34]

İletken polimerlerin detaylı karakterizasyonu için, farklı hücre ve elektrot konfigürasyonlarında elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması önemlidir.

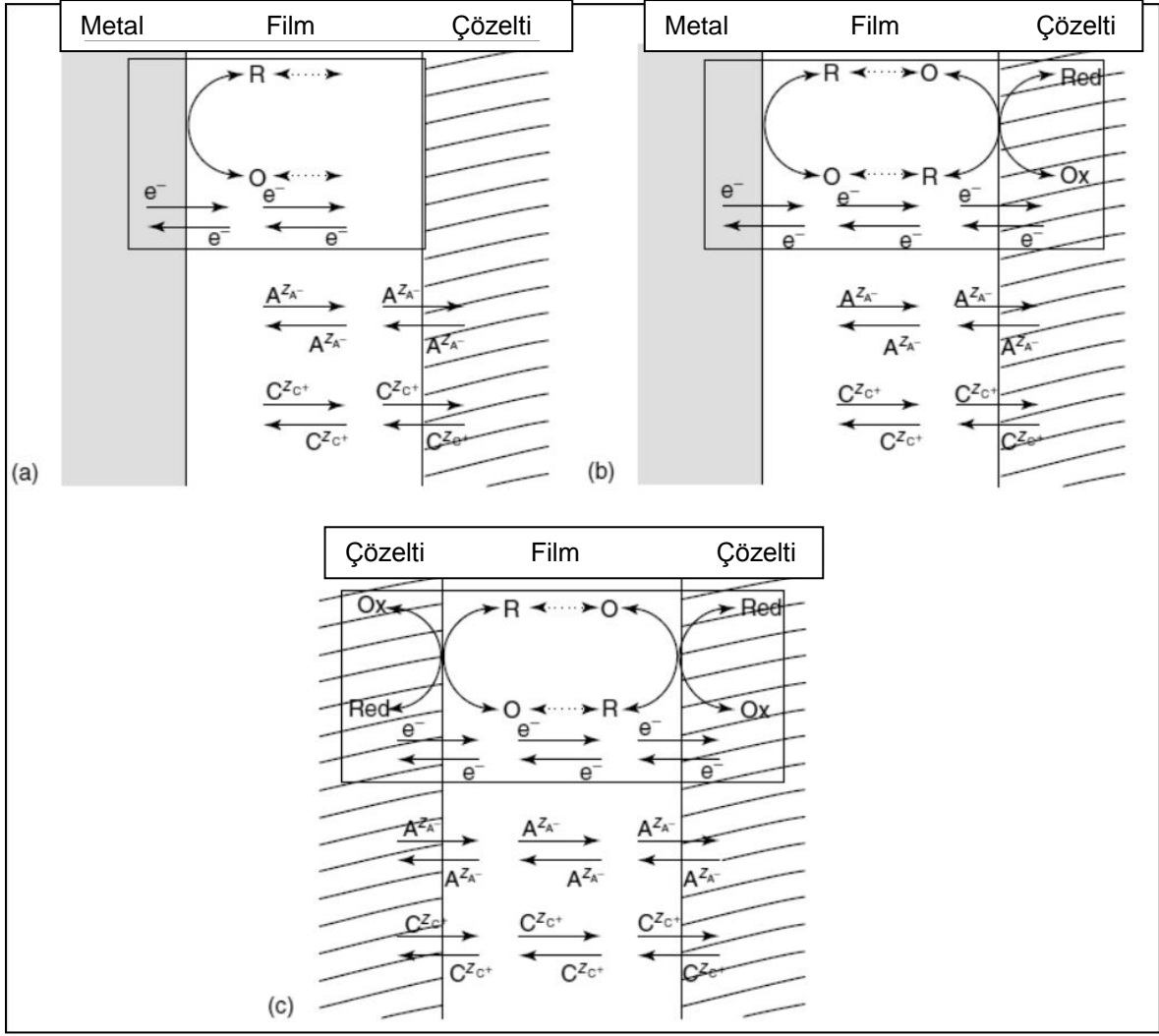
Deneysel düzenlemeler genellikle dört ana sınıfa ayrılır:

- Polimer film, bir metal ya da diğer elektronik iletkenler yardımıyla desteklenir ve elektrokimyasal olarak "inert" türler içeren bir elektrolit çözücüsüne batırılır, yani sadece bir redoks etkinliğe sahip olmayan iyonları içermektedir. Bu elektrot düzeninde 2 farklı arayüz vardır:
 - sadece elektronların değişebildiği metal/film
 - sadece filmin elektronötralitesini koruyabilmek için film/çözücü sınırında bulunabilen karşıt iyonları geçiren film/elektrot çözücüsü arayüzeyi
- Polimer film, bir metal ya da diğer elektronik iletkenler yardımıyla desteklenir ve bir redoks çifti içeren elektrot çözücüsüne daldırılır. Bu durumda da iki arayüzey vardır:
 - sadece elektronların değişebildiği metal/film arayüzeyi
 - çözücü moleküllerinin yanı sıra hem elektronların hem de iyonların değişebildiği film/elektrot çözücüsü arayüzeyi

genellikle bu elektron transferi polimer içinde meydana gelir, sonra redoks çifti nüfuz eder.

- Film, aynı veya farklı olabilen, iki elektrolit çözeltiler arasında yer almaktadır. Çözelti, redoks aktif türler içerebileceği gibi bu türler çözeltide bulunmayabilir. Burada sadece polimer film ve çözücü arayüzeyi oluşur. İki yüzde de hem elektron hem de iyon transferi gerçekleşir.
- Film iki elektronik iletken (metal) arasında yer alır.

Sonuç olarak; EIS yük transferi, difüzyon katsayıları (ve potansiyel üzerindeki bağımlılığı), çift tabaka kapasitesi, polimer filmin kapasitansı ve filmlerin direnç oranı gibi kinetik parametrelerini elde etmek için en güçlü teknik haline gelmiştir. Elektrokimyasal aktif polimer filmler üzerinde çalışan araştırmacılar, polimer film ve membranların karakterizasyonu için temel bir araç olarak EIS tekniğini kullanmaya teşvik etmektedirler. [32]



Şekil 4.3. Yük transferi ve bu süreçte meydana gelen olayların şematik gösterimi

- Bir polimer film, bir metal ya da başka bir elektronik iletken üzerinde desteklenmiş ve sadece elektrokimyasal olarak inert türleri içeren bir elektrolit çözeltisine daldırılmış;
- Polimer film bir metal ya da diğer elektronik iletken üzerinde desteklenmiş ve bir redoks çifti içeren bir elektrolit çözeltisine batırılmış;
- Bir redoks çifti içeren elektrolit çözeltisi ile temas eden bir membrandır. Sadece yüzey reaksiyon sınırlayıcı durum olarak kabul edilir.

5. DENEYSEL ORTAM

5.1. Kullanılan Cihazlar

Sabit potansiyel ve sabit akım çalışmaları için AUTOLAB PGSTAT100,

Elektrokimyasal impedans ölçümleri CHI 660B,

SEM ve EDS için Carl Zeiss EVO-50 (Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliđi) kullanılmıştır.

5.2. Elektrokimyasal Hücre

Çalışmalarda, referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodu olmak üzere toplam 3 elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Azot giriş çıkışı dahil olmak üzere 5 girişli bir hücredir.



Şekil 5.1. Elektrokimyasal çalışma hücresi

5.3. Elektrotlar

Çalışma elektrodu olarak Platin disk elektrot (elektrot çapı: 1,0 mm, alanı: $7.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) ve SEM ölçümü için ise Platin levha (alanı: 0.5 cm^2) kullanılmıştır. Referans elektrot olarak susuz ortamda Ag/AgCl elektrodu, sulu ortamda doymun kalomel elektrot; karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Ag/AgCl referans elektrodu, asetonitrilde hazırlanmış 0.1 M tetrabütilamonyum perklorat çözeltisi içinde saklanmaktadır. Doymun kalomel elektrot ise potasyum klorür çözeltisi içine daldırılmış olarak beklemektedir. Çalışma elektrodu her kullanımdan önce 5 mikron alümina yardımıyla temizlenip asetonitrilde yıkanmıştır. Gerekli görüldüğü durumlarda, çalışma elektrodu öncelikle zımpara ile temizlenip sonra alümina ile işleme tabi tutulur.

5.4. Kullanılan Çözeltiler

Elektrokimyasal çalışmalar için susuz çözücü olarak $\geq 99\%$ saflıkta Sigma-Aldrich marka HPLC grade asetonitril ve destek elektrolit olarak 0.1 M %40'lık sulu Aldrich marka tetrabütilamonyum hidroksit (TBAOH) çözeltisi kullanılmıştır.

Polipirol eldesi için $\geq 97\%$ 'lik Fluka marka pirol kullanılmıştır. Pirol kolaylıkla polimerleşerek bozunduğundan vakumda destillenerek kullanılmıştır.

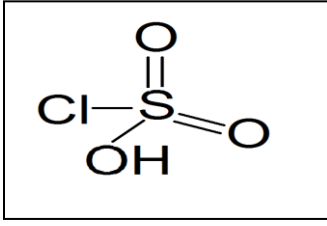
Sülfolanmış polipirol elde etmek amacıyla Aldrich marka florosülfonik asit (HSO_3F) ve BDH marka klorosülfonik asit (HSO_3Cl) kullanılmıştır. TBAOH ve HSO_3F eklenerek asetonitril içinde elde edilen tetrabütilamonyum florosülfonat (TBASO_3F) destek elektrolit çözeltisinde veya TBAOH ve HSO_3Cl eklenerek asetonitril içinde elde edilen tetrabütilamonyum klorosülfonat (TBASO_3Cl) destek elektrolit çözeltisinde asit baz tepkimesi ile elde edilmiştir.

Elde edilen sülfolanmış polipirol iletken polimerlerin elektrokimyasal karakterizasyon işlemleri ise, susuz çözücü olarak asetonitril içinde TBASO_3F çözeltisinde veya TBASO_3Cl çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Sulu çözeltideki çalışmalarda ise destek elektrolit olarak 0,1 M H_2SO_4 içeren çözelti kullanılmıştır.

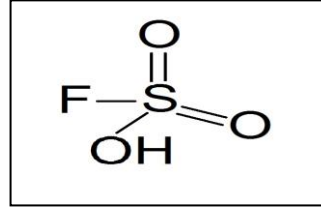
Tüm çalışmalar oksijenden arındırılmış %99.99 saflıkta (LINDE) azot gazı (N_2) veya argon gazı (Ar) ortamında yapılmıştır.

Çalışmalar sırasında kullandığımız elektrokimyasal hücreler, kromik asitli yıkama suyu ile temizlenmiştir.

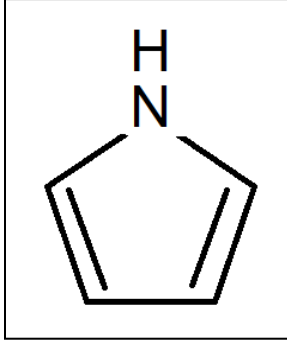
5.5. Çalışma Sırasında Kullanılan Maddelerin Kimyasal Yapıları



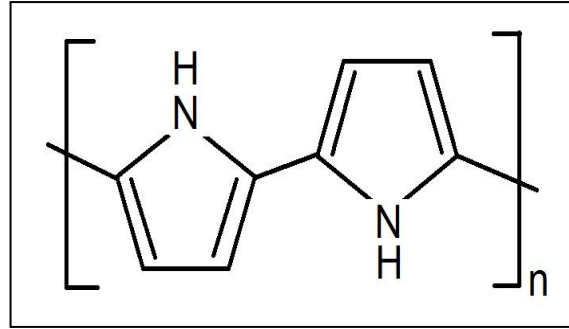
Klorosülfonik asit (HSO₃Cl)



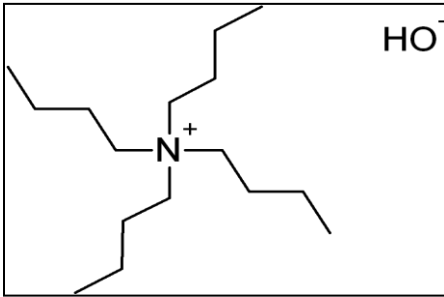
Florosülfonik asit (HSO₃F)



Pirol



Polipirol



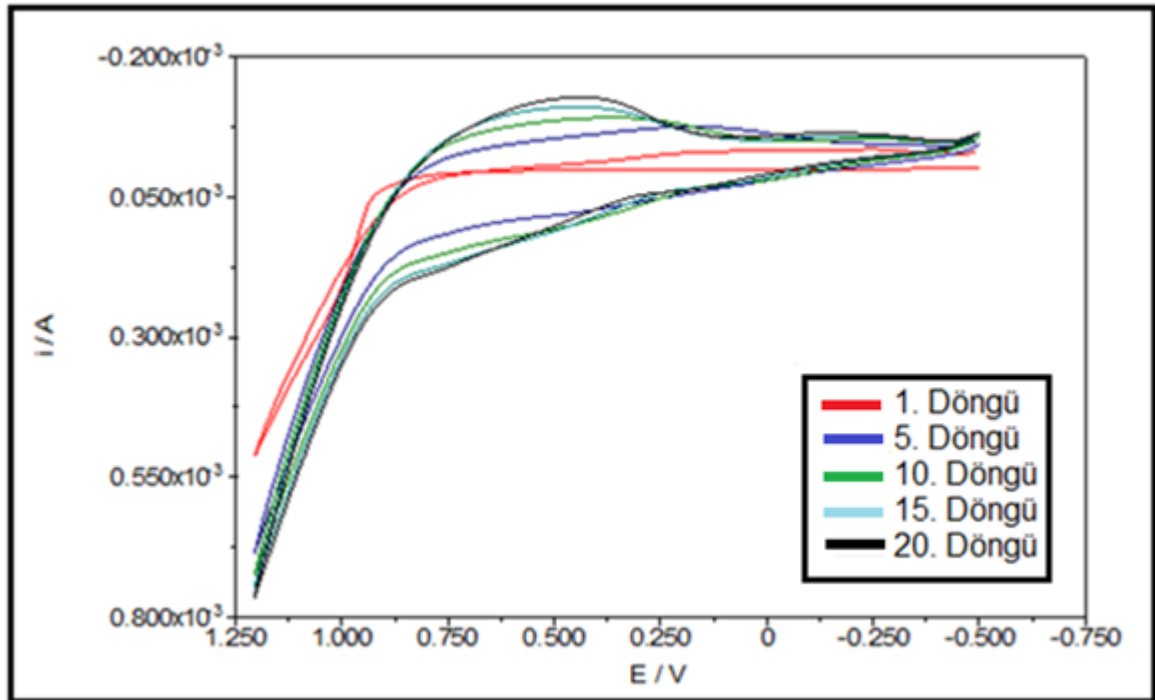
Tetrabütülamonyum hidroksit (TBAOH)

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ve sülfolanması

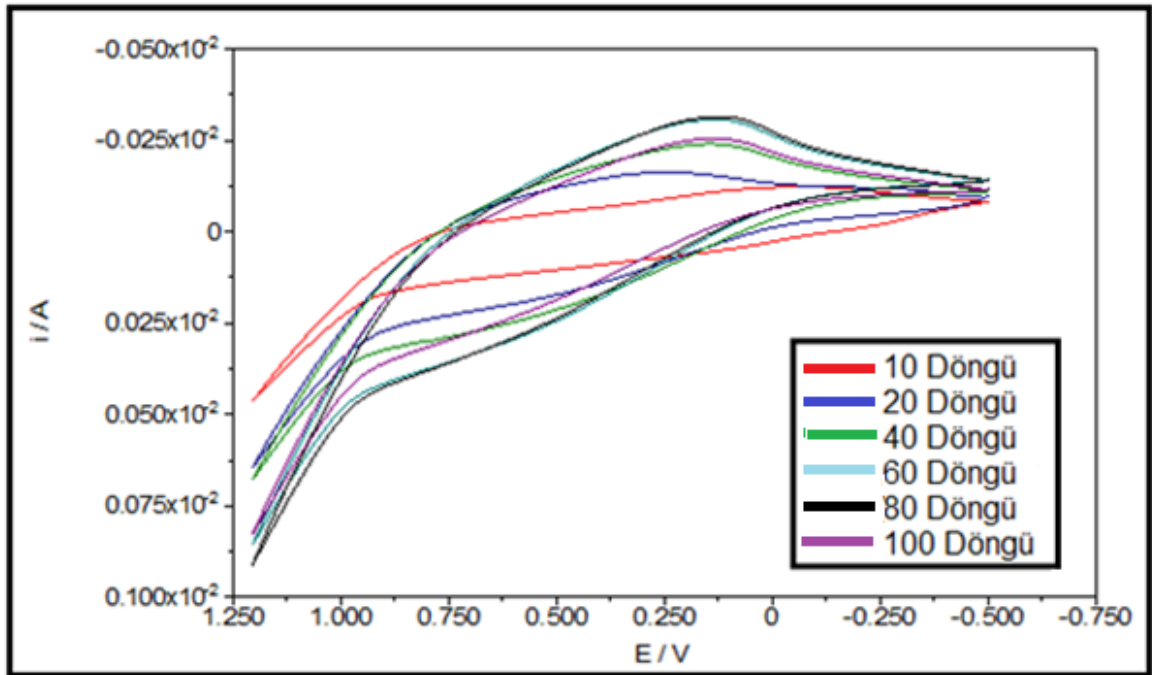
6.1.1. Florosülfonik asit ve TBASO₃F destek elektroliti içeren asetonitril çözeltilerinde pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu, florosülfonik asit ve TBASO₃F destek elektroliti içeren asetonitril çözeltilerinde incelenmiş ve pirolün yükseltgenme gerilimine bağlı olarak belirlenen -0.5 ve +1.2 V (referans elektrot: Ag/AgCl) gerilim aralığında potansiyel taramalı (potansiyodinamik metotla) elektropolimerizasyonla ve sülfolama işlemi Pt elektrot yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. (Şekil 6.1) Destek elektrolit olarak kullanılan TBASO₃F, eşdeğer miktarda HSO₃F ile TBAOH'in asetonitril içerisinde tepkimesiyle elde edilmiştir. Elde edilen boş elektrolit çözeltisinin dönüşümlü voltamogramında serbest HSO₃F varlığı belirlenerek, ortamda fazla TBAOH'in kalmaması sağlanmıştır. Bundan sonraki HSO₃F ilgili bütün çalışmalarda boş çözelti (blank) olarak bu çözelti ve hazırlama yöntemi kullanılmıştır.



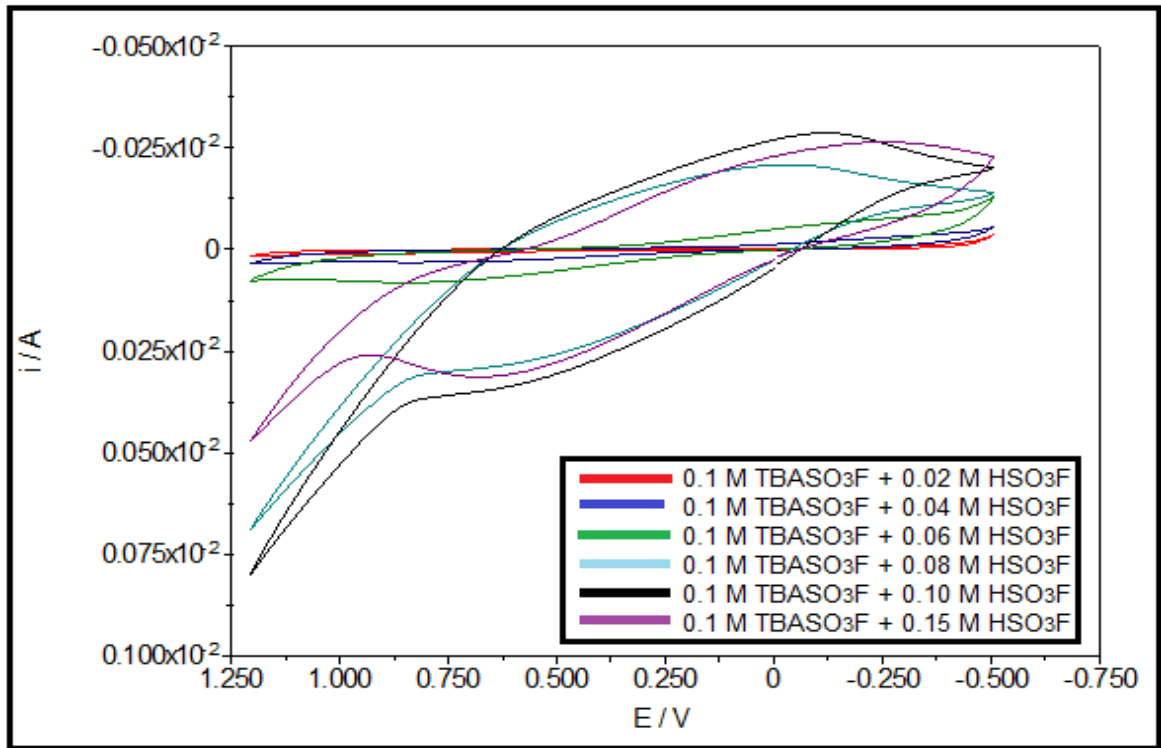
Şekil 6.1. 0.1 M pirol ve 0.1 M TBASO₃F destek elektrolit varlığında asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal polimerizasyonu sırasında alınan dönüşümlü voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 6.1'deki voltamogramlarda gerilim taraması ile polimerizasyonu sırasındaki birinci, beşinci, onuncu, onbeşinci ve yirminci döngüler üst üste gösterilmiştir. Burada pirol monomeri -0.5 ile +1.2 V (referans elektrot: Ag/AgCl) arasında gerilim taraması sırasında, ilk döngüde yükseltgenerek Pt elektrot yüzeyinden koyu renkli polipirol filmi oluşmaya başlar. Pirol varlığında +1 V'dan daha yüksek gerilimlerde bütün aromatik bileşiklerin yükseltgenmesi sırasında olduğu gibi önce kation radikali oluşur, daha sonra elektrot çözelti arayüzeyinden kation radikallerinin ayrışması sonucu büyük miktarda solvate proton oluşur. Bu nedenle elektrokimyasal yükseltgenme sırasında TBASO₃F kullanıldığı için, elektrot çözelti arayüzeyinde HSO₃F oluşur ve polimerizasyonla birlikte aynı anda katkılama ve sülfolama gerçekleşir. İlk döngüdeki voltamogramda polimerizasyon sonrasında geri döngüde +0.25 ile -0.5 V (referans elektrot: Ag/AgCl) arasında elektrot yüzeyindeki katkılanmış ve sülfolanmış polipirolün indirgenmesi gerçekleşir.

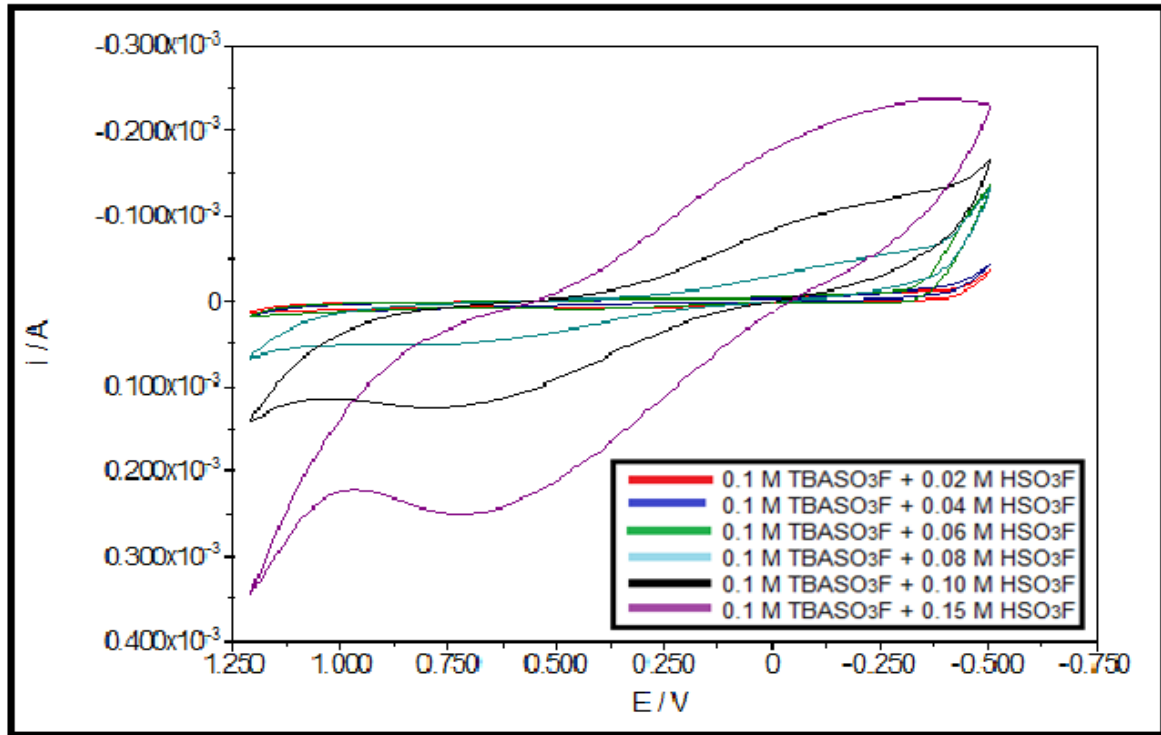


Şekil 6.2. 0.1 M pirol ve 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril çözeltisi içinde, potansiyel taraması ile elektropolimerizasyon sırasında artan döngü sayılarında elde edilen polipirol filmlerinin voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

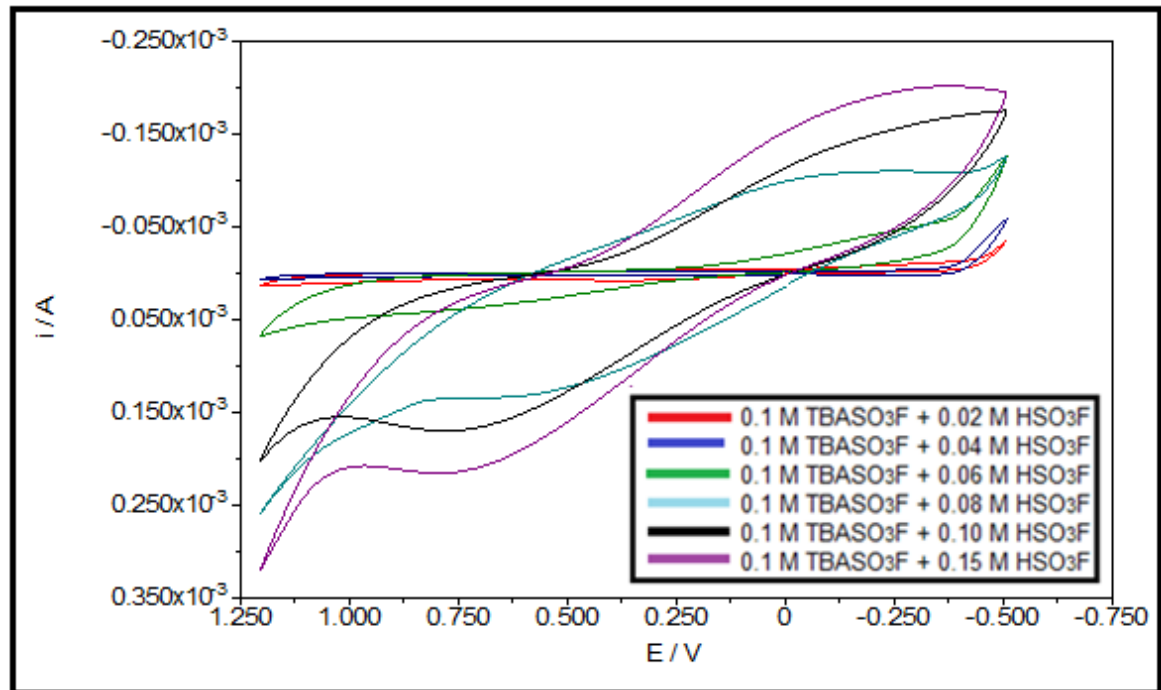
Pirol monomerinin, elektrokimyasal polimerizasyonu sırasında döngü sayısı artırılarak, polipirol filmlerinin kalınlıkları değiştirilmiştir. Şekil 6.2'de 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında 0.1 M pirol eklenerek asetonitrilli ortamda yapılan film kalınlığı çalışmasındaki voltamogramlardan görüldüğü üzere 10, 20, 40 ve 60 döngülerde polimerizasyon sırasındaki akım artarken, daha sonraki döngülerde kaydedilir bir artış gözlenmemiştir. Artan film kalınlığı ile birlikte elde edilen sülfolanmış polipirol filminin elektroaktivitesinin azaldığı ve elektrokimyasal polimerizasyon hızının değişmediği gözlenmektedir.



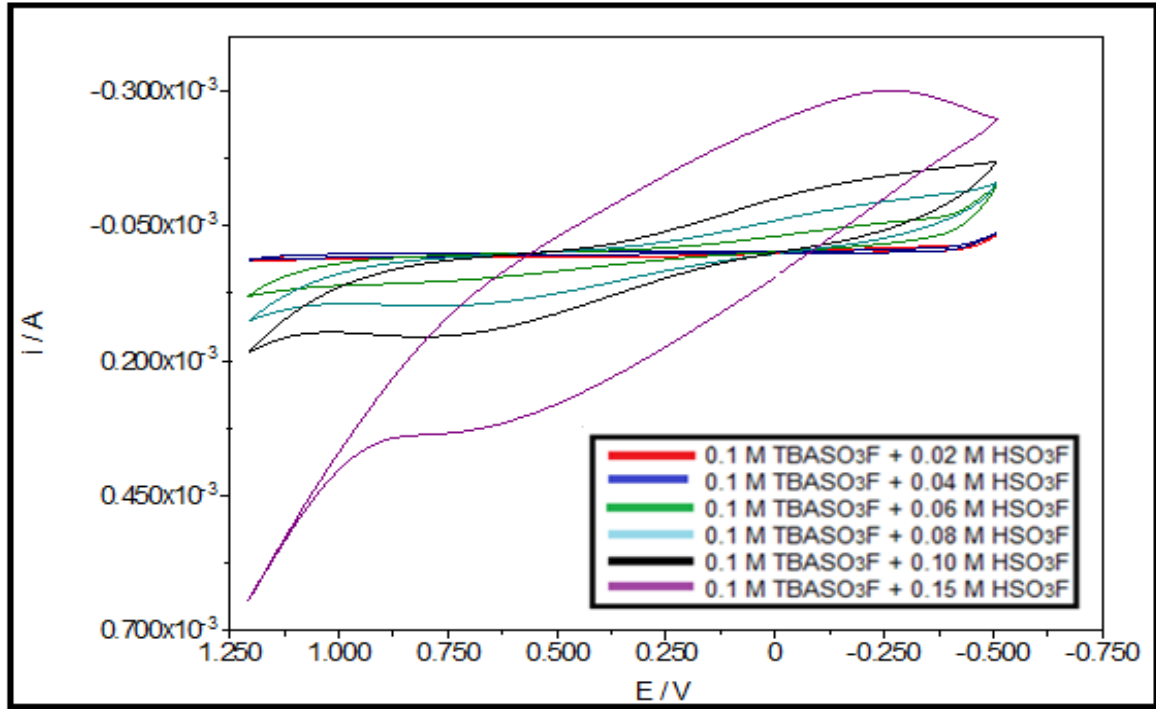
Şekil 6.3. 0.1 M pirol ve 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril içinde artan asit derişimlerine bağılı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



Şekil 6.4. 0.15 M pirol ve 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril içinde artan asit derişimlerine bağı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



Şekil 6.5. 0.2 M pirol ve 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril içinde artan asit derişimlerine bağı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



Şekil 6.6. 0.25 M pirol ve 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril içinde artan asit derişimlerine bağılı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

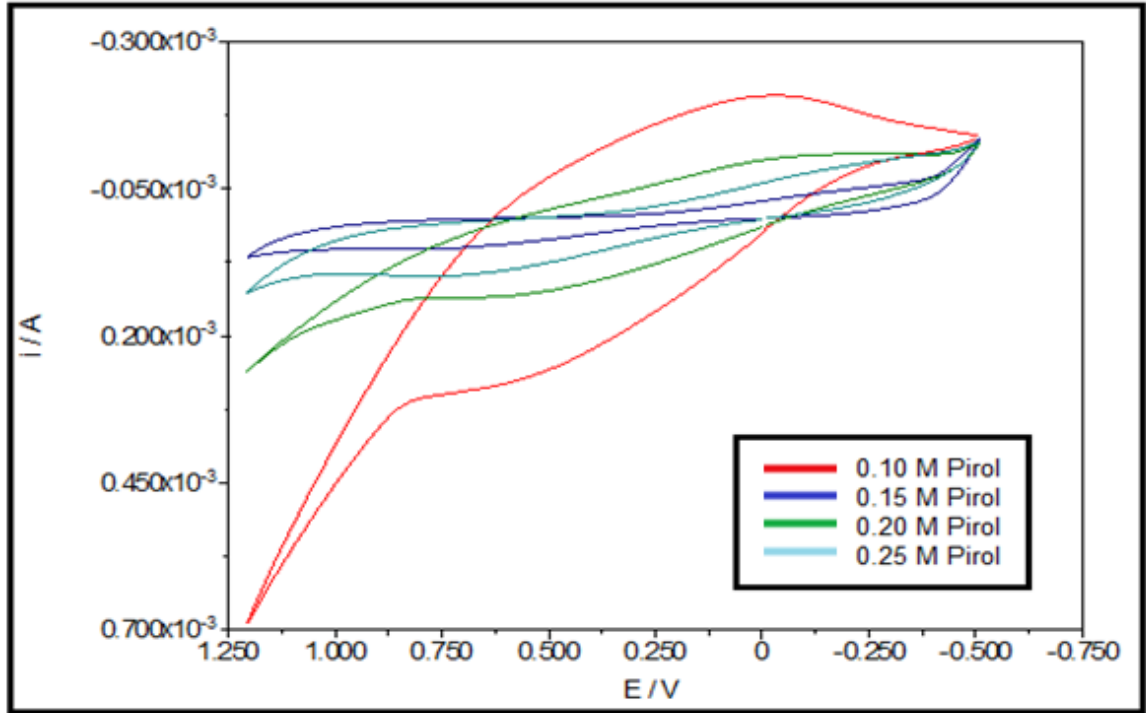
Pirolün, elektrokimyasal polimerizasyonu sırasında 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti yanında çözeltiliye artan miktarlarda aşırı HSO₃F eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.3.'de 0.1 M pirol ile 0.1 M TBASO₃F destek elektrolit varlığında, fazla HSO₃F asit derişimleri 0.02 M ve 0.15 M arasında artırılarak, elektrokimyasal polimerizasyon deneyleri potansiyel taramalı olarak 20 döngüde gerçekleştirilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.08 M HSO₃F içeren çözeltide ve daha yüksek asit derişimlerinde elektrokimyasal polimerizasyonla elde edilen polipirolün, polimerizasyon sırasındaki voltamogramlardaki akım artışından da anlaşılacağı gibi, asit derişiminin artışıyla polimerizasyon hızı artmaktadır. Bu da, pirolün yükseltgenmesi sırasında oluşan monomer katyon radikallerinin ve polimerik yapıdaki radikalik merkezlerinin kararlılığın artışı nedeniyledir.

Şekil 6.4, 6.5, 6.6'da, artan derişimlerde (0.15 M, 0.2 M ve 0.25 M) pirol içeren 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti içeren asetonitril çözeltilerinde, yukarıdaki deneye

benzer şekilde HSO_3F asit derişimleri arttırılmış ve potansiyel taramalı olarak 20 döngüde elektrokimyasal polimerizasyonla gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla 0.08 M HSO_3F , 0.1 M HSO_3F ve 0.15 M HSO_3F içeren çözelti ortamında kademeli olarak sülfolama ile birlikte katkılamanın arttığı görülmektedir. HSO_3F asit derişimlerinin 0.08 M'dan daha düşük olduğu durumlarda ise polimerizasyon sırasında belirgin bir akım artışı olmadığı gözlenmiştir.

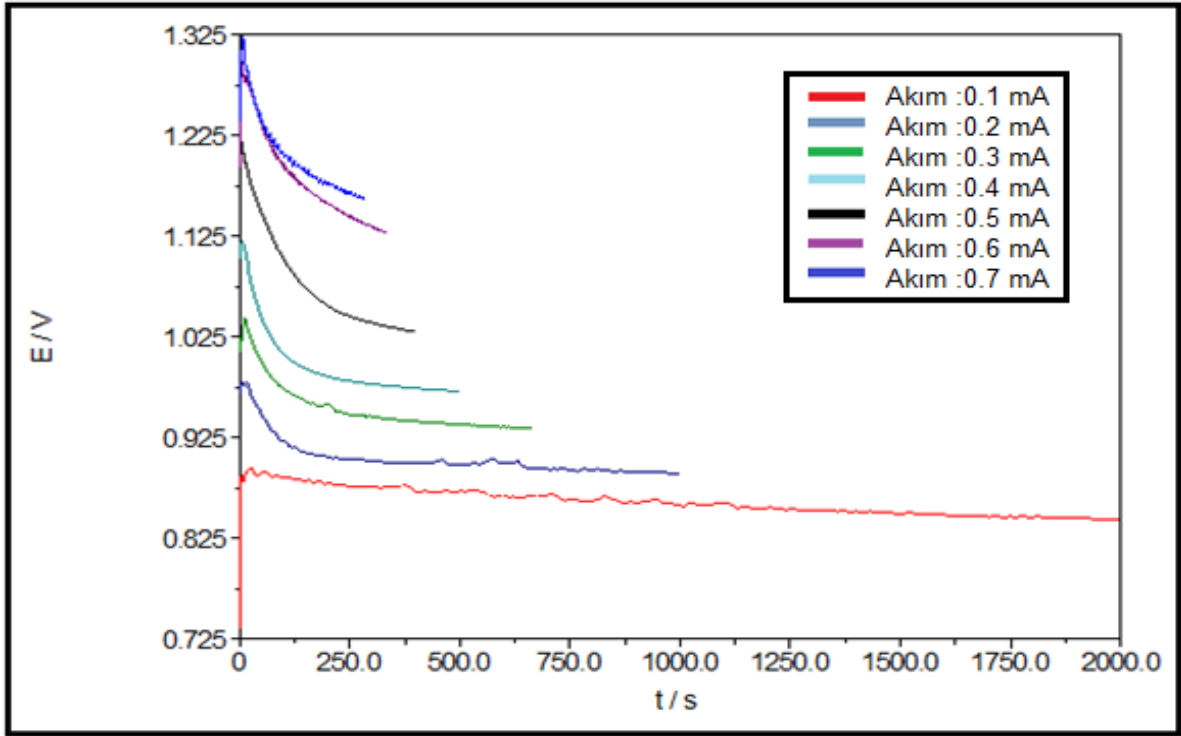
Şekil 6.6.'de 0.25 M pirol ve 0.1 M TBASO_3F destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde, HSO_3F asit derişimleri arttırılmış ve potansiyel taraması metoduyla 20 döngüde elektrokimyasal polimerizasyonla gerçekleştirilmiştir. Artan derişimlerde, 0.15 M HSO_3F derişimine kadar polimerizasyon sırasında belirgin bir akım artışı görülmemesine karşın bu derişimden sonra polimerizasyon sırasında alınan dönüşümlü voltamogramın akımında kaydedilir bir artış gözlenmektedir. Bu sonuç polimerizasyon hızının ve sülfolama ile birlikte katkılamanın etkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.7. 0.1 M TBASO_3F destek elektroliti ve 0.08 M HSO_3F varlığında asetonitril içinde artan pirol derişimlerine bağlı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v : 50 mV/s)

Pirolün, 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve fazla HSO₃F içeren asetonitril içindeki çözeltilerdeki elektrokimyasal polimerizasyon sırasında hem polimerizasyon hem sülfolama aynı anda gerçekleşmekte, katkılanmış ve sülfolanmış hem elektronik iletkenliğe sahip hemde elektrolitik iletkenliğe sahip (polielektrolit) yapı elde edilmektedir. HSO₃F asit derişiminin artışına bağılı olarak yapılan çalışmalarda, farklı derişimlerde (0.1, 0.15, 0.2 ve 0.25 M) pirol içeren çözeltilerde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar farklı aşırı HSO₃F asit derişimleri için şekil 6.7 ve ek 1-5'de verilmiştir.

Şekil 6.7.'de artan pirol derişimlerinde elde edilen, elektrokimyasal polimerizasyon sırasındaki voltamogramlar 0.08 M ve daha yüksek derişimde HSO₃F içeren çözeltiler için verilmiştir. Aynı pirol derişimleri için, aşırı HSO₃F derişimi arttırıldıkça elde edilen polipirol filmlerinin akımlarında artış gözlenmektedir. Bununla birlikte eşdeğer pirol derişimlerinde en uygun HSO₃F asit derişimi, elektropolimerizasyon sırasındaki akım artışı nedeniyle 0.08 M olarak seçilmiştir. Şekil 6.7'de görüldüğü gibi sabit HSO₃F asit (0.08M) derişimindeki çözeltilerde değışen pirol derişimlerinin artışıyla (0.10, 0.15, 0.20 ve 0.25 M), elektrokimyasal polimerizasyon sırasında akım önce büyük ölçüde düşmekte, daha sonra küçük artışlar göstermektedir. Bu durum düşük pirol derişimlerinde ve sınırlı HSO₃F derişiminde elektropolimerizasyonla birlikte sülfolanmanın baskın olduğunu, pirol derişiminin artışıyla birlikte elektropolimerizasyon sırasında sülfolanmanın etkisinin azaldığı ve pirolün elektropolimerizasyonunun daha etkili olduğunu göstermektedir. (şekil 6.7 ve ek 1-5)



Şekil 6.8. 0.1 M TBASO₃F destek elektrolit ve 0.1 M piriol varlığında asetonitril çözeltisi içinde yük 0.2 C olacak şekilde sabit akım yöntemiyle elde edilen polipirolün elektrokimyasal polimerizasyonu (Ag/AgCl referans elektroda göre)

Polipirol, elektrokimyasal olarak sabit akım çalışmalarında da elde edilebilmektedir. Bu çalışmalarda sabit akımda elektroliz gerçekleştirilirken, zamana karşı değişen potansiyel grafiğe geçilir. Elektroliz sırasında, sabit akımda değişen sürelerde farklı kalınlıkta polipirol filmleri biriktirebilir.

Şekil 6.8.'deki sabit akım deneylerinde değişen akım değerlerinde uygun elektroliz süreleri kullanılarak polimerizasyon sırasındaki yükün sabit ve 0.2 C olarak kalması sağlanmıştır. Burada seçilen 0.2 C'luk yük, potansiyel taramalı deneylerde 20 döngü sonrasında elde edilen polipirol filmleri için harcanan yüke denktir. Şekil 6.8'de verilen sabit akım deneyinde, gerilim değerinde, başlangıçta hızlı bir artış ve sonrasında üstel bir azalma gözlenmiştir. Bu artış ve sonraki azalma başlangıçta elektropolimerizasyon sırasındaki çekirdekleşmenin meydana geldiğini ve sonrasında elektrodun tümüyle kaplandığını göstermektedir. Bu durum iletken polipirolün katkılanması ve sülfolanması nedeniyle gerçekleşmektedir. Yüksek akım değerlerinde polimerizasyon hızla gerçekleştiği için gerilim platoya tam erişmeden, yük 0.2 C olacak şekilde deneyler sonlandırılmıştır.

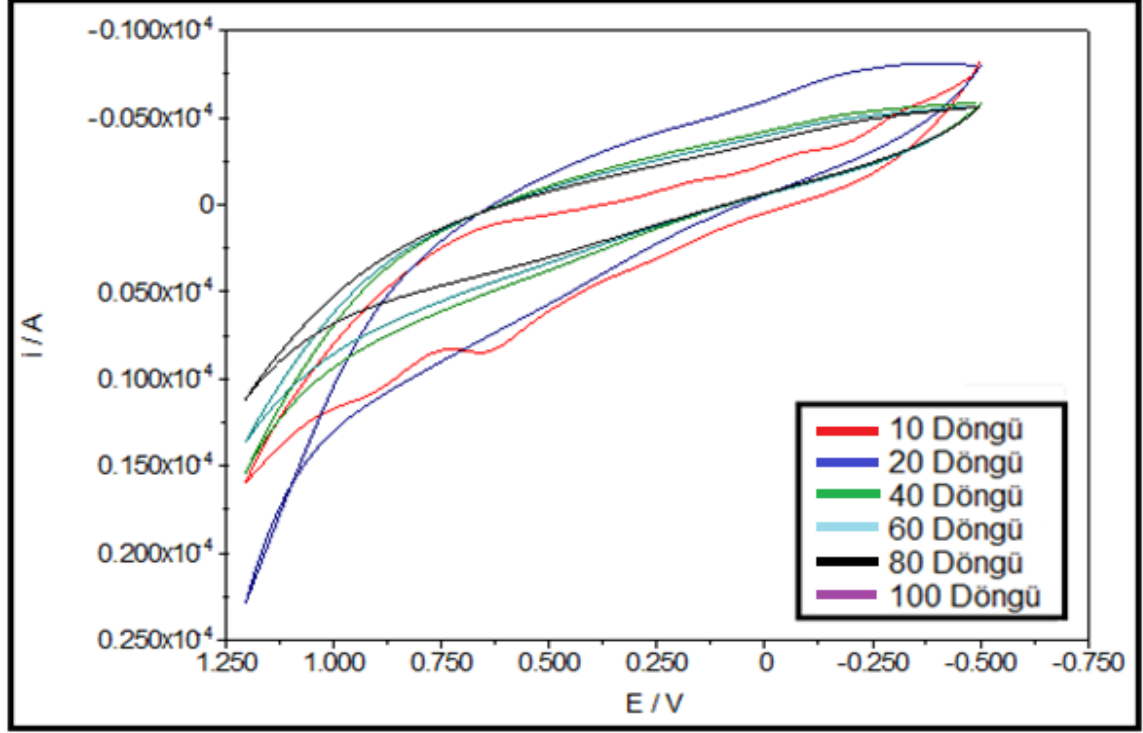
Sabit akımda polipirolün elektropolimerizasyonu sırasında, 0.2 C'lik yük harcanması için farklı akımlarda geçen süreler çizelge 6.1.'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Sabit akımda polipirolün elektropolimerizasyonu sırasında 0.2 C'lik yük harcanması için uygulanan sabit akım- zaman çizelgesi

Akım (A)	Zaman (s)
0.0001	2000
0.0002	1000
0.0003	666
0.0004	500
0.0005	400
0.0006	333
0.0007	285

6.1.2. Klorosülfonik asit ve TBASO₃Cl destek elektroliti içeren asetonitril çözeltilerinde pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu

Pirolün, 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti içeren asetonitril çözeltilerinde elektrokimyasal polimerizasyonu potansiyel taramalı olarak -0.5 ve +1.2 V (referans elektrot: Ag/AgCl) aralığında, Pt elektrot yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. (Şekil 6.10) Destek elektrolit olarak kullanılan TBASO₃Cl, eşdeğer miktarda HSO₃Cl ile TBAOH'in asetonitril içerisinde tepkimesiyle elde edilmiştir. Daha sonraki HSO₃Cl ilgili çalışmalarda da boş çözelti olarak 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti varlığında asetonitril çözeltileri kullanılmıştır.



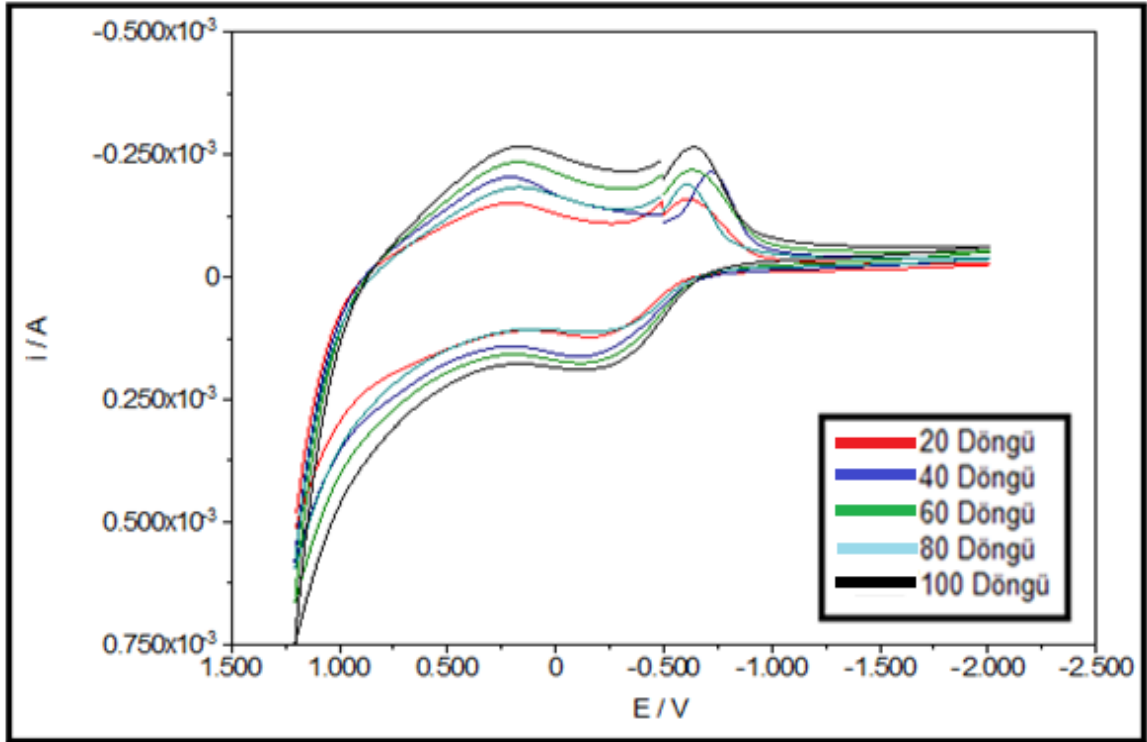
Şekil 6.9. 0.1 M pirool ve 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti varlığında asetonitril içinde artan döngü sayılarında elde edilen polipirol filmlerinin voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

TBASO₃Cl destek elektroliti kullanıldığında, elektrokimyasal yükseltgenme sırasında oluşan HSO₃Cl'in bozunması sonucu oluşan Cl⁻ iyonları +1 V gerilimin ötesinde yükseltgenerek Cl[•] radikali oluşmakta ve pirool halkasına katılabilmektedir. Pirool monomeri, oligomerler ve elde edilen polipirol kısmen klorlanmaktadır. Elektropolimerizasyon sırasında HSO₃Cl'in sülfolama etkisi nedeniyle elde edilen polipirol aynı zamanda sülfolanmaktadır. Polipirolün florosülfonik asit çözeltisindeki polimerizasyonu ile karşılaştırıldığında HSO₃Cl ortamında çok yavaş yürüdüğü, aynı döngü sayılarında ve sürelerde çok düşük miktarda polimer oluştuğu gözlenmektedir. (Şekil 6.2 ve 6.9) HSO₃Cl asit varlığında hazırlanan çözeltilerde, elde edilen klorlanmış ve katkılanmış polipirol çok ince bir film halinde elde edilebilmektedir. Elde edilen bu filmin Pt elektroda tutunması HSO₃F ile hazırlanan çözeltilerle elde edilen sülfolanmış ve katkılanmış polipirole göre oldukça düşüktür ve kolaylıkla uzaklaştırılabilir.

6.2. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilen katkılanmış ve sülfolanmış polipirolün susuz ortamdaki elektrokimyasal davranışı

6.2.1. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril çözeltilerinde elde edilen polipirolün susuz ortamda elektrokimyasal davranışı

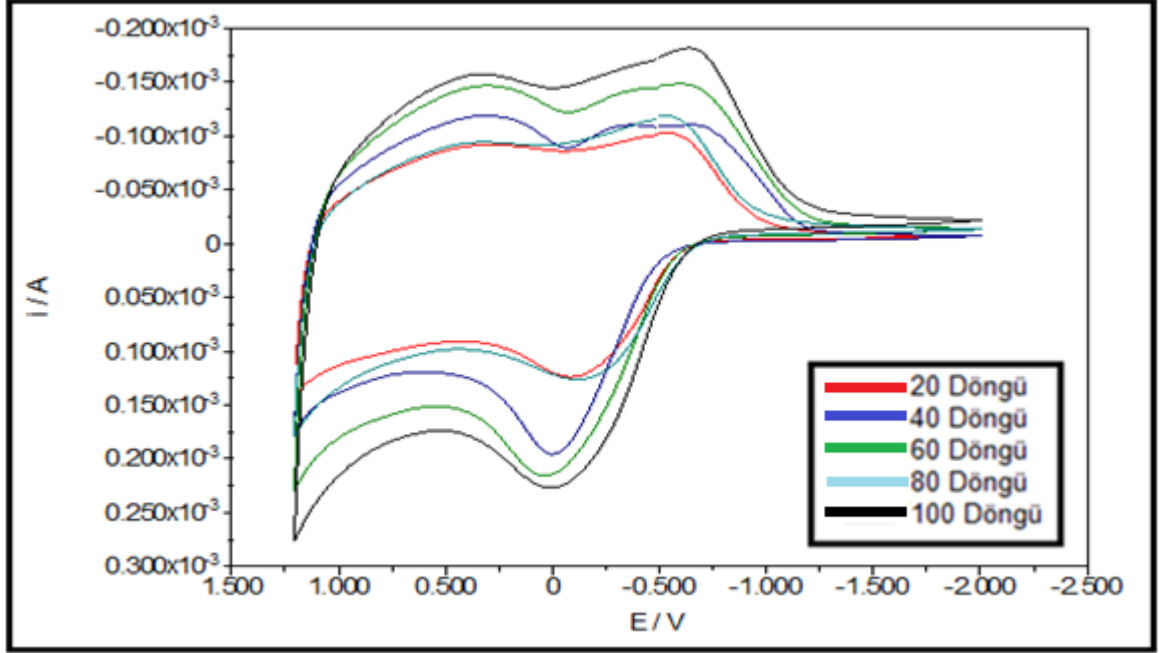
0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltilerinde elde edilen sülfolanmış polipirolün davranışı, potansiyel taramalı olarak asetonitril içinde 0.1 M TBASO₃F ve 0.1 M TBAP çözeltileri kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 6.10. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile artan döngü sayılarında elde edilen polipirolün, 0.1 M TBASO₃F ve asetonitril boş çözeltisi içindeki davranışı (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 6.10.'da 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltilerinde elde edilen sülfolanmış polipirolün artan döngü sayısı, 0.1 M TBASO₃F ve asetonitril içinde incelenmiştir. Burada polipirolün, yükseltgenme ve indirgenmesini görebiliriz. Yükseltgenme sırasında polipirol halkalarının bir kısmı pozitif yüklenir ve polipirol yapısına, sülfolama sırasında oluşmuş polimer zincirindeki SO₃⁻ grupları bağlanır. (self doped, kendiliğinden katkılanma)

Polipirolün indirgenmesi sırasında ise polipirol halkasındaki pozitif yükler kaybolur, bu şekilde polimer yapısında serbest kalan SO_3^- gruplarını karşı anyon olarak film yapısına çözültiden TBA^+ katyonları geçer. Artan döngü sayısı ile, polimerizasyon sırasındaki akımın küçük artışlar göstermesi sülfolama ve katkılamanın az miktarda arttığını gösterir.

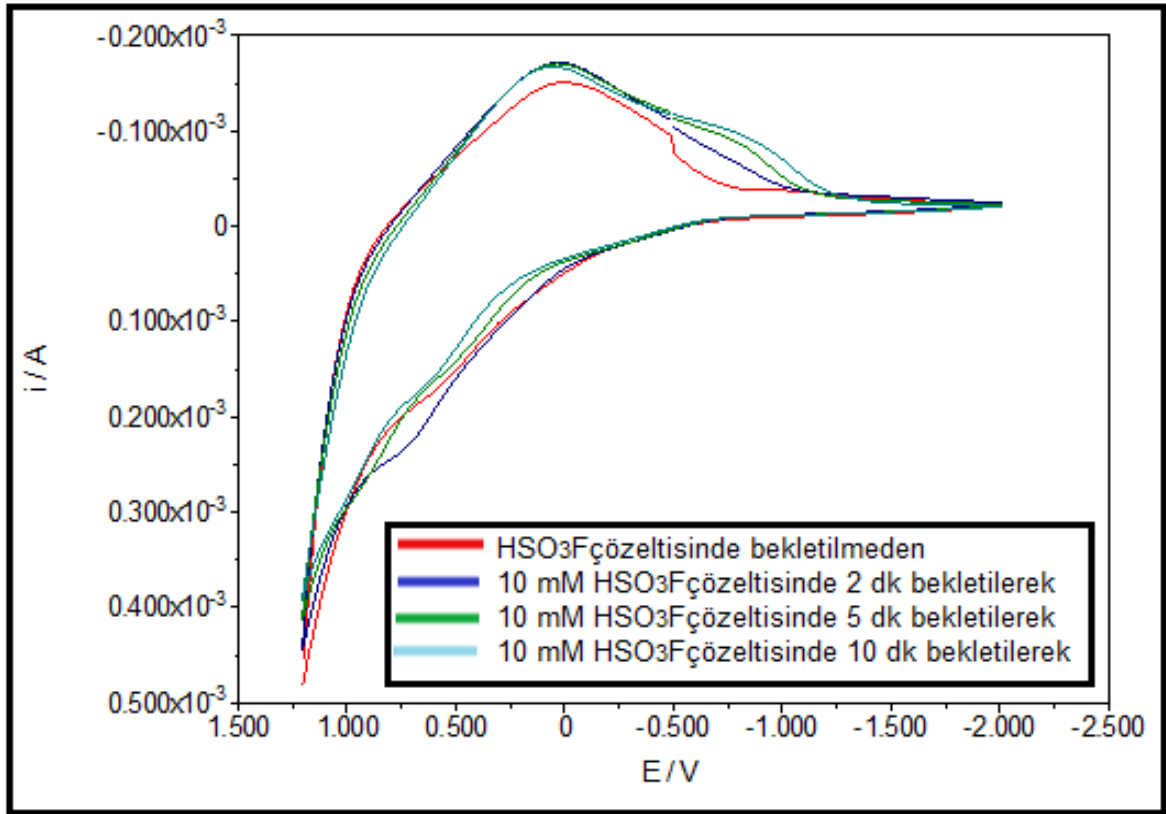


Şekil 6.11. 0.1 M TBASO_3F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile artan döngü sayılarında elde edilen polipirolün, 0.1 M TBAP ve asetonitril boş çözültisi içindeki davranışı (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v : 50 mV/s)

Şekil 6.11.'de 0.1 M TBASO_3F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözültülerinde potansiyel taramalı olarak elde edilen sülfolanmış polipirolün dönüşümlü voltamaogramları, 0.1 M TBAP ve asetonitril içinde +1.2 ile -2 V (referans elektrot: Ag/AgCl) arasında incelenmiştir. Polipirolün, kalınlık artışına bağlı olarak yükseltgenme ve indirgenmesini net bir şekilde görmekteyiz. Kalınlık arttıkça yükseltgenme ve indirgenme pikleri, daha da keskinleşmektedir. 20 döngüde yükseltgenme piki görülürken, indirgenme piki net bir şekilde görülmemektedir.

6.2.1.1. Polipirolün, artan sürelerde 10 mM HSO₃F çözeltisi içinde bekletildikten sonra susuz çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışı

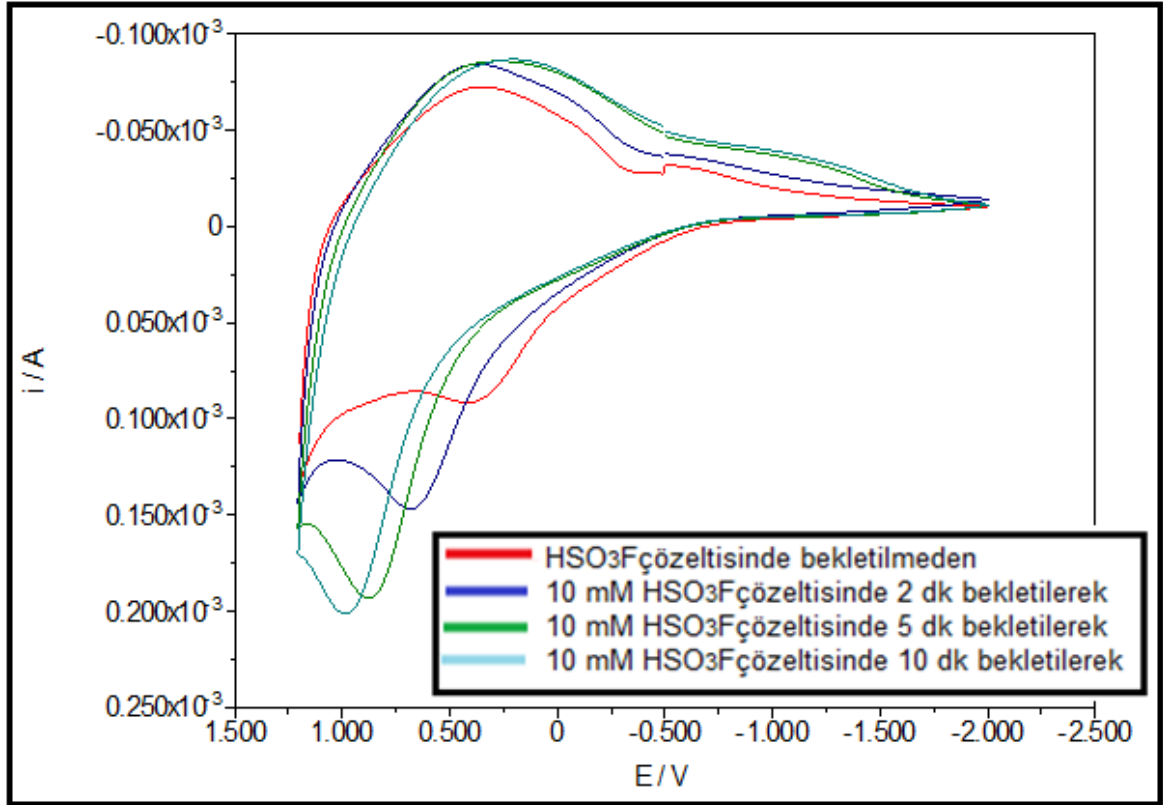
Polipirol, 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltilerinde elde edildikten sonra 10 mM HSO₃F çözeltisinde artan sürelerde (2, 5 ve 10 dakika) bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F ve 0.1 M TBAP içeren asetonitril çözeltilerinde sonradan sülfolamanın etkisi incelenmiştir. TBASO₃F varlığında elektrokimyasal yükseltgenme sırasında, HSO₃F oluşmakta ve elektrokimyasal polimerizasyonla birlikte sülfolamada gerçekleşmektedir. Bu deneyde, elektrokimyasal yolla elde edilen sülfolanmış polipirolün, çözelti ortamında HSO₃F kullanılarak sadece sülfolama derecesinin artırılıp artırılamayacağı kontrol edilmiştir.



Şekil 6.12. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 20 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃F çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 6.12’de görüldüğü gibi HSO_3F çözelti ortamında iyi bir sülfolayıcı olmamakla birlikte elektrokimyasal polimerizasyon sırasında elektrot yüzeyinde polimerizasyonla birlikte sülfolama gerçekleşmektedir.

Ek 10-13’de verilen voltamogramlarda, 0.1 M TBASO_3F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde 40, 60, 80 ve 100 döngü ile elde edilen polipirolün, 10 mM HSO_3F çözeltilerinde değişen sürelerde (2, 5 ve 10 dakika) bekletilerek elde edilen voltamogramları görülmektedir. Yüksek döngü sayılarında bile HSO_3F çözeltisi içindeki sülfolama artışını gösterecek kaydedilir bir sonuç gözlenememiştir.

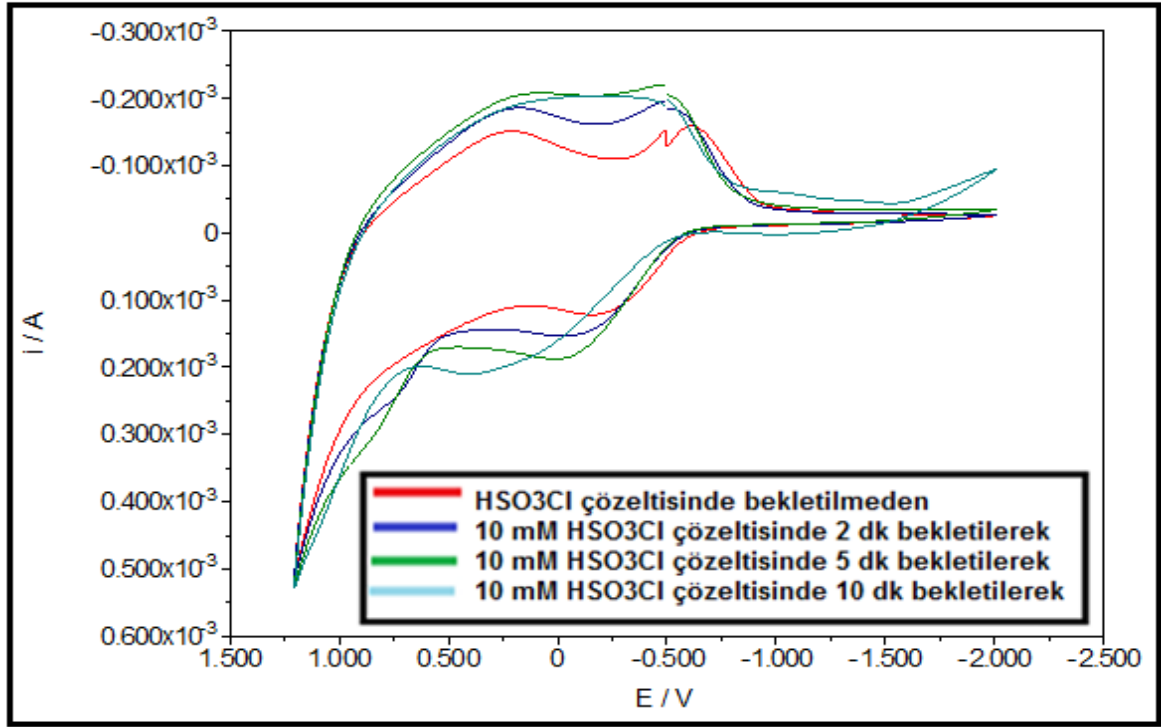


Şekil 6.13. 0.1 M TBASO_3F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 20 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO_3F çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 6.13 ve Ek 6-9 arasında, 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elde edilen polipirolün artan döngü sayılarında (20, 40, 60, 80 ve 100 döngü) 10 mM HSO₃F çözeltilerinde değişen sürelerde (2, 5 ve 10 dakika) bekletilerek 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde elde edilen voltamogramları görülmektedir. Şekil 6.13'de ve ek 6-7'de (20, 40 ve 60 döngü ile elde edilen polipirol) sonradan sülfolama süresi arttıkça sülfolamanın etkisinin arttığı, yükseltgenme potansiyellerinin daha pozitif gerilimlere kaydığını gözlenmektedir. Ek 8-9'da (80 ve 100 döngü ile elde edilen polipirol) ise 10 dakika 10 mM HSO₃F çözeltisi ile sülfolandığında sülfolama seviyesinin çok değişmediği görülmektedir. HSO₃F çözeltisinde, elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, asit çözeltisi içinde bekletme süreleri arttıkça yükseltgenme pikinin daha pozitif değerler kaydığını görmekteyiz. Bu durum sülfolama derecesinin giderek artması nedeniyle iletkenliğin azalmasının bir sonucudur.

6.2.1.2. Polipirolün, artan sürelerde 10 mM HSO₃Cl çözeltisi içinde bekletildikten sonra susuz çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışı

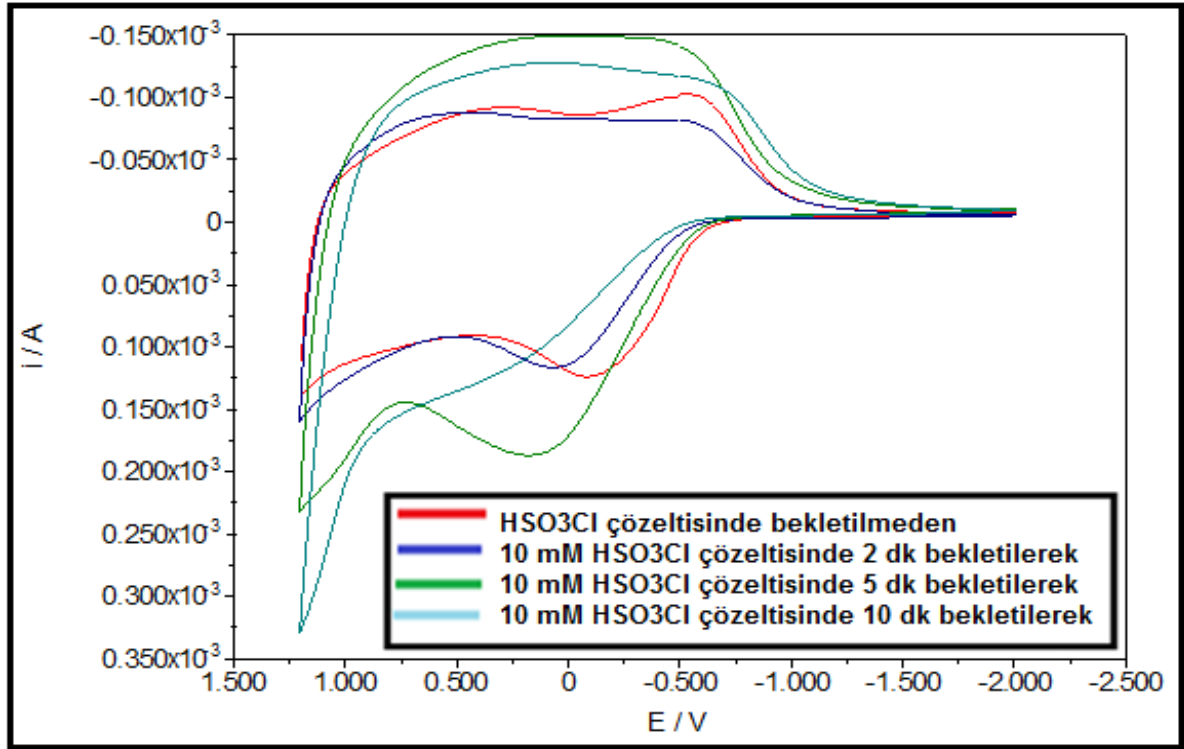
Polipirol, 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltilerinde elde edildikten sonra 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde değişen sürelerde (2, 5 ve 10 dakika) bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F ve 0.1 M TBAP destek elektrolitlerini içeren asetonitril çözeltilerinde sonradan sülfolamanın ve klorlamanın etkisi incelenmiştir.



Şekil 6.14. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 20 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti içeren asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 6.14 ve Ek 18-21 arasındaki voltamogramlarda, 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elde edilen polipirolün, artan döngü sayılarında (20, 40, 60, 80 ve 100 döngü), 10 mM HSO₃Cl çözeltilerinde değişen sürelerde (2, 5 ve 10 dakika) bekletilerek elde edilen voltamogramları görülmektedir.

Şekil 6.14'da, 20 döngü sonunda elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde farklı sürelerde bekletildikten sonraki davranışı görülmektedir. Polipirolün, sonradan sülfolanmasının gerçekleştiğini ve artan sürelerde sülfolanmasında arttığını söylemek mümkündür. Benzer durum Ek 20-21'deki voltamogramlarda da söz konusu olmasına rağmen Ek 18 ve 19'da 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 10 bekletildiği durumda yükseltgenme pikinin kaybolduğu ve sülfolanmanın gerçekleşmediği bir durum mevcuttur. Sülfolama sırasında gerilim pozitif potansiyeller kaymaktadır.



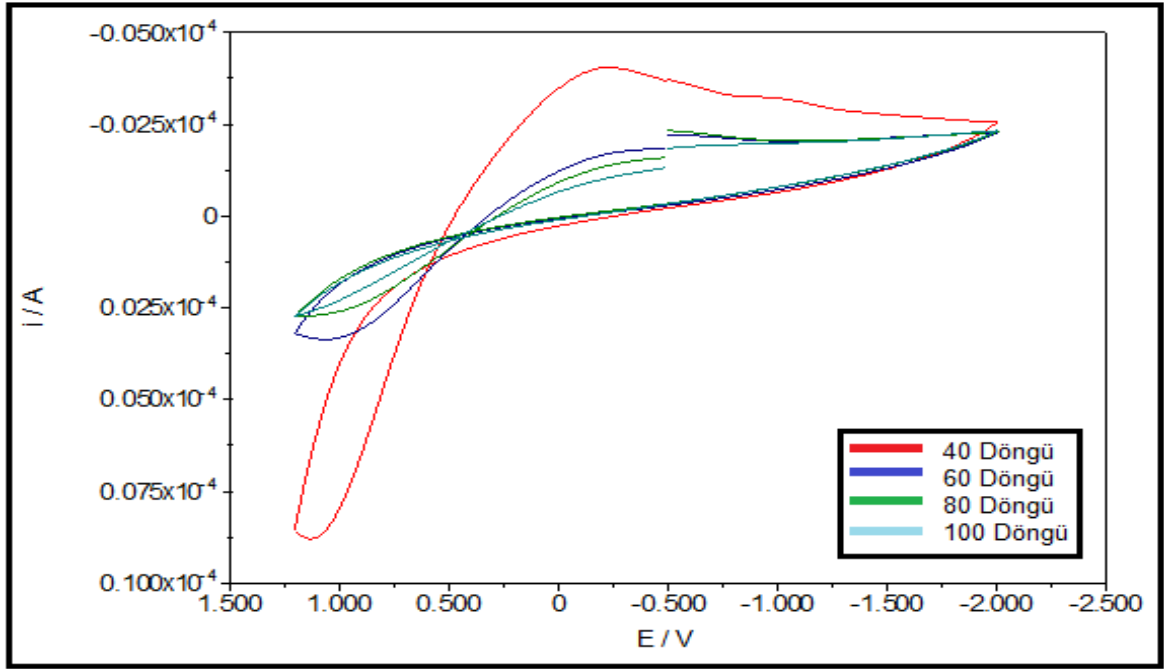
Şekil 6.15. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 20 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

Şekil 6.15 ve Ek 14-17 arasında voltamogramlarda, 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elde edilen polipirolün, artan döngü sayılarında (20, 40, 60, 80 ve 100 döngü), 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde değişen sürelerde (2, 5 ve 10 dakika) bekletilerek 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içindeki davranışı görülmektedir.

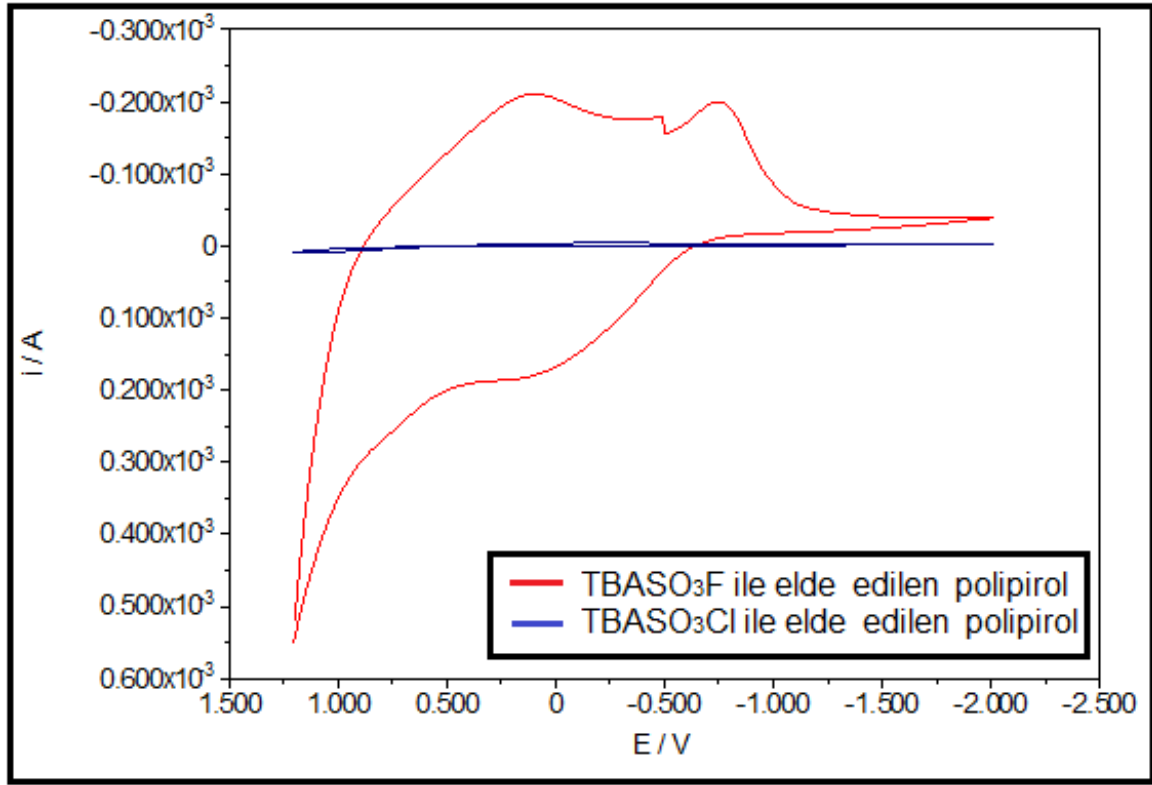
Şekil 6.15'de ve Ek 14-17'deki voltamogramlarda, HSO₃Cl çözeltisinde sülfolama süresi arttıkça sülfolamanın etkisinin arttığını ve özellikle 5 ve 10 dakika HSO₃Cl çözeltisinde bekledikten sonra yükseltgenme pikindeki artış ve pozitif gerilimlere kayma, sülfolamanın büyük ölçüde arttığını göstermektedir.

6.2.2. 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti varlığında asetonitril çözeltilerinde elde edilen polipirolün susuz ortamda elektrokimyasal davranışı

0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde elde edilen sülfolanmış ve klorlanmış polipirol filmleri, Şekil 6.10'da da anlatıldığı gibi oldukça ince ve iyi bir iletken polimer özellikleri göstermeyen filmlerdir. Bu polipirol filmleri, susuz ortamda 0.1 M TBAP ve 0.1 M TBASO₃Cl destek elektrolitlerini içeren asetonitril içinde incelenmiştir.

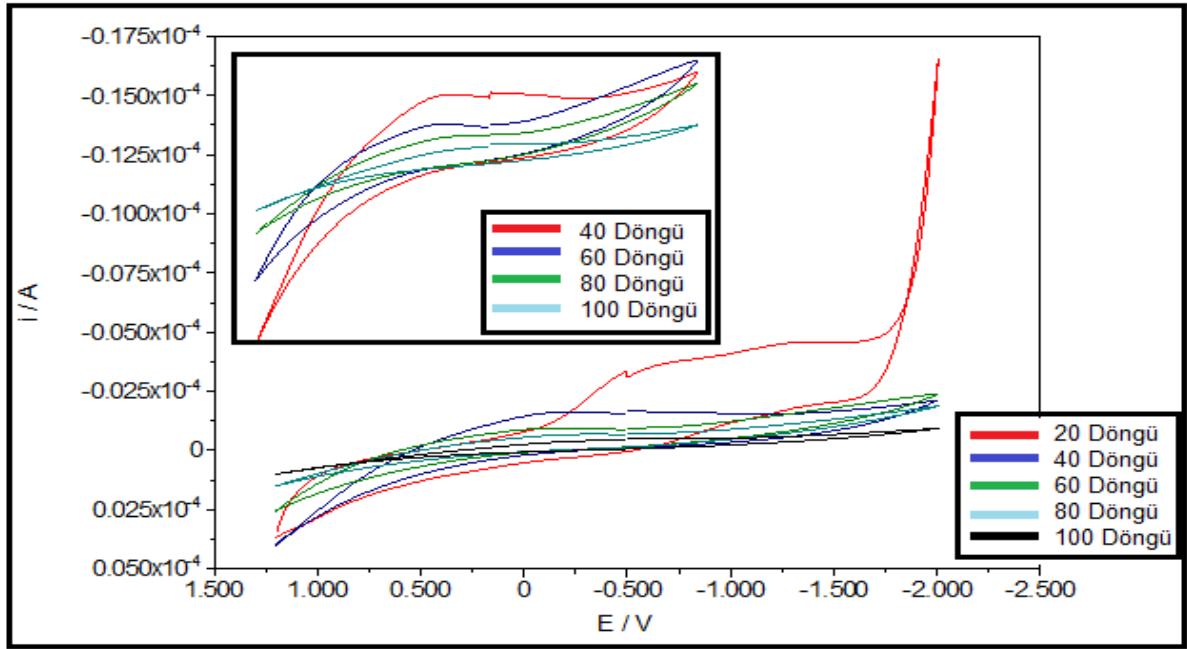


Şekil 6.16. 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile artan döngü sayılarında elde edilen polipirol filminin 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içindeki davranışı (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



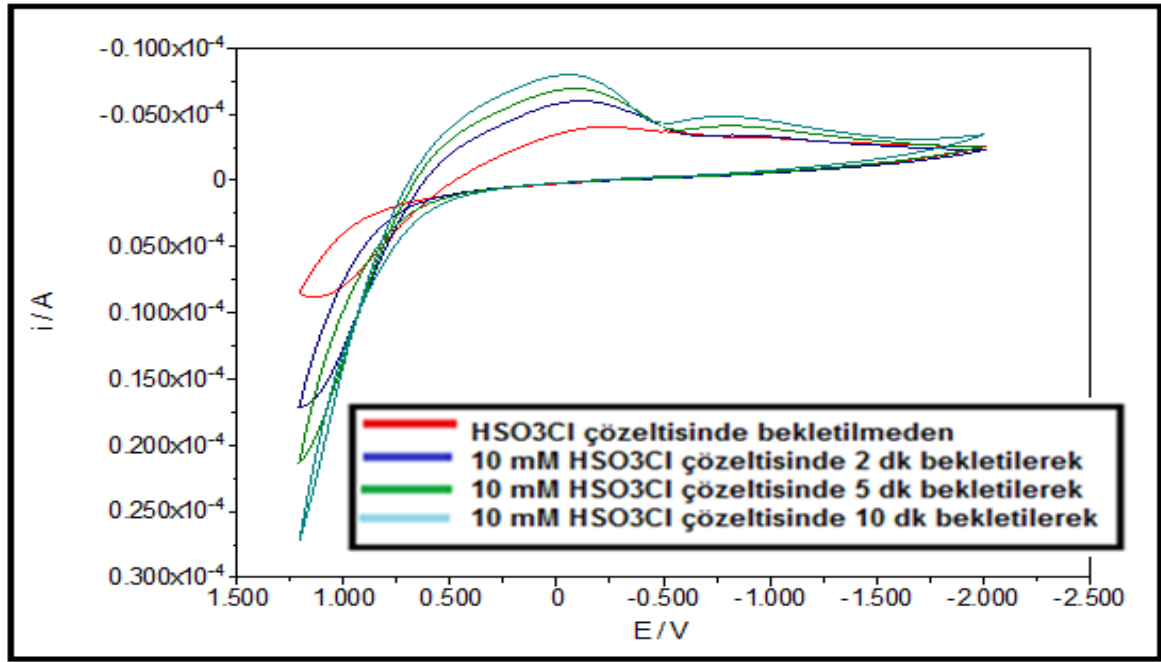
Şekil 6.17. TBASO₃Cl destek elektroliti (40 döngü) ve TBASO₃F destek elektroliti varlığında (20 döngü) elde edilmiş polipirol filmlerin susuz boş çözeltileri içinde kıyaslanması

Şekil 6.16'da artan döngü sayılarında sülfolanmış ve klorlanmış polipirol filmlerinin, 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti ve asetonitril içeren çözeltide alınan voltamogramlarında görüldüğü gibi elde edilen polipirolün elektroaktivitesi giderek azalmaktadır. Bu davranış elektropolimerizasyon ve sülfolanmanın yanı sıra pirol halkasının ve dolayısıyla polipirolün klorlanması nedeniyledir. 40 döngüde elde edilen klorlanmış ince polipirol filmlerinin davranışında görüldüğü gibi HSO₃F çözeltilerinde elde edilen polipirol filmleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 6.17) yükseltgenme gerilimi daha yüksek pozitif gerilimlere kaymaktadır. Şekil 6.17'de klorlanmış polipirole ait dönüşümlü voltamogramda aynı akım skalasında HSO₃F ortamında sülfolanmış polipirol filminin voltamogramı ile karşılaştırıldığında kaydedilir bir akım gözlenmemektedir. Bu aynı sürelerde elektropolimerizasyonla elde edilmiş klorlanmış polipirol oluşum hızının çok düşük olduğunu da göstermektedir.



Şekil 6.18. 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile artan döngü sayılarında elde edilen polipirolün, 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içindeki davranışı (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v : 50 mV/s)

Şekil 6.18.'de sülfolanmış ve klorlanmış polipirol filminin 0.1 M TBAP destek elektrolit varlığında asetonitril boş çözeltisi içindeki davranışı görülmektedir. Voltamogramın 40 döngüden sonraki voltamogramı şekil 6.17'de üstte görülmektedir ve polimerizasyon sırasındaki akım değeri -0.3×10^{-5} ile $+0.5 \times 10^{-5}$ akım aralığında değişmektedir. TBASO₃Cl destek elektroliti varlığında yapılan polimerizasyonlar çok ince kaplandığı ve 20 döngü alınarak yapılan polimerizasyonda -2 V civarında ani bir artış görüldüğü için 40 döngü sonrasında görülen voltamogramları ayrıca gösterilmiştir. Polimerizasyon sırasındaki akım 40 döngüden sonra küçük değişikliklerle azalması, elektrokimyasal aktivitesinin döngü sayısı artışıyla azaldığını göstermektedir.



Şekil 6.19. 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti ve 0.1M pirol varlığında asetonitril içinde 40 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃Cl boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)

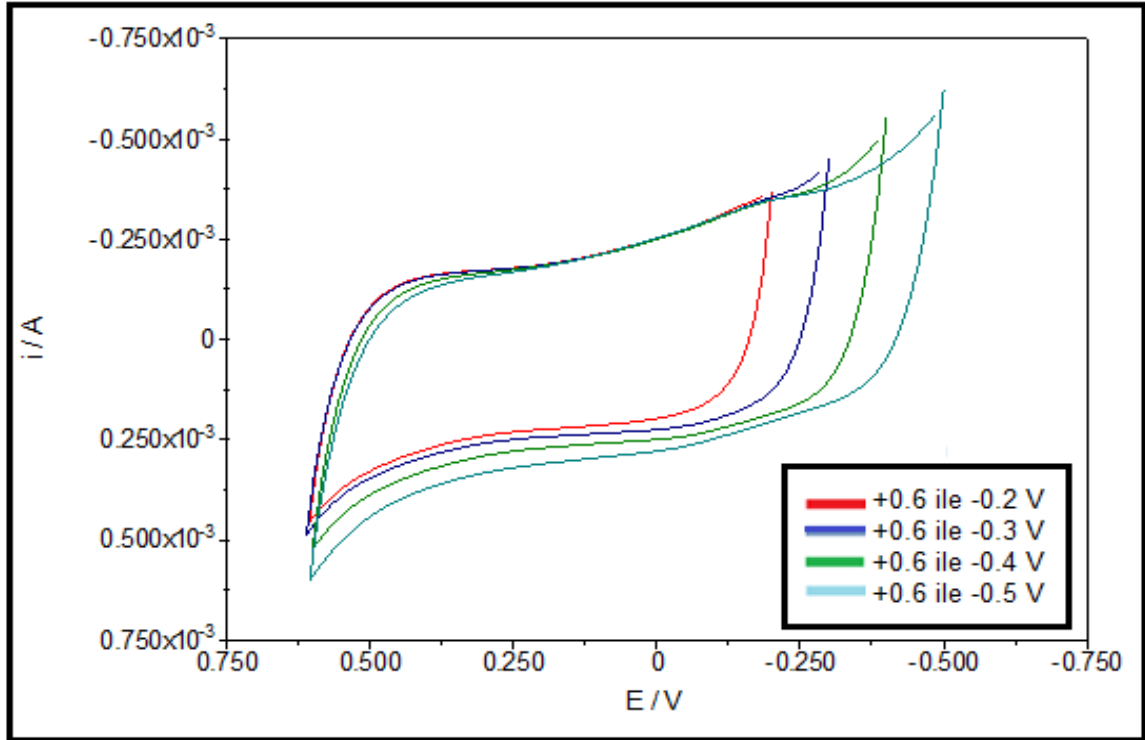
Şekil 6.19'de 0.1 M TBASO₃Cl destek elektrolit çözeltisi içinde elde edilen polipirol filminin, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde artan sürelerde (2, 5 ve 10 dakika) bekletildikten sonra 10 mM TBASO₃Cl ve asetonitril çözeltisi içinde voltamogramları alınarak sonradan sülfolamanın etkisi incelenmiştir. Geri döngüdeki indirgenme akımlarının artışı sülfolamanın artması nedeniyledir.

Benzer şekilde 0.1 M TBASO₃Cl destek elektrolit çözeltisi içinde elde edilen polipirol filminin, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP destek elektroliti ve asetonitril çözeltisi içinde voltamogramları alınarak sonradan sülfolamanın etkisine bakılmıştır. Sonradan sülfolamanın gerçekleşmediği ve hatta 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde artan sürelerde bekledikçe akımda düşüş gözlenmiştir. (Ek 25)

6.3. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilen katkılanmış ve sülfolanmış polipirolün sulu ortam çalışmaları

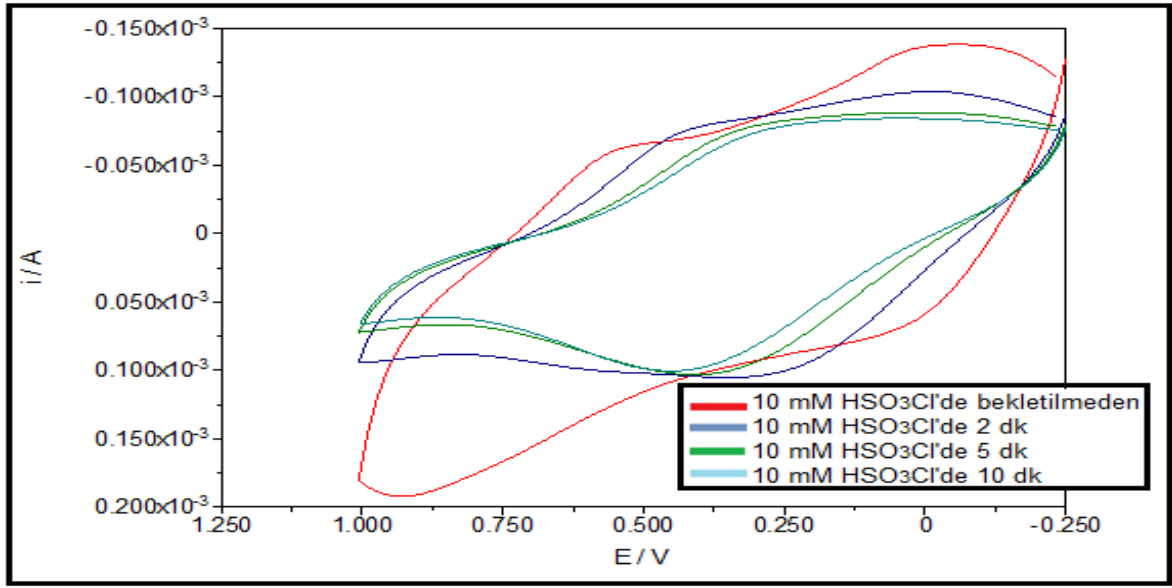
6.3.1. Florosülfonik asit çözeltilerinde sülfolanmış polipirolün sulu H_2SO_4 çözeltisinde elektrokimyasal davranışı

0.1 M $TBASO_3F$ destek elektroliti ve 0,1 M pirol içeren asetonitril çözelti içinde elde edilen polipirolün, 0,1 M H_2SO_4 içeren sulu çözeltilerde elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Sulu çözeltilerde yapılan çalışmalar sırasında, kullanılan elektrot malzemesine (Pt, C veya iletken polimer), çözelti pH'sına bağlı olarak yüksek negatif potansiyellerde suyun bozunması gerçekleşip H_2 gazı açığa çıktığı için çalışılmamaktadır. Bu nedenle çalışma aralığı farklı negatif potansiyeller deneyerek bulunmuştur. 0,1 M H_2SO_4 içeren sulu çözeltilerde -0.5 V'a (referans elektrot: doymun kalomel elektrot) kadar alınan voltamogramlar oldukça iyi sonuçlar vermektedir (Şekil 6.20), bu potansiyelden sonra ise bozunma meydana gelmektedir.

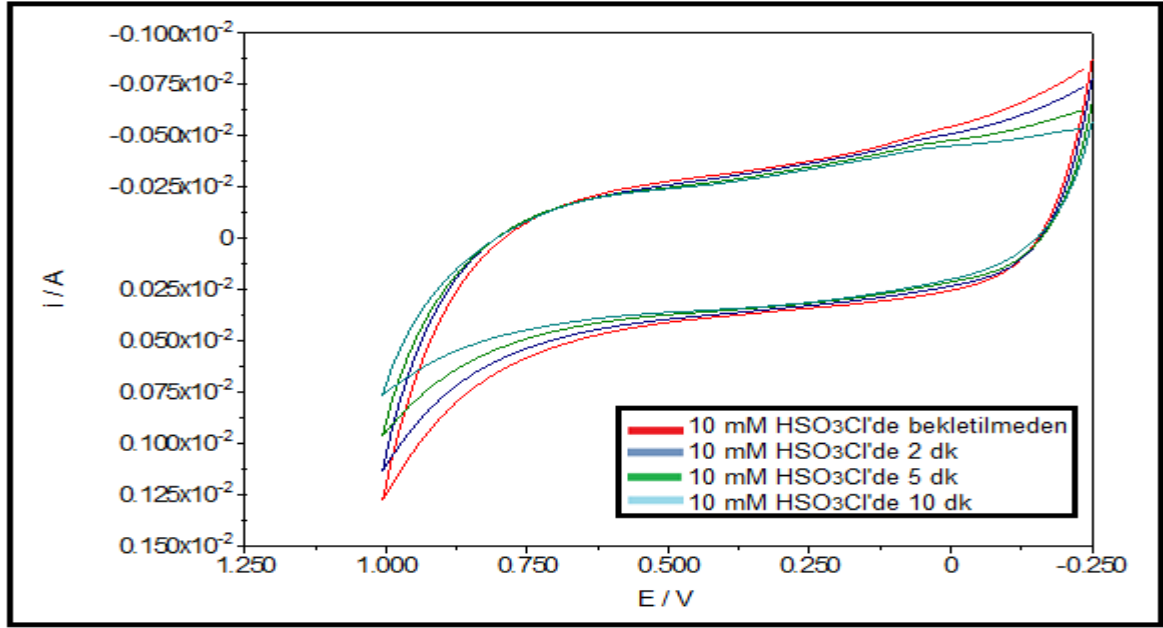


Şekil 6.20. 0.1 M $TBASO_3F$ destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 20 döngüde elde edilen polipirolün, 0.1 M H_2SO_4 sulu boş çözeltisi içinde negatif değerde artan potansiyele bağlı olarak alınan voltamogramlar (referans elektrot: doymun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)

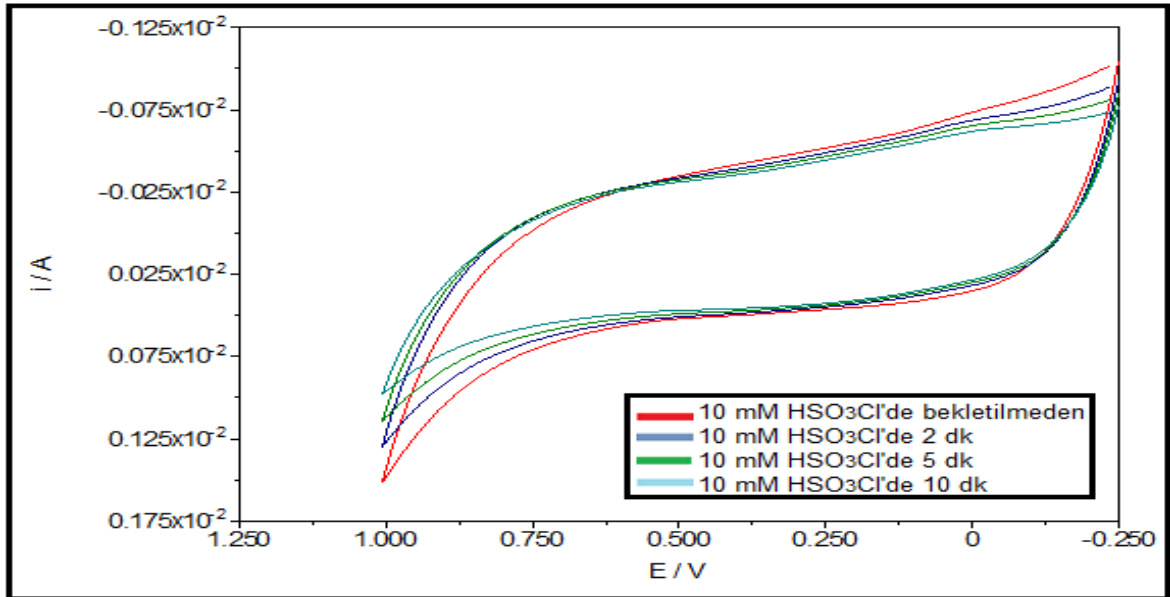
Şekil 6.20'de TBASO₃F destek elektroliti varlığında 20 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polipirolün, sulu çözeltideki davranışı artan negatif potansiyel değerlerinde incelenmiştir. Artan negatif potansiyel değerleri ile birlikte yükseltgenme bölgesinde akımın küçük farklarla arttığı gözlenmiştir. Dönüşümlü voltamogramlardan görüldüğü gibi sülfolanmış polipirolün, dikdörtgen görünümüne yakın dönüşümlü voltamogramı, ideal süperkapasitör davranışının temel göstergesidir.



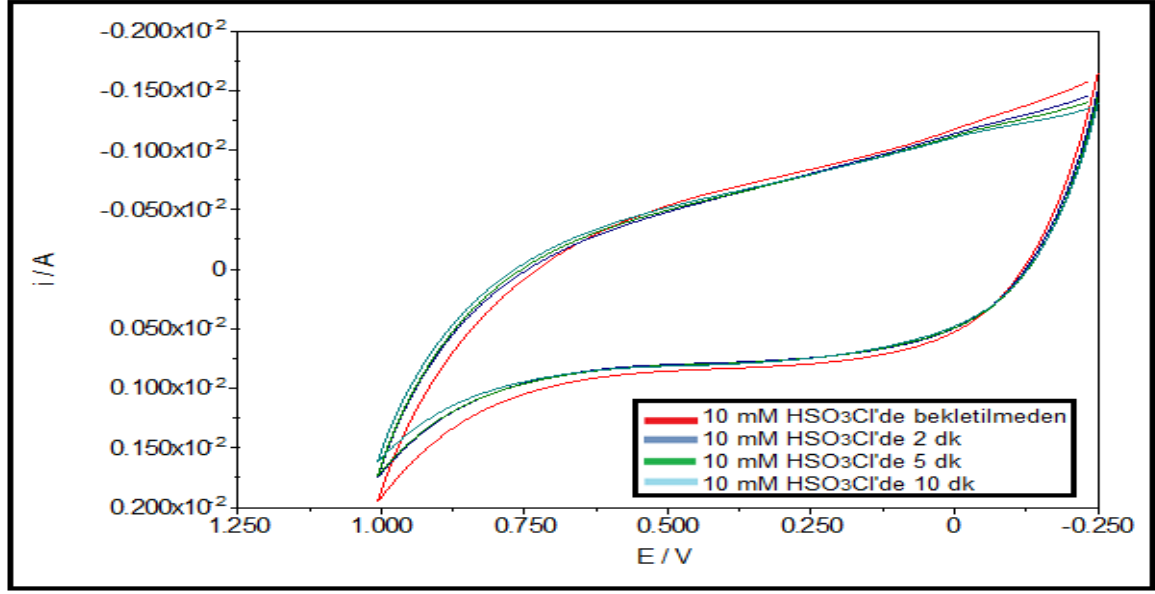
Şekil 6.21. 0.1 M TBASO₃F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 10 döngüde elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)



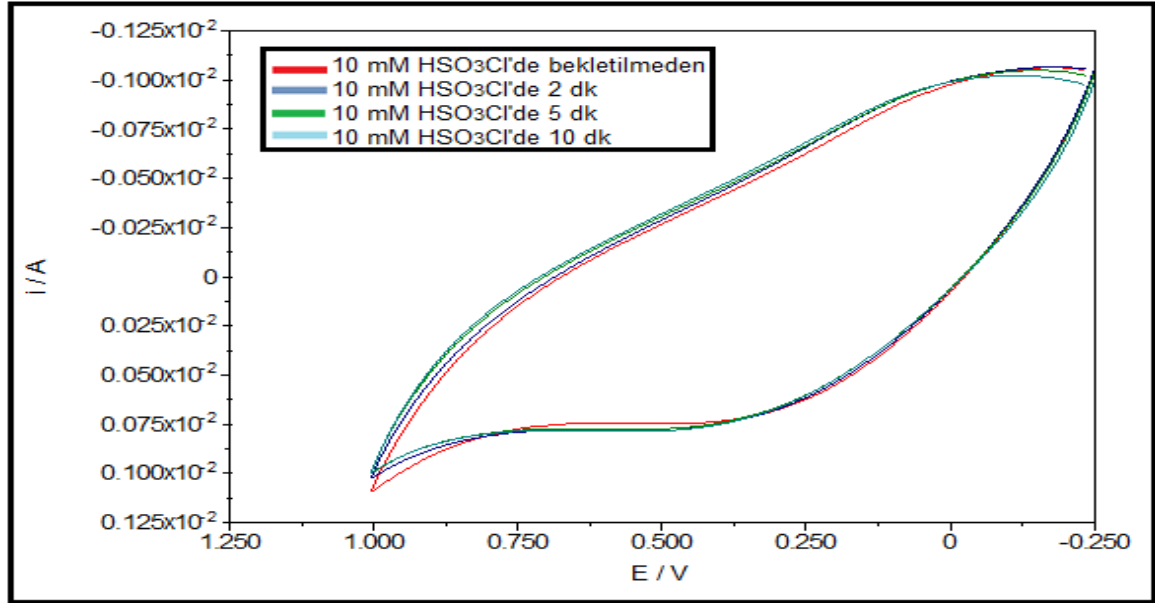
Şekil 6.22. 0.1 M TBASO₃F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 20 döngüde elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)



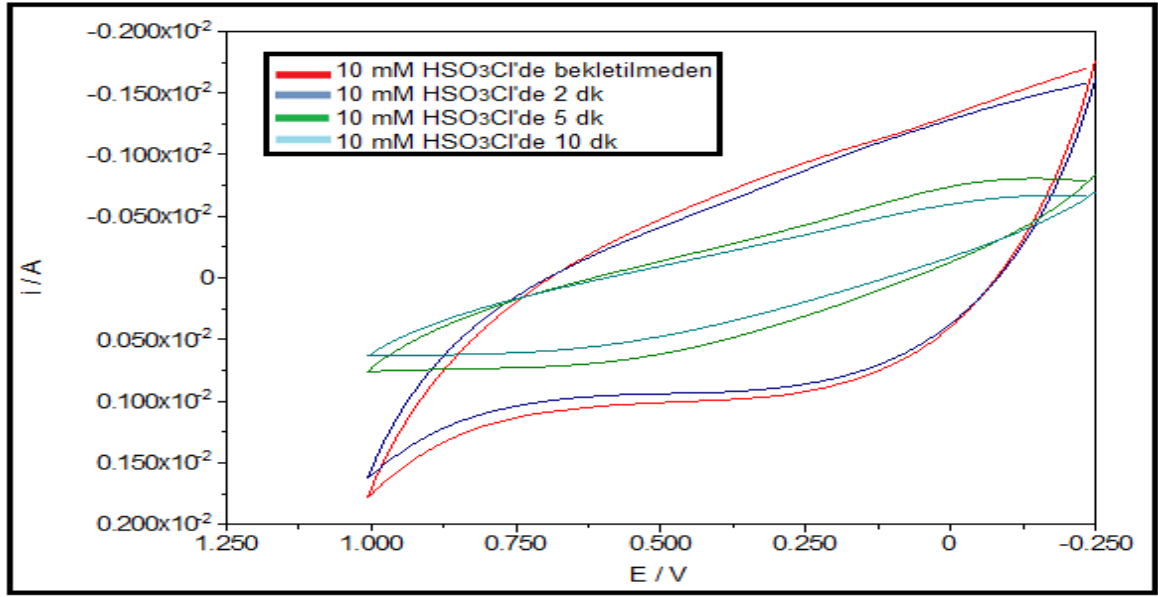
Şekil 6.23. 0.1 M TBASO₃F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 40 döngüde elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)



Şekil 6.24. 0.1 M TBASO₃F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 60 döngüde elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)



Şekil 6.25. 0.1 M TBASO₃F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 80 döngüde elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)

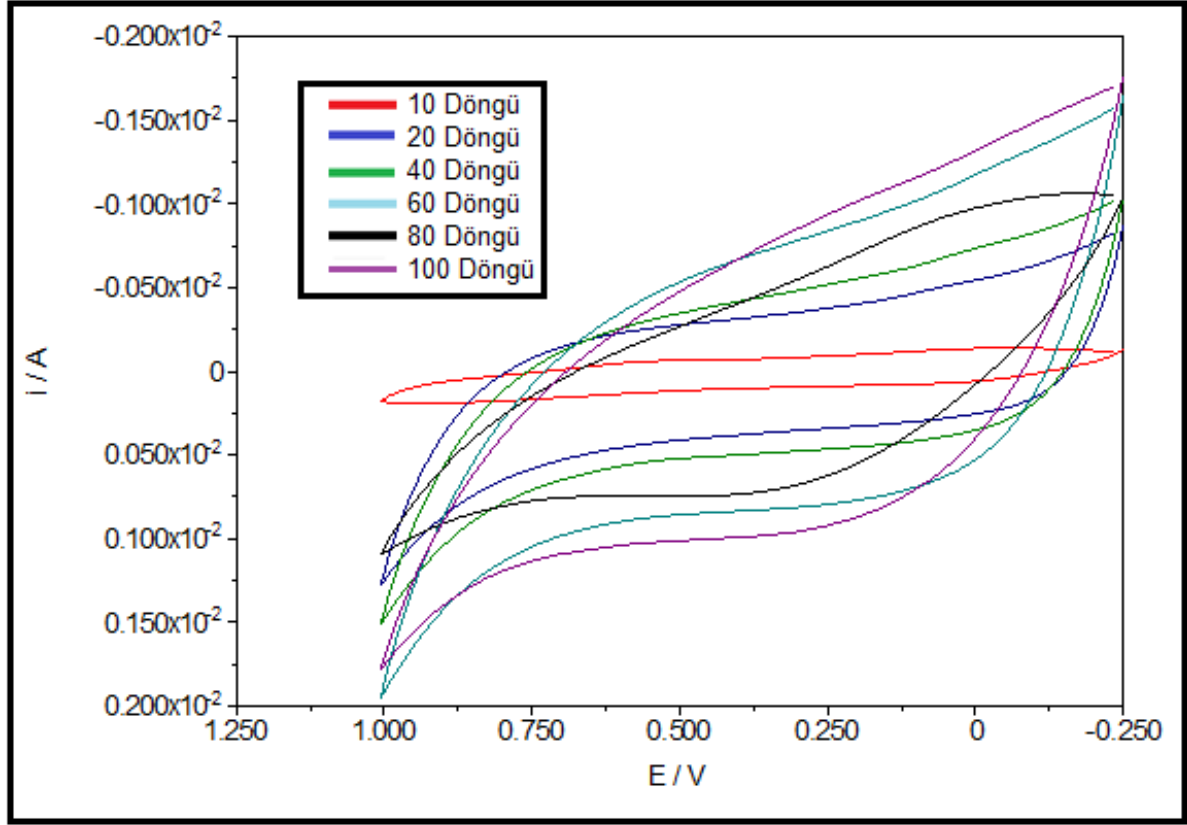


Şekil 6.26. 0.1 M TBASO₃F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 100 döngüde elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)

Şekil 6.21-26 arasındaki voltamogramlarda, 0.1 M TBASO₃F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonla 10, 20, 40, 60, 80 ve 100 döngüde elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra 0.1 M H₂SO₄ sulu çözeltisi içinde elde edilen voltamogramları görülmektedir. Voltamogramlardan görüldüğü üzere HSO₃Cl çözeltisi ile sonradan sülfolama süperkapasitif özelliklerinin değişimi üzerine etkin değildir.

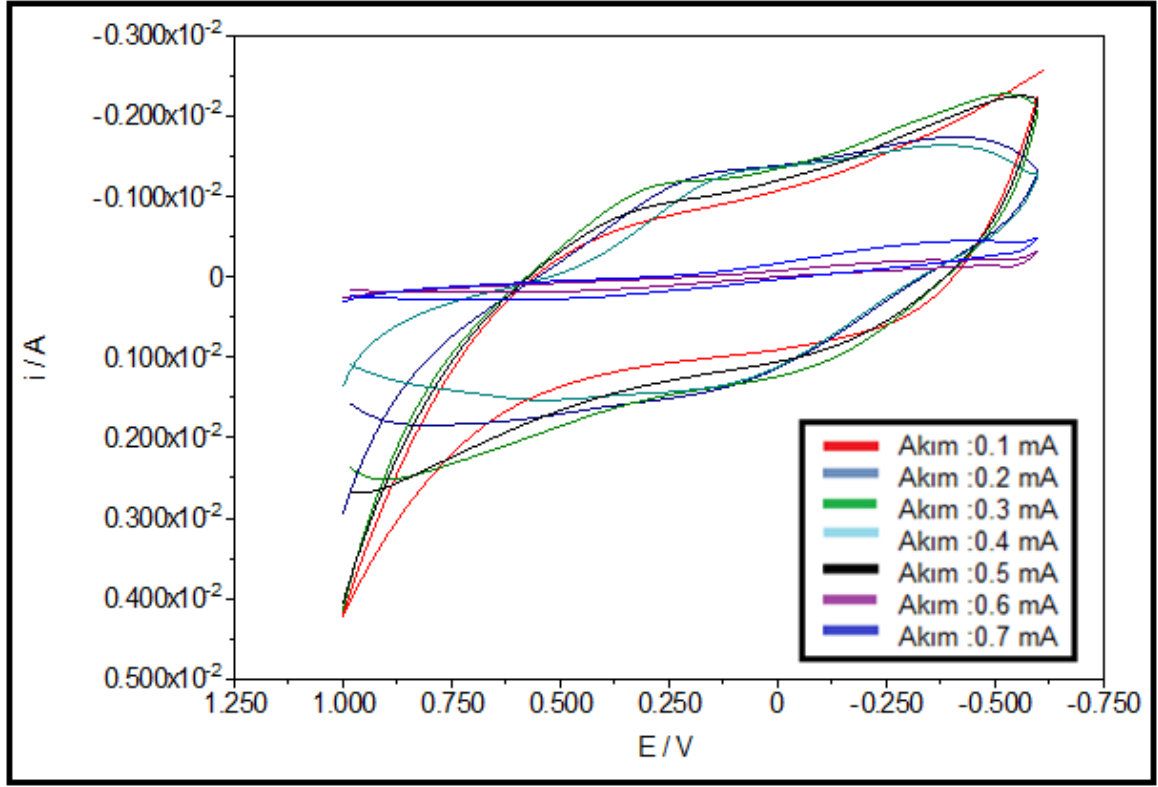
Şekil 6.21'de 10 döngü ile elde edilen polipirol filmi çok ince olduğu için ideal bir süperkapasitif özellik gösteren bir voltamogram elde edilememiştir.

Şekil 6.22-23'de 20 ve 40 döngü ile yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, sulu çözeltideki davranışı sülfolanmış polipirolün süperkapasitans etkisini ortaya koymaktadır.



Şekil 6.27. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan döngü sayılarında elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)

Şekil 6.27’de 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polipirolün, artan döngü sayısındaki davranışı, H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içinde incelenmiştir. Artan döngü sayısı ile beraber polimerizasyon sırasındaki sülfolamanın arttığı, polimerizasyon sırasındaki akımın artmasından anlaşılmaktadır.

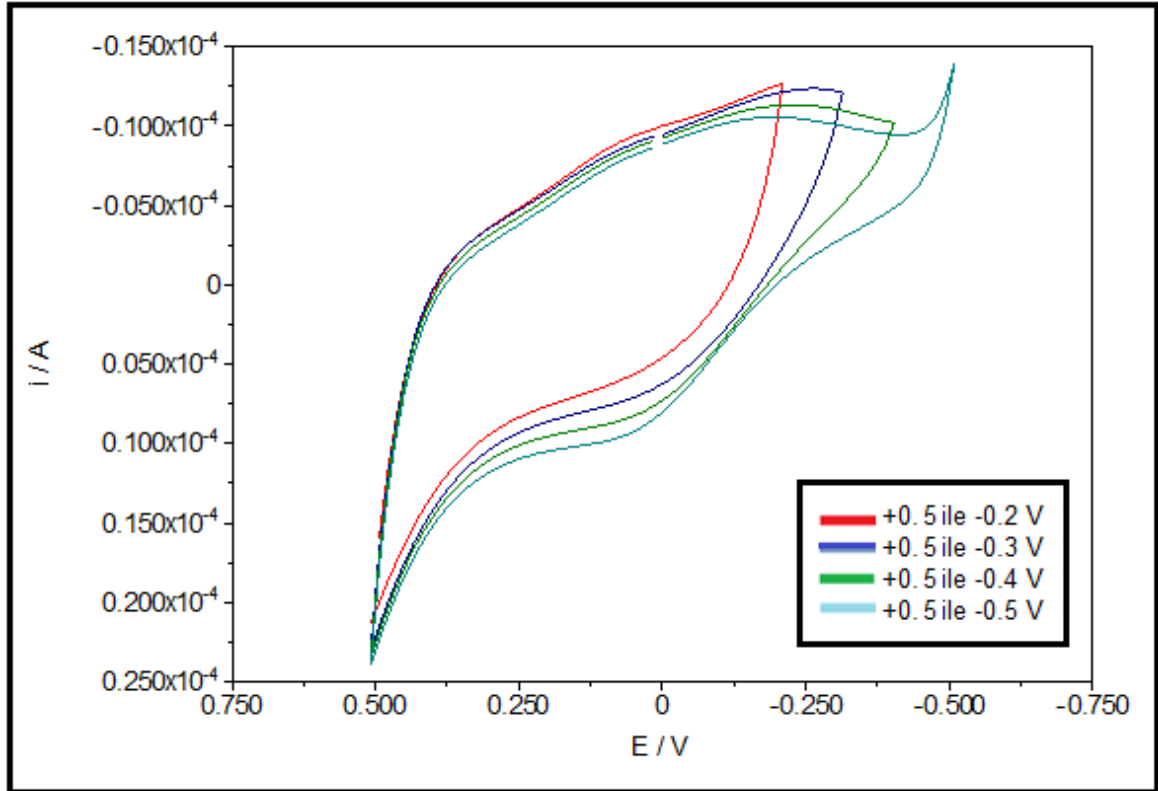


Şekil 6.28. 0.1 M TBASO₃F destek elektrolit ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde yük 0.2 C olacak şekilde sabit akım yöntemiyle elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doymuş kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)

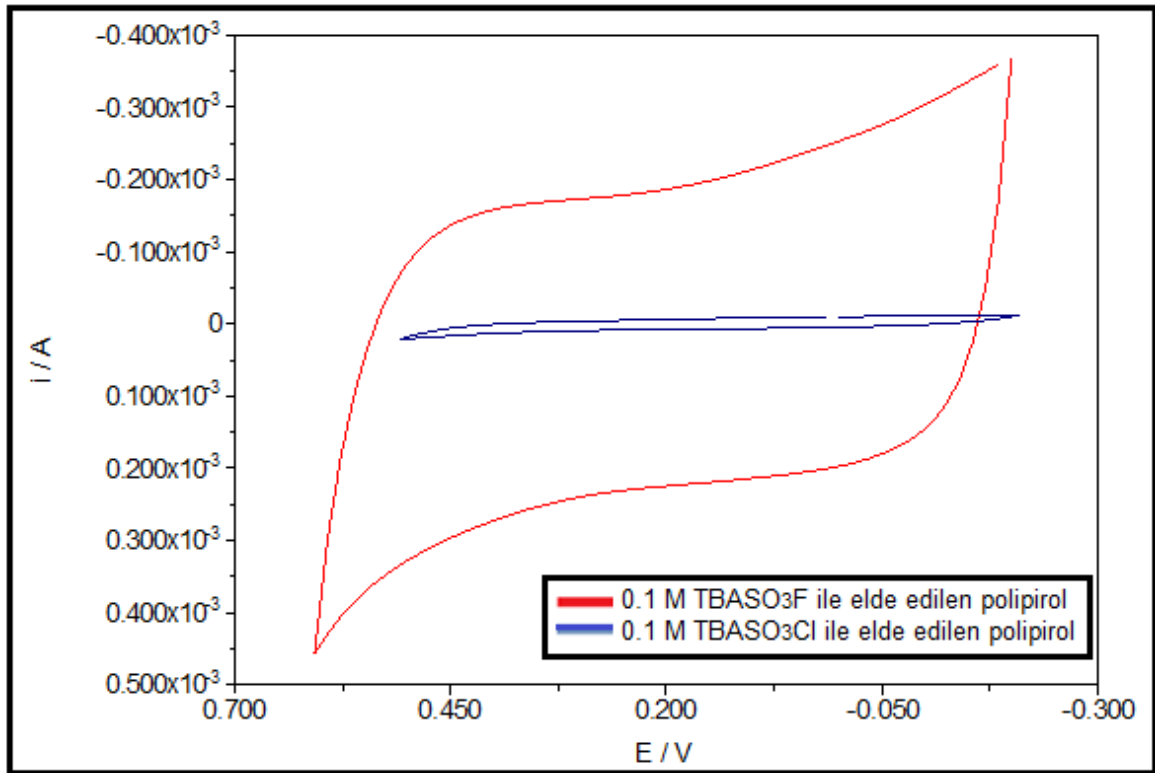
Şekil 6.28’de 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde sabit akım yöntemiyle, artan akım miktarlarında yük 0.2 C olacak şekilde elde edilen polipirolün, H₂SO₄ sulu çözeltisi içindeki davranışı görülmektedir. Polimerizasyon için uygulanan sabit akımın 0.1-0.5 mA olarak uygulandığı deneylerde elde edilen sülfolanmış polipirol örneklerinin kapasitans değerleri oldukça yüksektir. Bununla birlikte artan akım miktarı ile birlikte elde edilen sülfolanmış polipirolün gözenekliliği ve aşırı yükseltgenmesi söz konusu olduğundan yüksek akım yoğunluklarında kapasitans büyük ölçüde düşmektedir.

6.3.2. Klorosülfonik asit çözeltilerinde sülfolanmış polipirolün sulu H₂SO₄ çözeltisinde elektrokimyasal davranışı

0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti ve 0,1 M pirol içeren asetonitril çözelti içinde 40 döngü ile elde edilen polipirolün, 0,1 M H₂SO₄ içeren sulu çözeltilerde elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Farklı negatif potansiyel değerlerinde alınan voltamogramlardan da görüldüğü üzere -0.4 V (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) üzerinde bozunma meydana gelmektedir (Şekil 6.29). TBASO₃Cl destek elektroliti varlığında polipirol oluşumunun ve sülfolanmasının yavaş olduğu, sulu çözelti içinde alınan boş çözelti voltamogramdaki 1.0×10^{-5} A'lık akım değerlerine bakılarak söylenebilir.



Şekil 6.29. 0.1M TBASO₃Cl destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polipirolün, 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içinde negatif değerde artan potansiyele bağlı olarak alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)

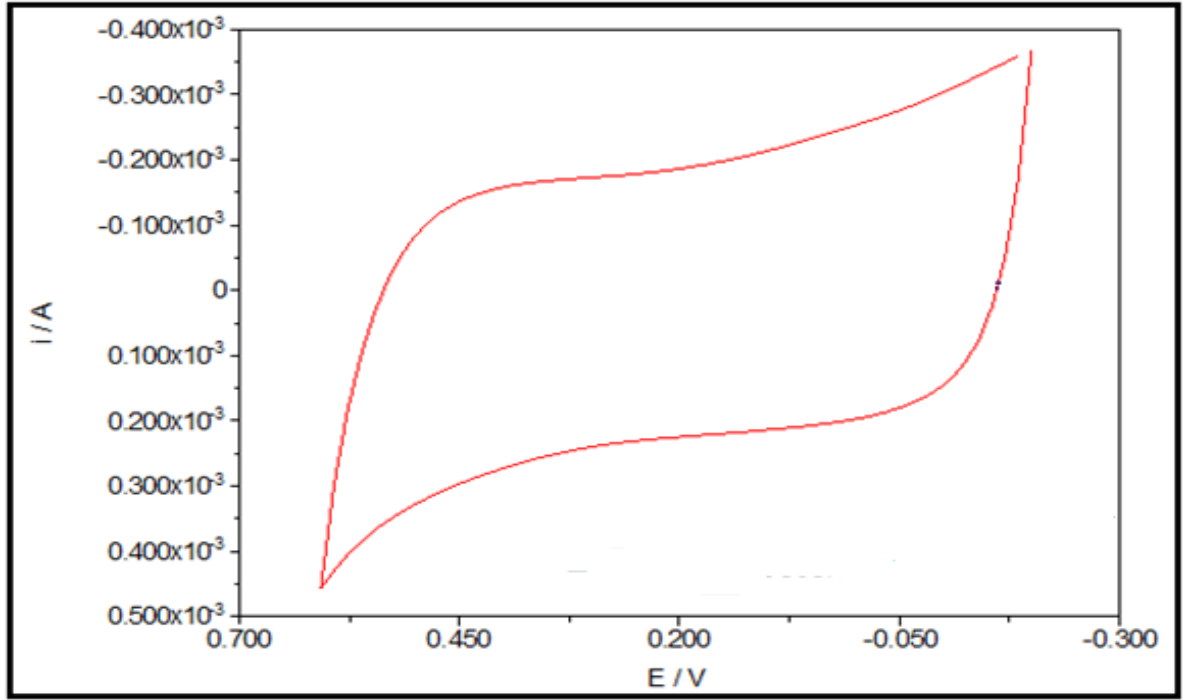


Şekil 6.30. 0.1M TBASO₃Cl destek elektroliti ile 0.1M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polipirolün, 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içindeki davranışları (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)

Şekil 6.30'da 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti ile 40 döngüde, 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ile 20 döngüde elektrokimyasal polimerizasyonla elde edilen sülfolanmış polipirol filmlerinin, H₂SO₄ sulu çözeltisi içindeki voltamogramları gösterilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi TBASO₃F çözeltisinden elde edilen sülfolanmış polipirol filminin kapasitif akımı, TBASO₃Cl çözeltisinden elde edilen sülfolanmış polipirolün kapasitif akımından en az 100 kat daha yüksektir. Bu da, elektrokimyasal polimerizasyon ve sülfolama sırasındaki TBASO₃Cl'nin iletken polimer yapısındaki pirol halkasını klorlaması nedeniyledir.

6.4. Sülfolanmış polipirol filmlerinin elektrokimyasal kapasitör davranışlarının incelenmesi

0.1M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elde edilen sülfolanmış ve katkılanmış polipirol filmlerinin, 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içindeki voltamogramlarında görülen yüksek akım ve voltamogram şeklinin neredeyse dikdörtgen olması yüksek kapasitif özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.31. TBASO₃F destek elektroliti varlığında potansiyel taramalı olarak elde edilen sülfolanmış polipirolün kapasitif davranışı

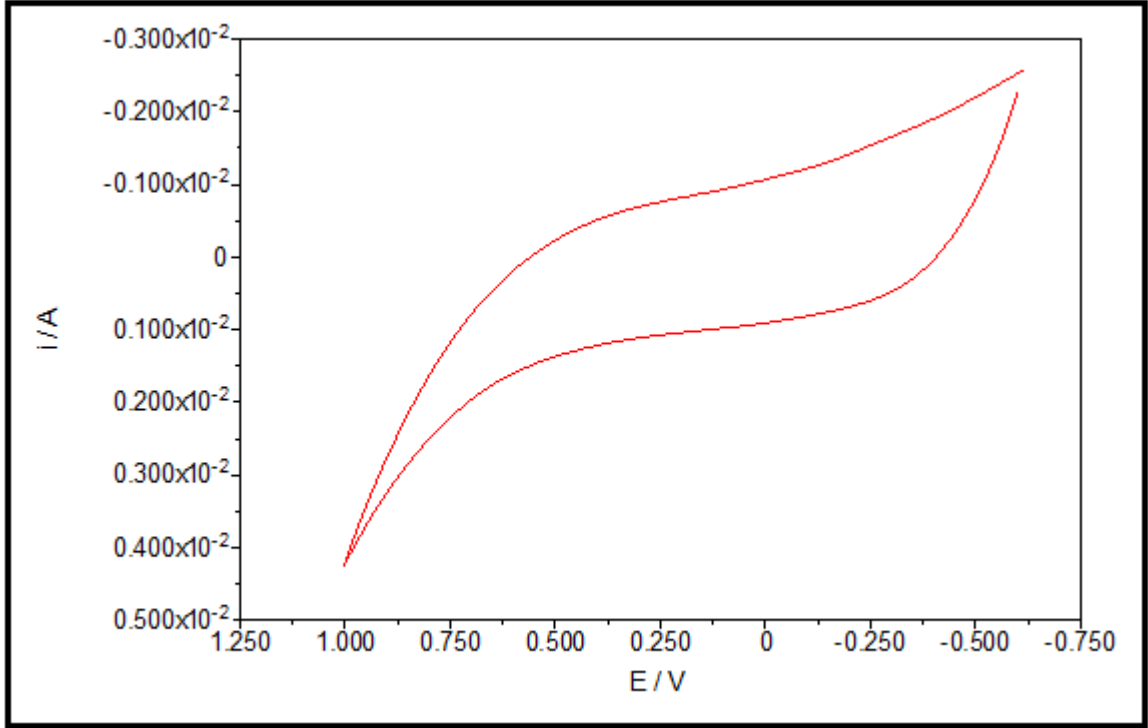
Potansiyel taramalı metoda sülfolanmış polipirolün kapasitans değeri yaklaşık 0,0603 C yük için 269 F / g olarak aşağıdaki matematiksel hesaplamalar yardımıyla bulunmuştur.

- $C_m = C / m = (I_a + |I_c|) / 2m (dV / dt)$
- $m = (Q_{dep} \times M) / (F \times n)$

$$m = 0,0603 \times 67.1 / 96485 \times 2,25 = 1.86 \times 10^{-5}$$

$$C = ((0,275 \times 10^{-3}) + |-0,226 \times 10^{-3}|) / 2 \times 0,050 = 5,01 \times 10^{-3}$$

$$C_m = C / m = 5 \times 10^{-3} / 1.86 \times 10^{-5} = 269 \text{ F / g}$$



Şekil 6.32. TBASO₃F destek elektroliti varlığında sabit akımda elde edilen sülfolanmış polipirolün kapasitif davranışı

0.1 mA sabit akımda elde edilen sülfolanmış polipirolün kapasitans değeri yaklaşık 0.2 C yük için 550 F / g olarak bulunmuştur.

$$m = 0,2 \times 67.1 / 96485 \times 2,25 = 6.18 \times 10^{-5}$$

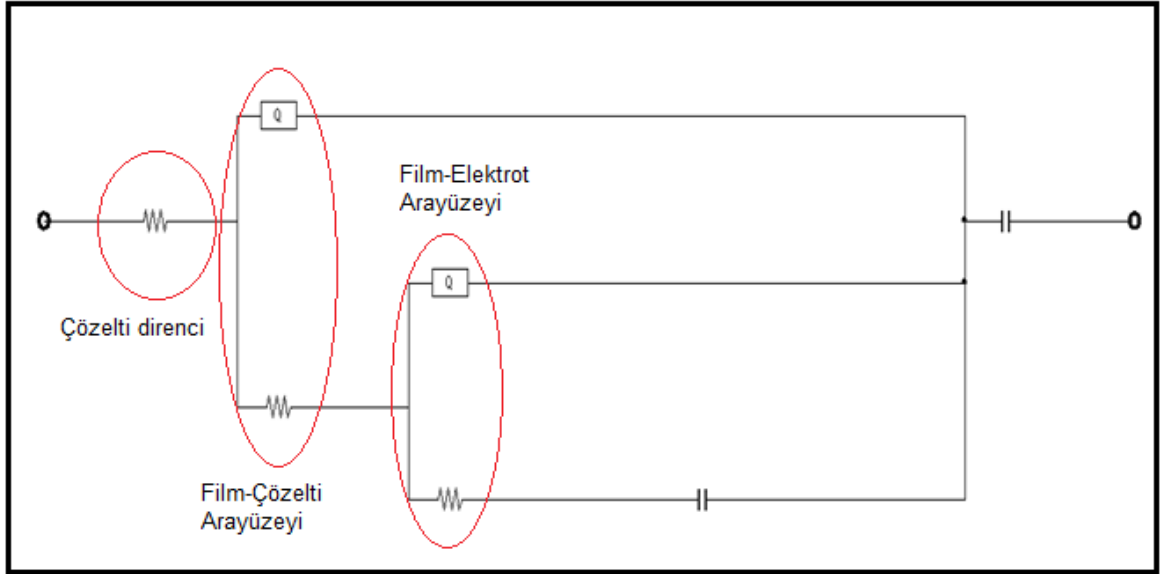
$$C = ((0,19 \times 10^{-2}) + | -0,15 \times 10^{-2} |) / 2 \times 0,050 = 3.40 \times 10^{-2}$$

$$C_m = C / m = 3.4 \times 10^{-2} / 6.18 \times 10^{-5} = 550 \text{ F / g}$$

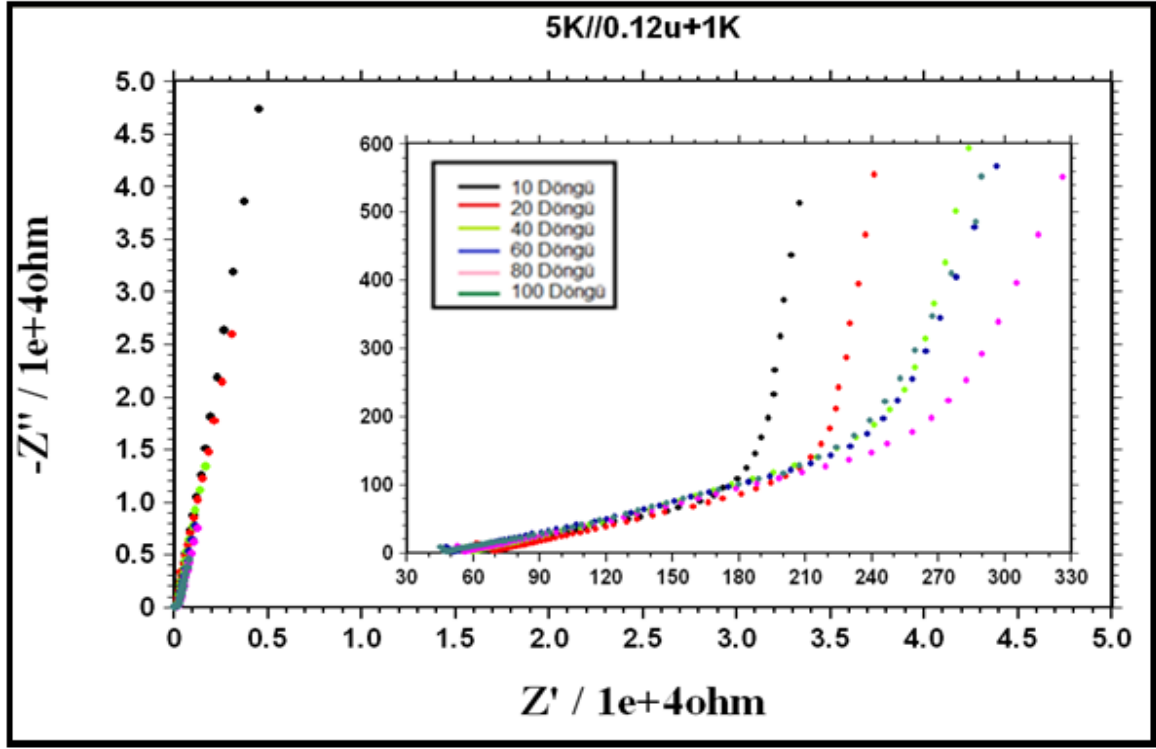
Bu yüksek kapasitans değerleri, sülfolanmış polipirolün, hızlı dolma – boşalma (charge-discharge) döngüsüne sahip olduğunu ve depolama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Bu süperkapasitif sonuçlar da sülfolanmış polipirolün elektrokimyasal enerji depolama alanında kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

6.5. Sülfolanmış polipirolün elektrokimyasal empedans spektroskopisiyle karakterizasyonu

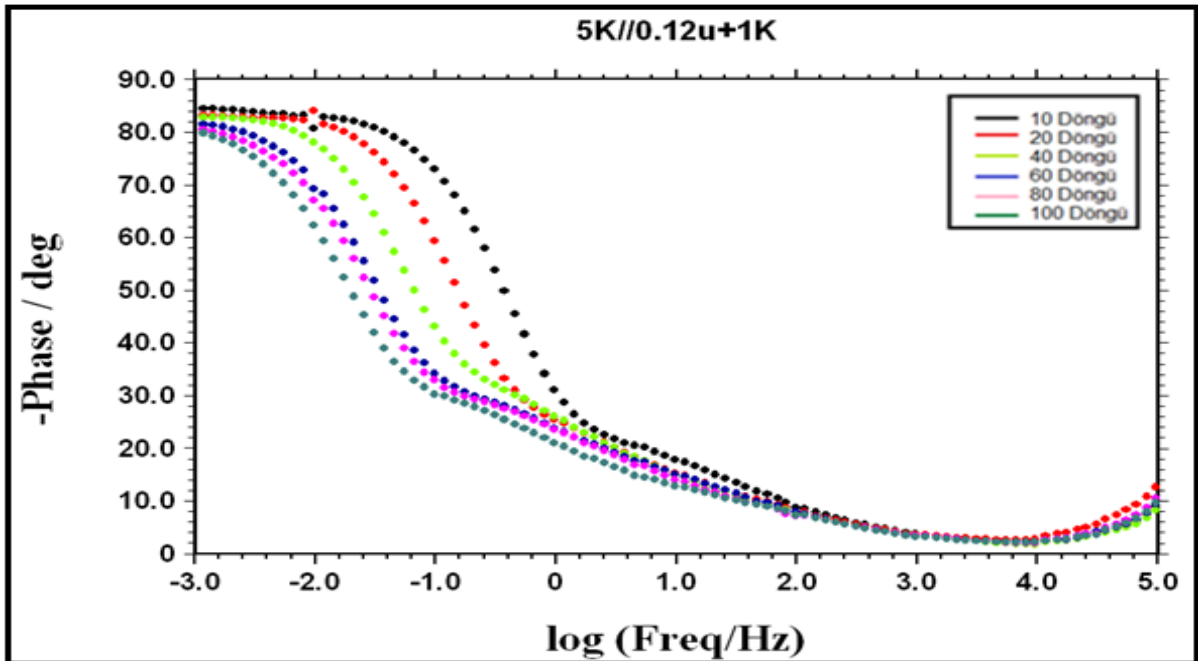
Elektrokimyasal empedans spektroskopisiyle 0.1M TBASO₃Cl destek elektroliti ve 0.1M TBASO₃F destek elektroliti ile 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde hazırlanan sülfolanmış polipirol filmlerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. 0.1 M H₂SO₄ içeren sulu çözeltideki elektrokimyasal empedans spektrumları, 10³ Hz frekansında, açık devre (open circuit) gerilimlerinde alınmış, empedans verileri, Nyquist Grafiği: (Z''- Z'), Bode Grafikleri: faz açısı -log frekans şeklinde gösterilmiştir. Verilen eşdeğer devrelerdeki bileşenlerin, filmin hangi bölgesi hakkında bilgi verdiği Şekil 6.33'de gösterilmiştir.



Şekil 6.33. Polipirol eşdeğer devresi gösterimi

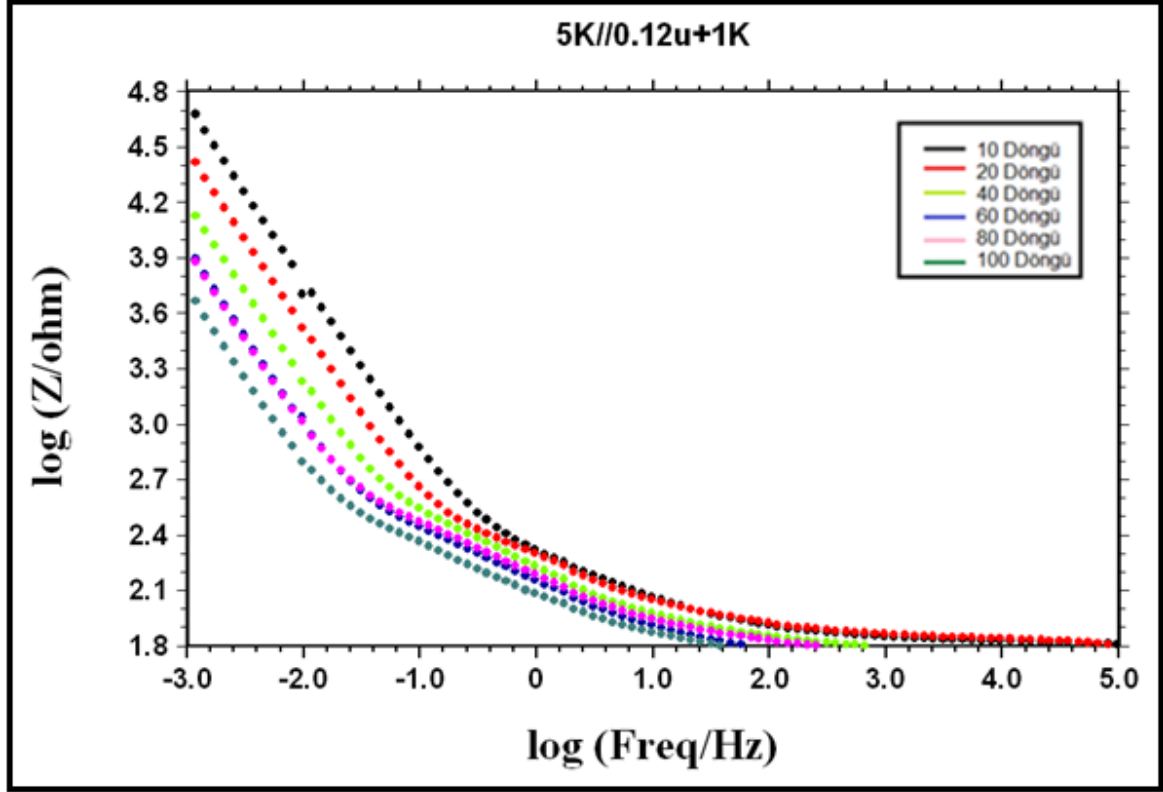


Şekil 6.34. Artan döngü sayılarında TBASO₃F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, sulu çözeltideki empedans spektrumlarının Nyquist (Z'' - Z') grafiği



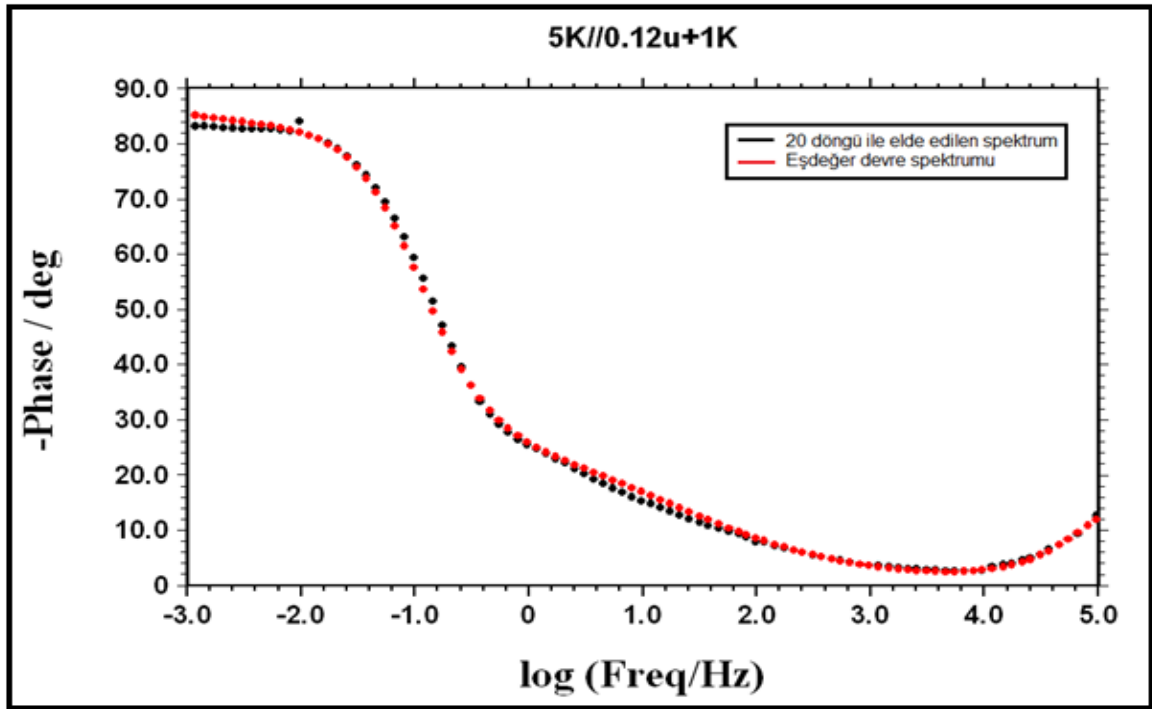
Şekil 6.35. Artan döngüs ayılarında TBASO₃F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, sulu çözeltideki empedans spektrumlarının Bode (faz açısı -log frekans) grafiği

TBASO₃F ortamında oluşan polipirolün sulu çözelti içinde alınan EIS ölçümleri sonucunda, faz açısının bode grafiğinden görüldüğü üzere yaklaşık 85 civarında olması, hesaplamalarla gösterilen süperkapasitif etkiyi doğrulamaktadır. (Şekil 6.35)

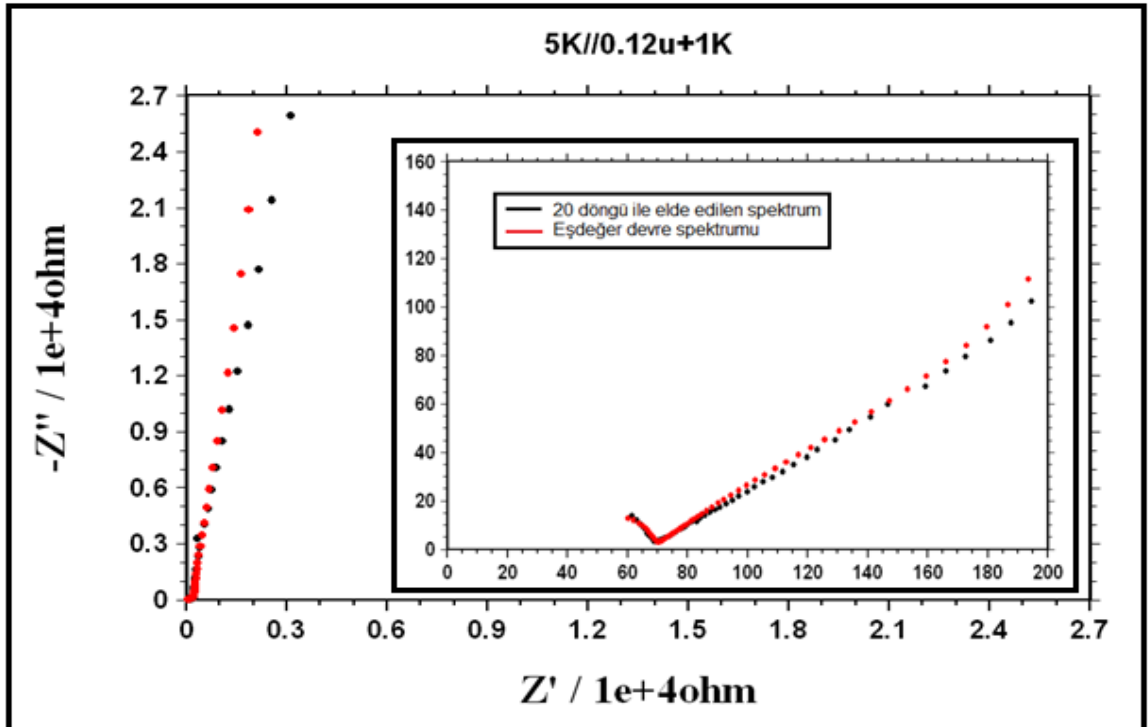


Şekil 6.36. Artan döngü sayılarında TBASO₃F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, sulu çözeltideki empedans spektrumlarının log Z - log frekans grafiği

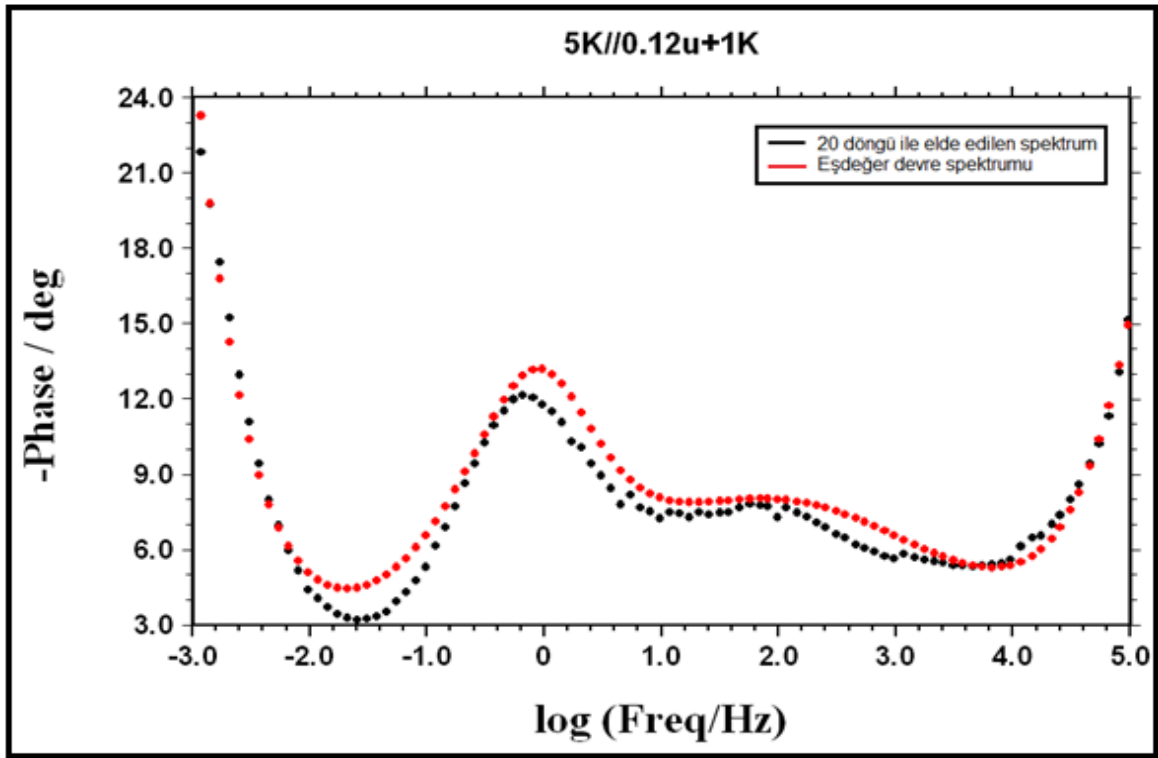
Şekil 6.36'de kalınlığın artmasıyla kapasitif direncin (Z'') azaldığı gözlenmektedir.



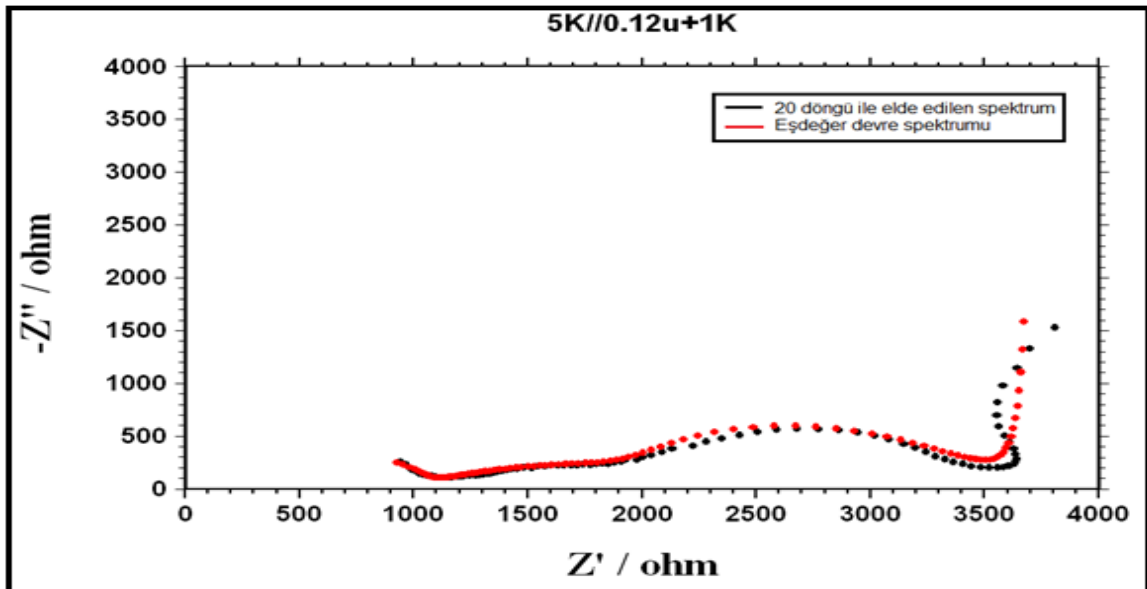
Şekil 6.37. 20 döngüde TBASO₃F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, sulu çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Bode grafiği (faz açısı -log frekans)



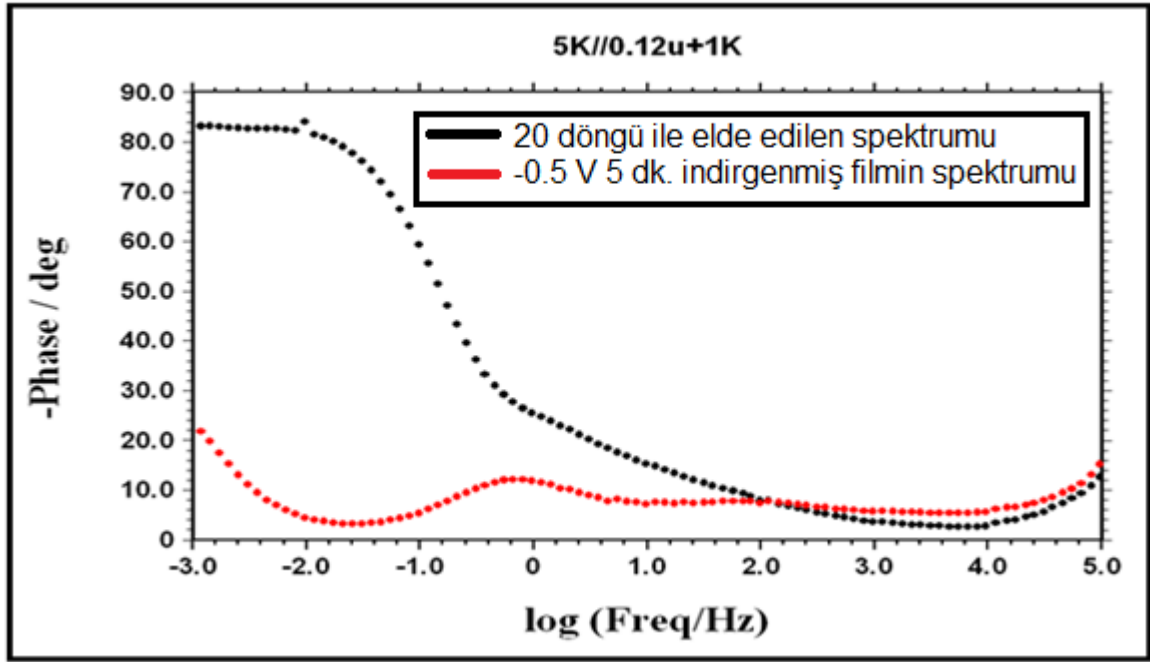
Şekil 6.38. 20 döngüde TBASO₃F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, sulu çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Nyquist grafiği



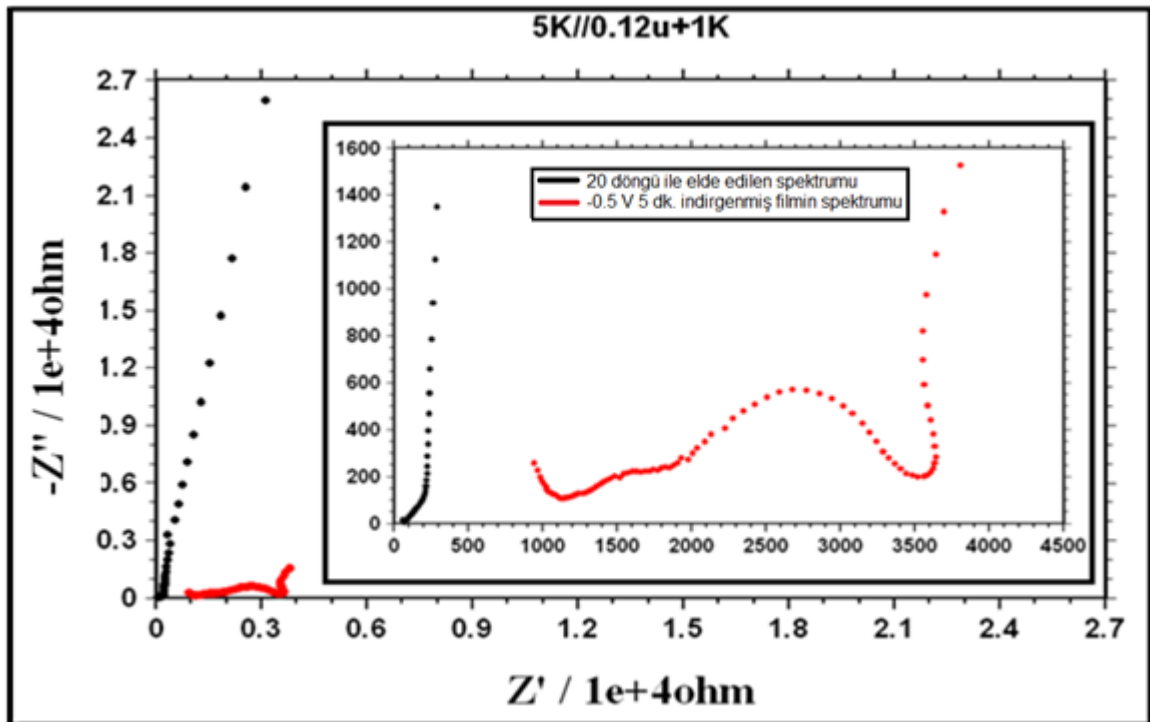
Şekil 6.39. 20 döngüde TBASO₃F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, -0.5 V'da 5 dakika indirgendikten sonra, sulu çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Bode grafiği (faz açısı -log frekans)



Şekil 6.40. 20 döngüde TBASO₃F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, -0.5 V'da 5 dakika yükseltgendikten sonra, sulu çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Nyquist grafiği



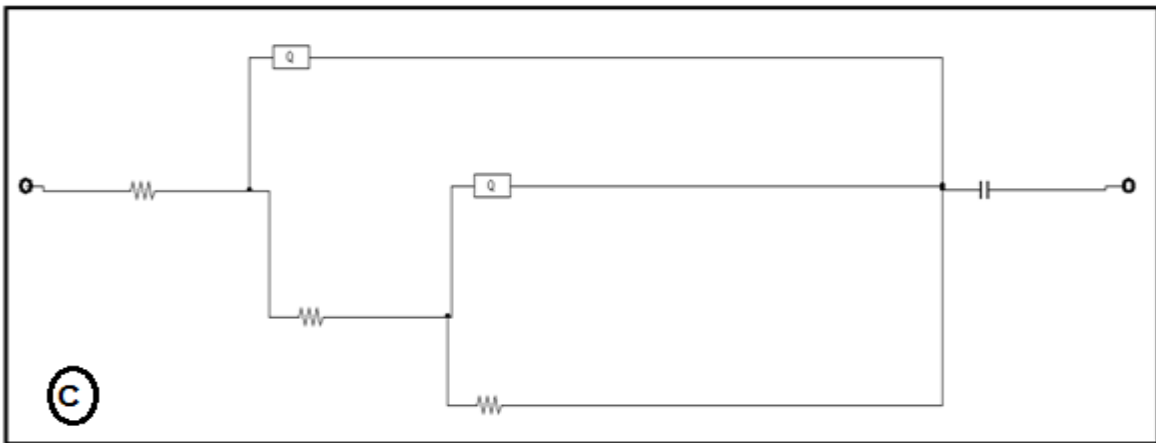
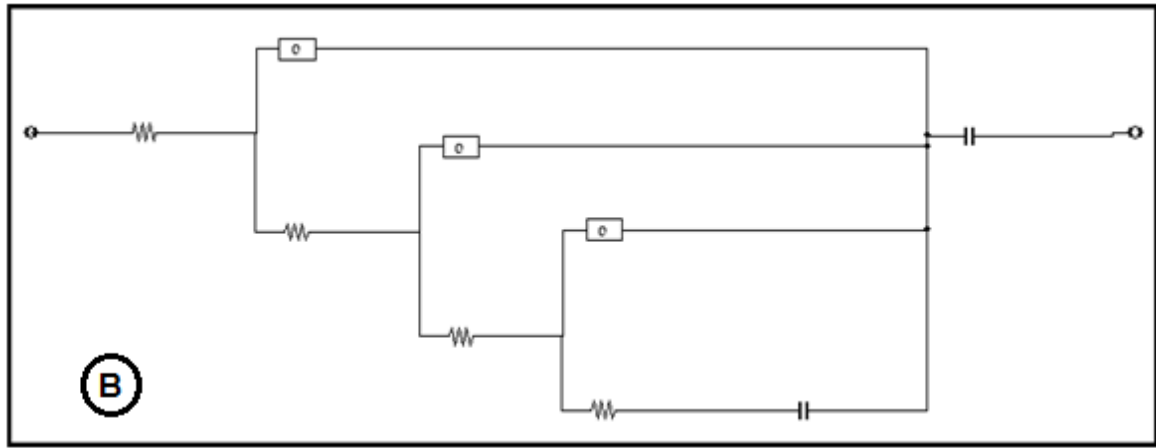
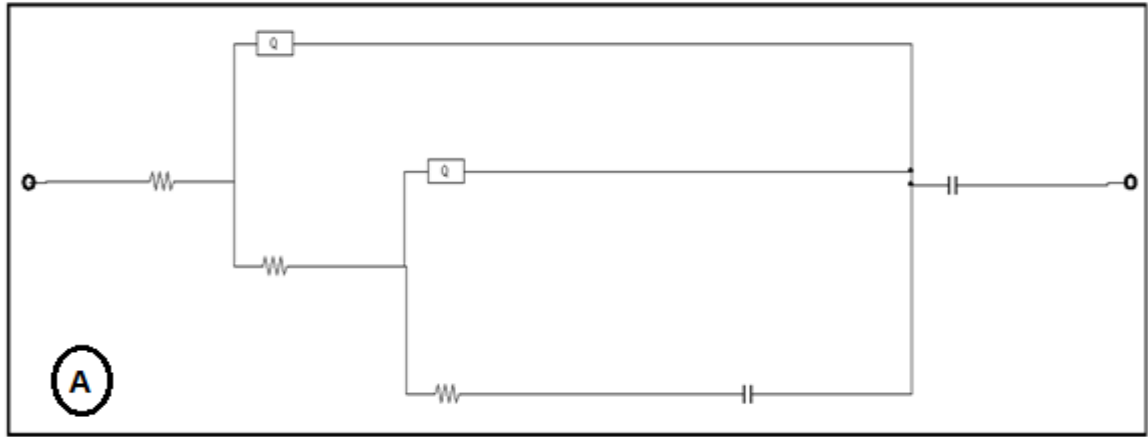
Şekil 6.41. 20 döngüde TBASO₃F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün ve -0.5 V'da 5 dakika indirgenmiş polipirolün sulu çözeltideki empedans spektrumlarının karşılaştırılmasının Bode grafiği (faz açısı -log frekans)



Şekil 6.42. 20 döngüde TBASO₃F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün ve -0.5 V'da 5 dakika indirgenmiş polipirolün sulu çözeltideki empedans spektrumlarının karşılaştırılmasının Nyquist grafiği

-0.5 V'da katılanmış ve sülfolanmış polipirol ($\text{PPy}^+\text{SO}_3\text{-PPy}$) indirgendiği zaman, çözelti yüzeyi tarafında indirgenmiş üçüncü bir tabaka oluşmaktadır. Şekil 6.41-B'deki eşdeğer devre yapısına sahip olan polipirol, yükseltildiği zaman yapısında dielektriksel özellik meydana gelir. Polipirol filmi indirgendiği zaman özellikle filmin çözelti tarafında olmak üzere sülfolanmış polipirol zincirindeki $-\text{SO}_3^{2-}$ grupları serbest kalmakta ve yapıya, çözülden katyon (TBA^+) girişi gerçekleşmektedir. Şekil 6.39 ve 40'da, yükseltgenmiş polipirol filmin Bode ve Nyquist grafikleri görülmektedir.

H_2SO_4 sulu çözeltisi varlığında hem devre içinde hem de devre dışında kapasitansın bulunması, filmin içinde (gözenek) ve yüzeyinde farklı elektriksel iletkenliğe sahip tabakaların bulunduğunun göstergesidir. İnce filmlerde gözenek oluşumu söz konusu olmadığı için, devre şemalarında sadece en dışta bir tane kapasitans elemanı bulunur. (Şekil 6.41 - A ve C)



Şekil 6.43. TBASO₃F destek elektroliti ile sülfolanmış polipirol için EIS ile elde edilen eşdeğer devreler

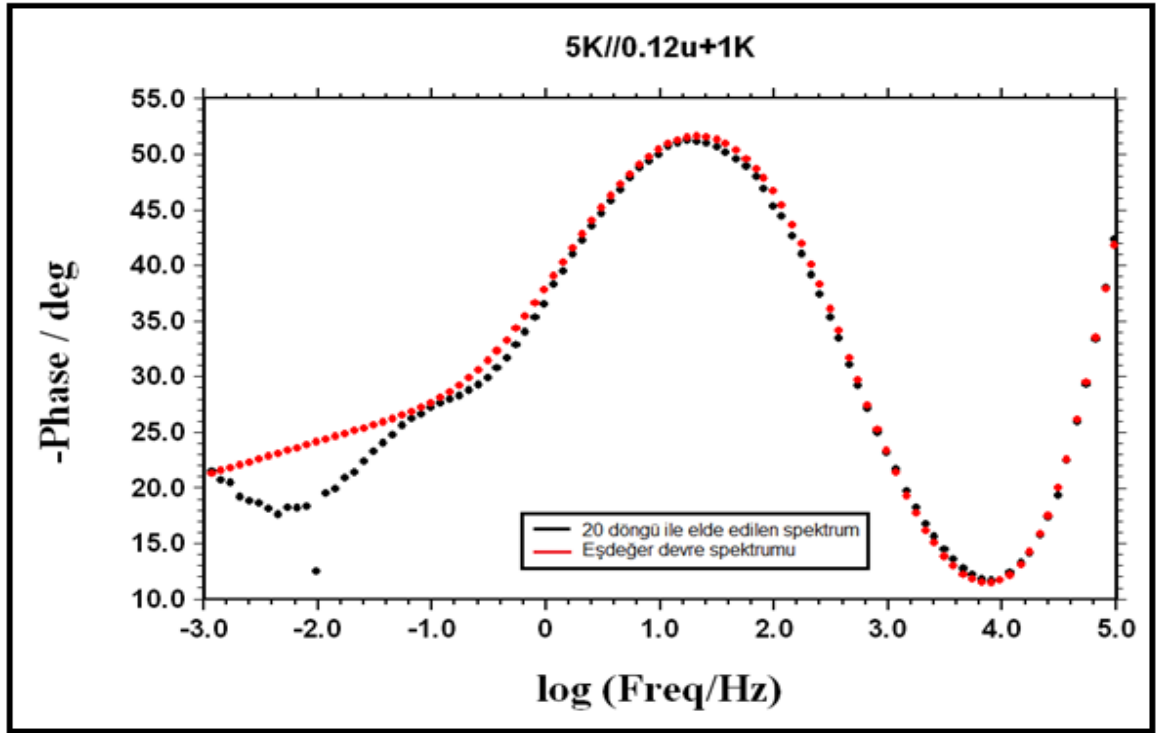
- A : 20, 40, 80 ve 100 döngü ile ve 20 döngü alınıp +0.5 V'da 5 dakika yükseltgenen filmlerin eşdeğer devre şemaları
- B : 20 döngü alınıp -0.5 V'da 5 dakika indirgenen filmin eşdeğer devre şeması
- C : 10 ve 60 döngü ile elde edilen filmlerin eşdeğer devre şemaları

Çizelge 6.2. TBASO₃F destek elektroliti ile artan döngü sayılarında elde edilen polipirrolün, yüzde (%) hatası ve eşdeğer devre elemanlarının sayısal değerleri

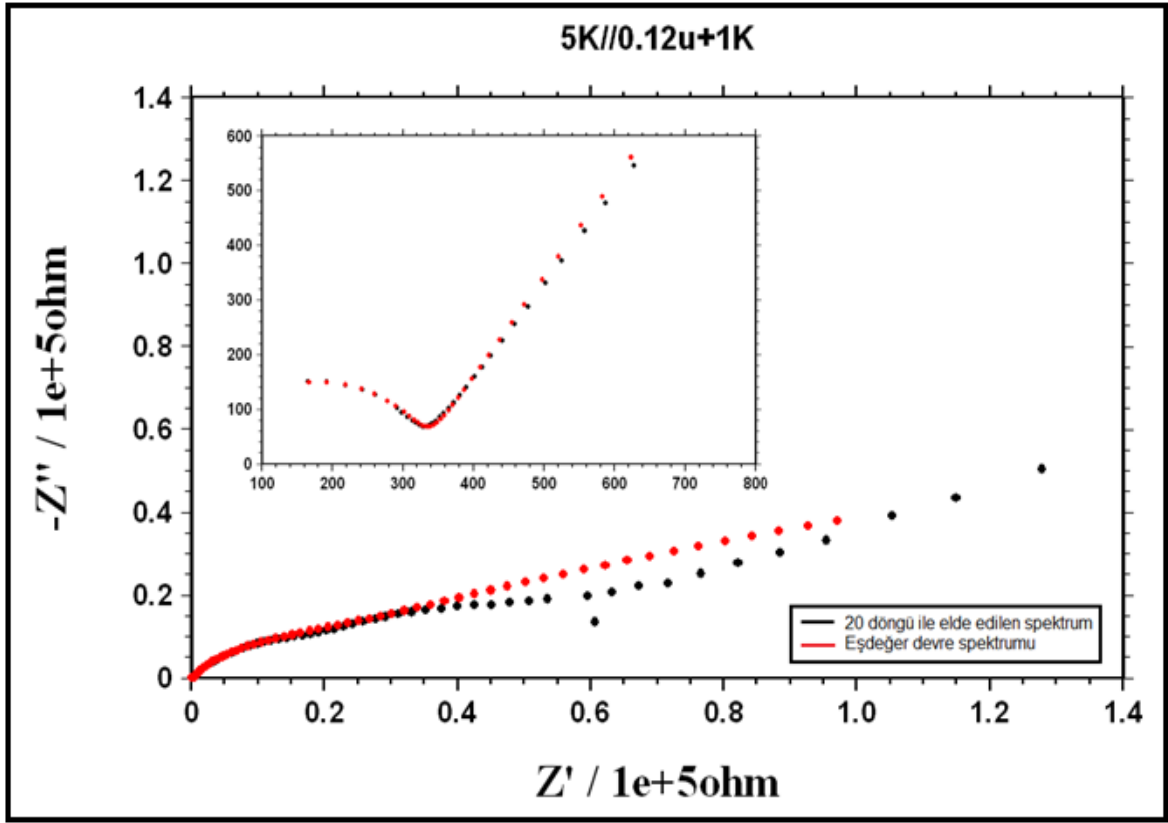
Deneyin Adı	% Hata	Rs (Ω)	R1 (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	Q1 (F)	Q2 (F)	Q3 (F)	C1 (iç) (F)	C2 (dış) (F)
TBASO ₃ F destek elektroliti ile 10 döngüde kaplama	0.043	63.3	09.7	235.6		0.48	0.55			0.003
TBASO ₃ F destek elektroliti ile 20 döngüde kaplama	0.022	41.6	26.8	305.7		0.99	0.48		0.01	0.006
TBASO ₃ F destek elektroliti ile 40 döngüde kaplama	0.032	56.4	57.6	315.9		0.46	0.77		0.02	0.013
TBASO ₃ F destek elektroliti ile 60 döngüde kaplama	0.036	0.75	56.2	354.7		0.18	0.51			0.018
TBASO ₃ F destek elektroliti ile 80 döngüde kaplama	0.030	34.4	24.9	458.0		0.42	0.49		0.03	0.026
TBASO ₃ F destek elektroliti ile 100 döngüde kaplama	0.036	44.5	19.9	458.3		0.36	0.56		0.05	0.038
TBASO ₃ F destek elektroliti ile 20 döngüde kaplama 5 dk +0.5 V bekletilmiş	0.029	18.2	61.4	444.3		0.86	0.51		0.01	0.005
TBASO ₃ F destek elektroliti ile 20 döngüde kaplama 5 dk -0.5 V bekletilmiş	0.017	445	560	1400	1346	0.99	0.40	0.93		0.088

Çizelge 6.2'de görüldüğü üzere, gözeneklerle ilgili bilgi veren R1 direnci artan döngü sayısı ile birlikte önce artmakta, 60 döngüden sonra ise azalmaktadır. Bu durum, film kalınlığı arttıkça gözeneklerin azaldığını göstermektedir. R2 direnci ise artan döngü sayısı ile birlikte artmasından dolayı elektrot-film arayüzeyinde elektriksel direncin arttığını söyleyebiliriz.

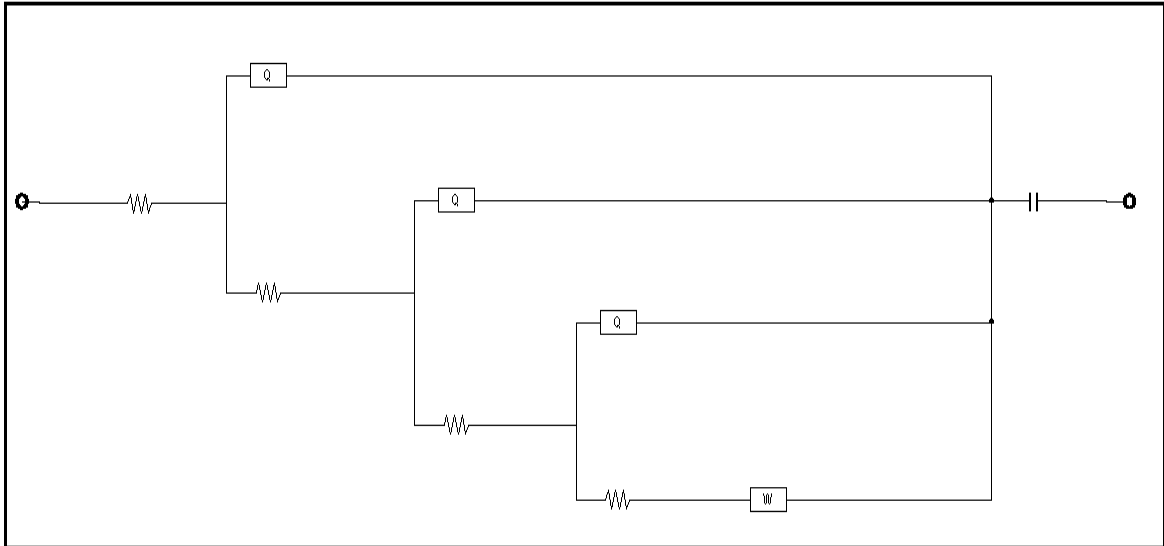
0.1M TBASO₃F destek elektroliti ile 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde hazırlanan sülfolanmış polipirol filmlerin, TBASO₃F varlığında susuz boş çözelti ile alınan empedans ölçümlerinde tekrarlanabilirlik problemi olmasına rağmen, burada kesin olan üçlü bir devre yapısı olması yani filmde üç farklı bölge bulunması ve elektriksel iletkenliğe sahip olmasıdır. Bu iletkenlikten dolayı, devreye bir warburg elemanı eklenmektedir. (Şekil 6.44) Bode grafiğinden görüldüğü üzere (Şekil 6.42) deneysel veri ile uyumlu eşdeğer devreyi veren grafiğin film-elektrot arayüzeyi uyumluluk göstermemektedir. Bundan dolayı 0.055 hata oranı ile devreyi vermekteyiz.



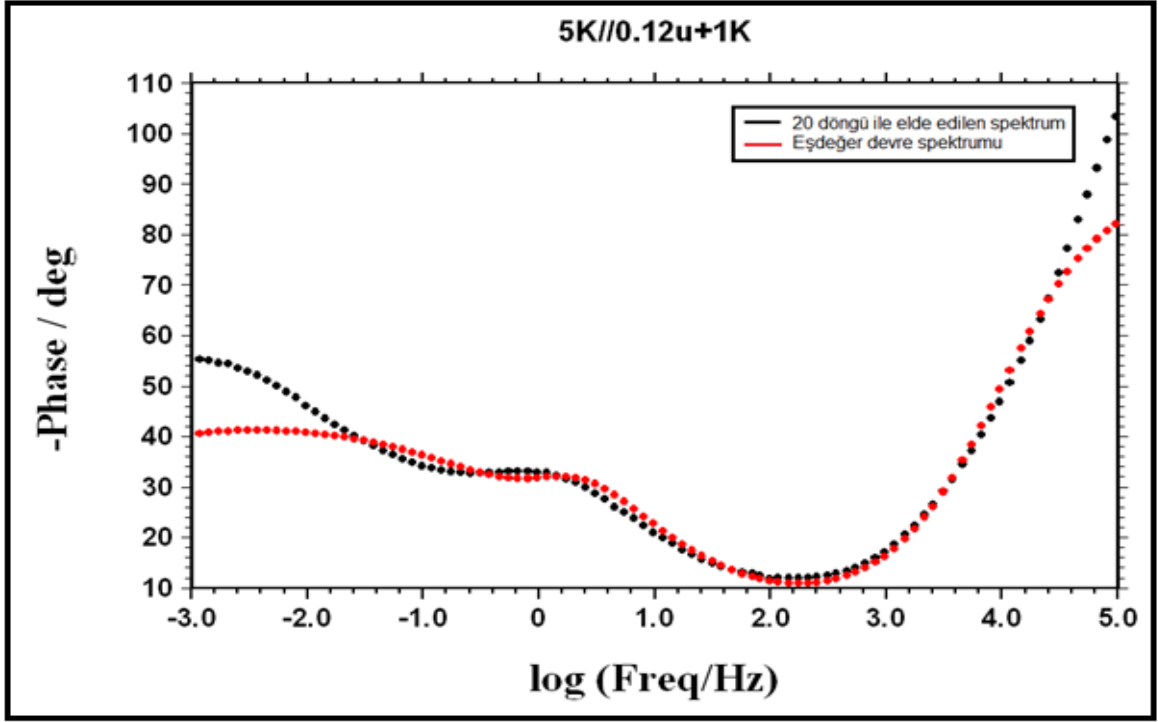
Şekil 6.44. 20 döngüde TBASO₃F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, susuz çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Bode grafiği



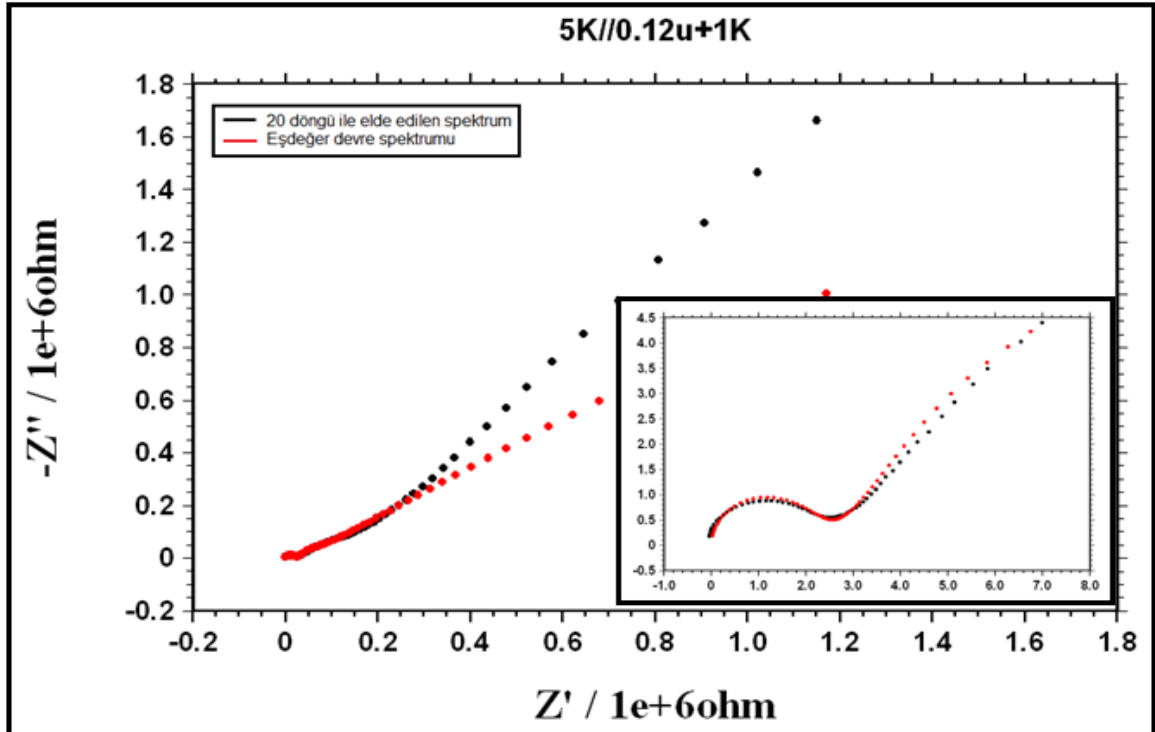
Şekil 6.45. 20 döngüde TBASO₃F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, susuz çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Nyquist grafiği



Şekil 6.46. 20 döngüde TBASO₃F destek elektroliti ile elde edilen sülfolanmış polipirolün, susuz çözeltideki empedans spektrumunun %0.055 hata ile örtüşen eşdeğer devresi



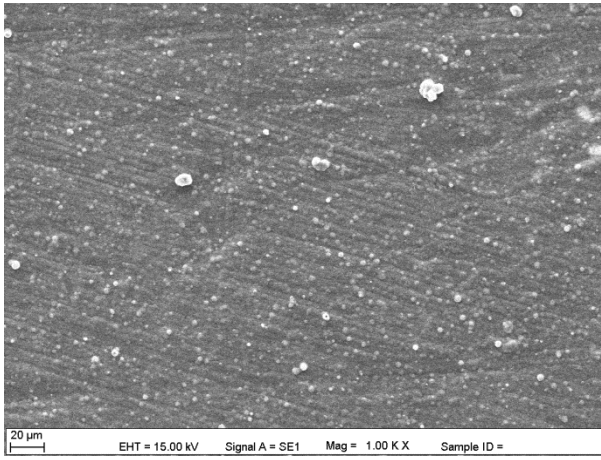
Şekil 6.47. 20 döngü ile TBASO₃Cl elde edilen sülfolanmış polipirolün, susuz çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Bode grafiği



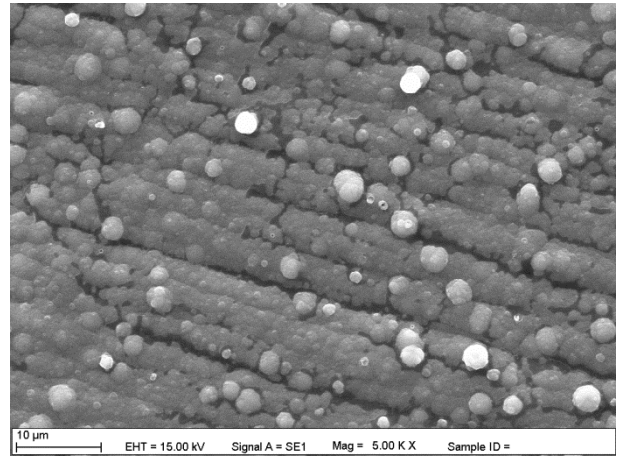
Şekil 6.48. 20 döngü ile TBASO₃Cl elde edilen sülfolanmış polipirolün, susuz çözeltideki empedans spektrumunun eşdeğer devre sonucu elde edilen spektrumla örtüşmesini gösteren Nyquist grafiği

0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde hazırlanan sülfolanmış polipirol filmlerin, TBASO₃Cl destek elektroliti varlığındaki susuz çözeltide alınan elektrokimyasal empadans sonuçları, bilindiği üzere filmin çok ince olması ve iletkenliğinin iyi olmaması nedenlerinden dolayı sağlıklı değildir. Bode grafiğinden görüldüğü gibi kapasitans etkisi oldukça düşüktür. (Şekil 6.45) Eşdeğer devresi ise Şekil 6.41 C verilen devreye benzerdir.

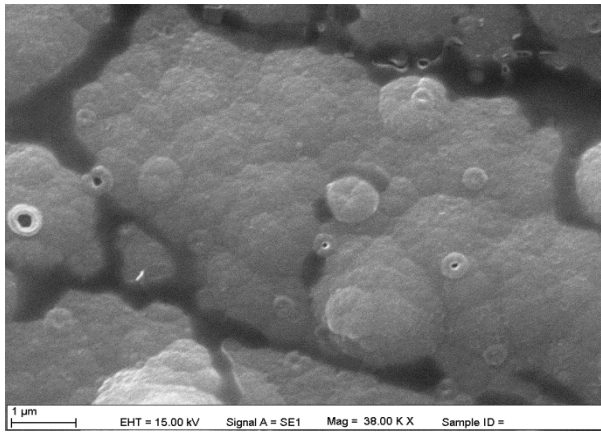
6.6. Elde edilen sülfolanmış polipirol filmlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi ve elektriksel iletkenliklerinin ölçümü



A

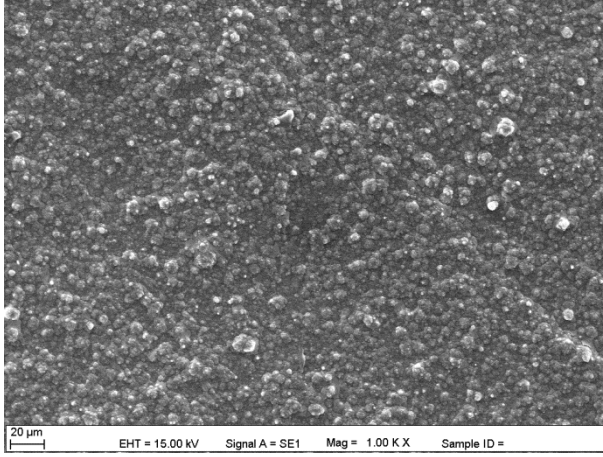


B

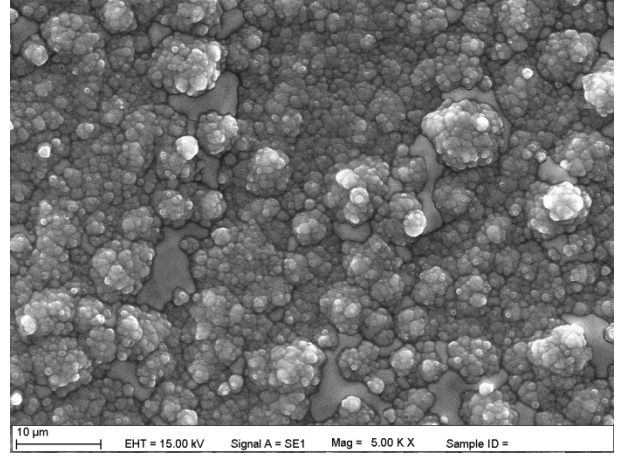


C

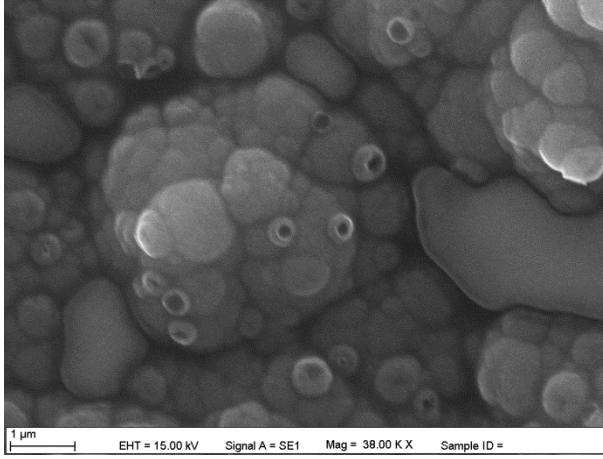
Şekil 6.49. 20 döngü ile 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elde edilen yükseltgenmiş polipirol yüzeyinin **A)** 1000 defa, **B)** 5000 defa, **C)** 38000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



D

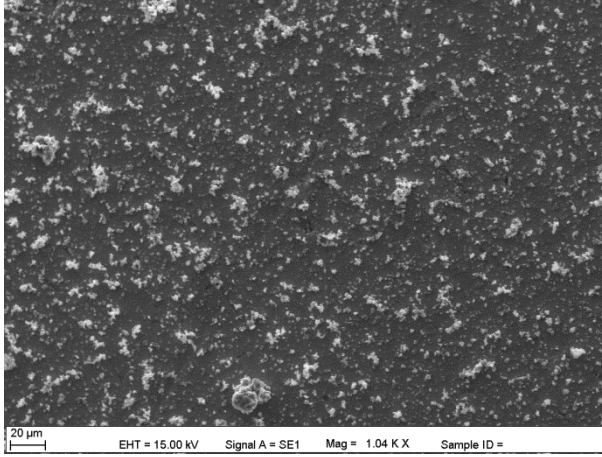


E

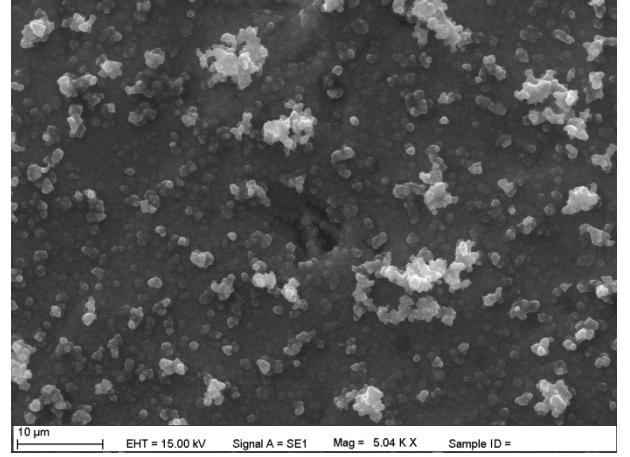


F

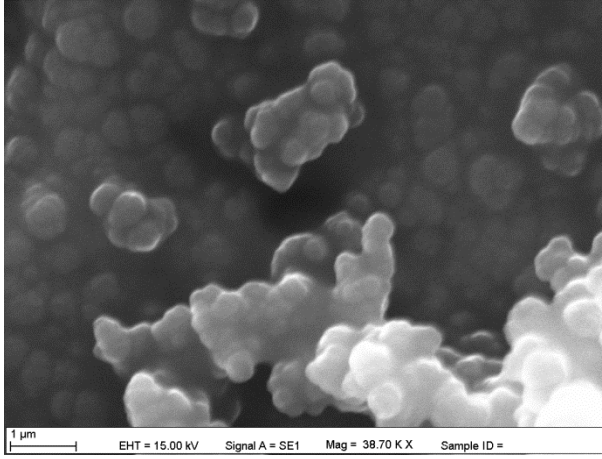
Şekil 6.50. 100 döngü ile 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elde edilen yükseltgenmiş polipirol yüzeyinin **D)** 1000 defa, **E)** 5000 defa, **F)** 38000 defa büyütülmüş SEM görüntüleri



G



H



I

Şekil 6.51. 300 döngü ile 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde elde edilen yükseltgenmiş polipirol yüzeyinin **G)** 1000 defa, **H)** 5000 defa, **I)** 38000 defa büyütülmüş görüntüleri

0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti içinde elektrokimyasal polimerizasyon ile potansiyel taramalı olarak elde edilen polipirol filmlerini yükseltgedikten sonra taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile fotoğrafları alınmıştır. Yüzey görüntülerini almak için TBASO₃F destek elektroliti varlığında 20 ve 100 döngü ile; TBASO₃Cl destek elektroliti varlığında ise 300 döngü ile polimerizasyon yapılmıştır. TBASO₃Cl varlığında 300 döngü ile örnek hazırlanmasının nedeni bu ortamda polipirolün çok düşük elektropolimerizasyon hızıyla ve çok ince olarak elde edilebilmesidir. TBASO₃F destek elektroliti

varlığında 20 döngüde elde edilen sülfolanmış ince polipirol filmleri, kısmen fibriler diziliş gösterirken, 100 döngüde elde edilen polipirol film yüzeyleri, iletken polimerlerde sıkça gözlenen karnıbahar görünümündedir. TBASO₃Cl destek elektroliti varlığında 300 döngüde elde edilen sülfolanmış polipirol filmleri bağıl olarak daha az gözeneklidir.

6.6.1. Sülfolanmış polipirol filmlerin EDS analizi

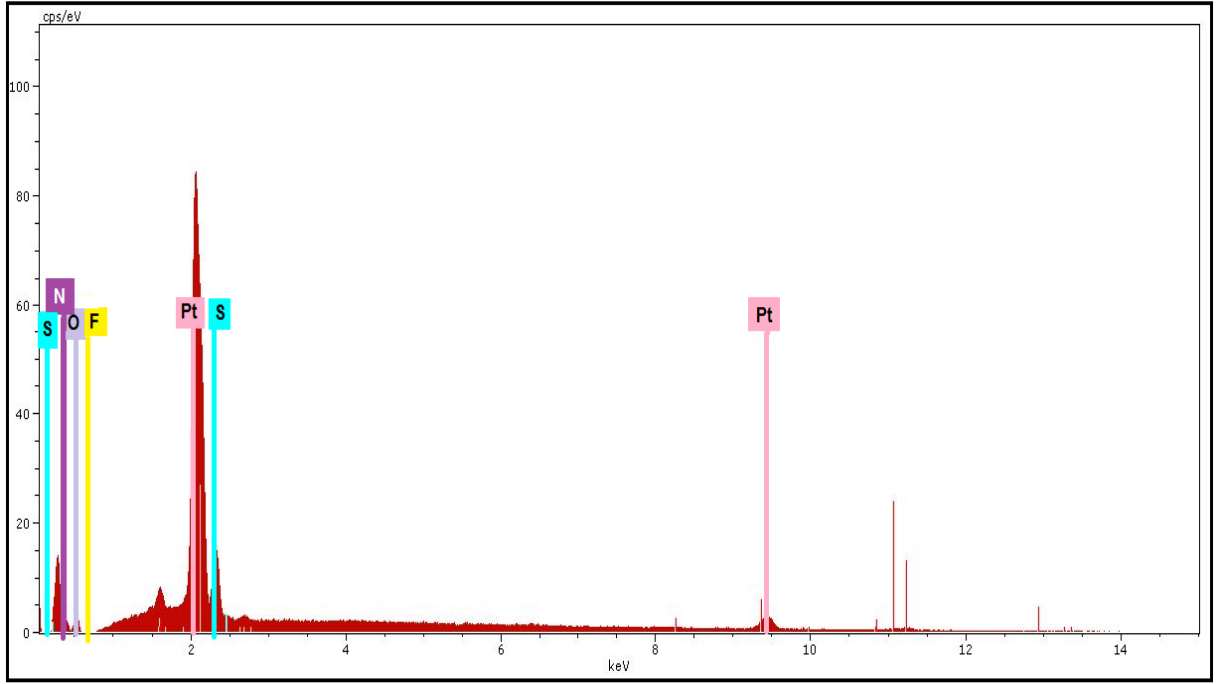
EDS ile TBASO₃F ve TBASO₃Cl ile elde edilen polipirol örneklerinin, EDS ile kütlece % atomik bileşimi belirlenmiştir.

Çizelge 6.3. TBASO₃F ve TBASO₃Cl destek elektroliti varlığında elde edilen sülfolanmış ve indirgenmiş polipirol filminin EDS analizi sonuçları (% atomik)

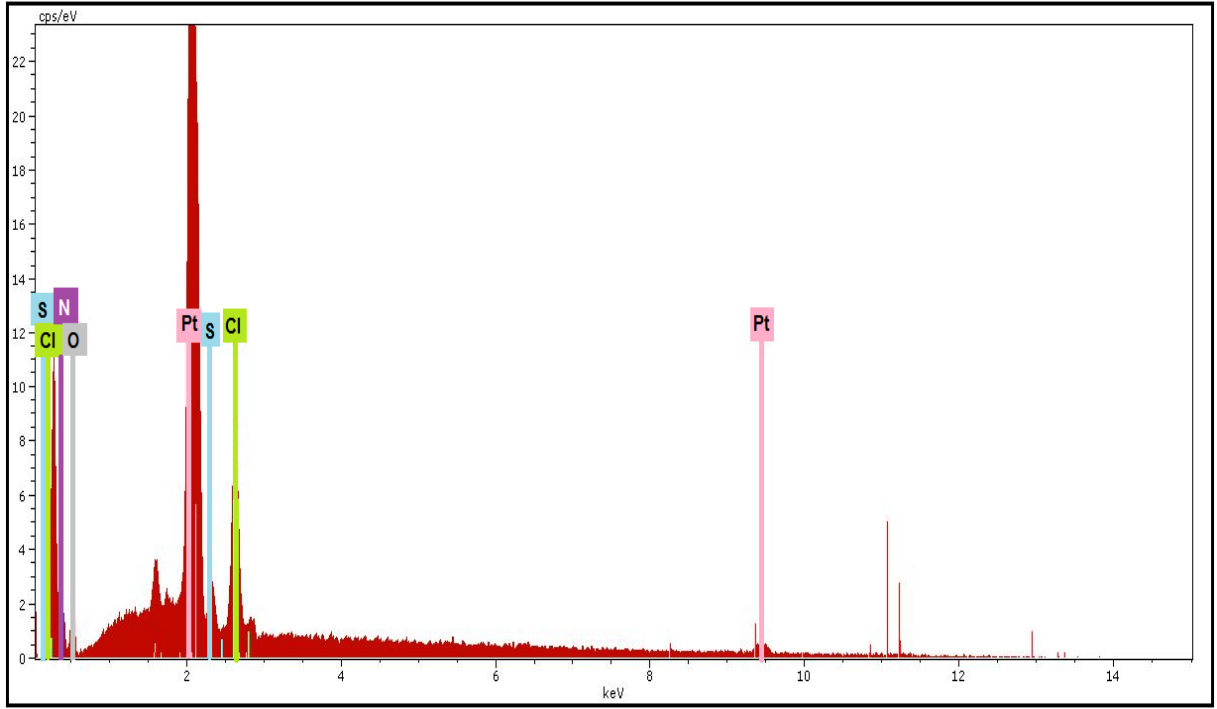
Polipirol	N	O	F	S	Cl	Fe	Pt
20 Döngü TBASO ₃ F	20.59	50.15	14.91	11.16	0.05	-	3.14
100 Döngü TBASO ₃ F	62.84	12.69	0.01	7.29	-	-	17.18
300 Döngü TBASO ₃ Cl	46.2	41.74	-	3.1	7.34	1.19	0.42

EDS analiz sonuçları tam bir kantitatif analiz sonucu vermese de polimer filmi üzerindeki lokal bölgeler için element analizi amacıyla kullanılabilir. Çizelge 6.3'de verilen indirgenmiş sülfolanmış polipirol örneklerinin % Atomik N, S, Cl ve F miktarlarından, N/S ve N/Cl oranlarından sülfolama ve klorlamanın gerçekleştiğini ve TBASO₃F destek elektroliti varlığında, sülfolanmış polipirolün, TBASO₃Cl varlığında ise sülfolanmış ve klorlanmış polipirolün elde edildiği görülmektedir. Bu deneyde indirgenmiş polipirol örneklerinin kullanılmasıyla, iletken polimer yapısına karşı anyon olarak girebilecek türlerin girişimi engellenmeye, sadece self doped yapıdaki -SO₃⁻ veya kovalent bağlı Cl belirlenmeye çalışılmıştır. Bununla birlikte, indirgenme sırasında polimer yapısında (serbest kalan -SO₃⁻ grubu karşısına giren tetrabutil amonyum iyonu (TBA⁺) nedeniyle % N miktarının artmasında sözkonusu

olmuştur. Bu yaklaşımla, 100 döngü (TBASO₃F) ve 300 döngü (TBASO₃Cl) deneylerinde bu etkinin gözlenmesi olasıdır. 20 döngü (TBASO₃F) deneyinde muhtemelen indirgenme işlemi tam olarak gerçekleştirilemediğinden, polipirol yapısında, kısmen karşı anyon olarak SO₃F⁻ anyonu kalmış olabilir. 20 döngü (TBASO₃F) örneğindeki fazla F ve S bu yolla açıklanabilir. İletken polimer örneklerinde, Oksijen için EDS’de anlamlı sonuçlar elde edilememiştir. (Çizelge 6.3)



Şekil 6.52. 0.1M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde, elektrokimyasal polimerizasyon ile 20 döngüde elde edilen polipirolün EDS analizi sonucu



Şekil 6.53. 0.1M TBASO₃Cl destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde, elektrokimyasal polimerizasyon ile 300 döngüde elde edilen polipirolün EDS analizi sonucu

6.6.2. Sülfolanmış polipirol filmlerin elektriksel iletkenliklerinin ölçülmesi

0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde 100 döngüde elektrokimyasal polimerizasyonla elde edilen polipirolün iletkenliği dört uç tekniğiyle ölçülmüş ve 28.4 S/cm olarak bulunmuştur. TBASO₃F destek elektroliti ile 20 döngüde elde edilen polipirol filmi çok ince olduğu için platin levhadan ayıramamıştır. TBASO₃Cl destek elektroliti ile elde edilen polipirol filmi ise toz halinde kaplandığı için iletkenliği ölçülememiştir.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Pirol monomerinden elektrokimyasal polimerizasyonla, TBASO₃F ve TBASO₃Cl destek elektrolitleri içeren asetonitril çözeltilerinde sülfolanmış ve katkılanmış polipirol elde edilmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır.

- TBASO₃F destek elektroliti varlığında artan asit derişimlerinde gerilim taramasıyla 20 döngüde elde edilen polipirolün, asit derişiminin artışıyla polimerizasyon hızı artmaktadır. HSO₃F asit derişimlerinin düşük olduğu durumlarda polimerizasyon sırasında belirgin bir akım artışı olmadığı gözlenmiştir. HSO₃F asit derişimlerinin yüksek olduğu çözelti ortamında ise kademeli olarak sülfolama ile birlikte katkılanmanın arttığı görülmektedir.
- Sabit HSO₃F asit derişiminde ve artan pirol derişimlerinde elektrokimyasal polimerizasyon sırasında akım önce büyük ölçüde düşmekte, daha sonra küçük artışlar göstermektedir. Bu durum düşük pirol derişimlerinde ve sınırlı HSO₃F derişiminde elektropolimerizasyonla birlikte sülfolanmanın baskın olduğunu, pirol derişiminin artışıyla birlikte elektropolimerizasyon sırasında sülfolanma etkisinin azaldığı ve pirolün elektropolimerizasyonunun daha etkili olduğunu göstermektedir.
- TBASO₃Cl destek elektroliti varlığında elde edilen polipirolün, TBASO₃F destek elektroliti varlığında elde edilen polipirole göre çok yavaş oluştuğu ve daha yüksek döngü sayılarında bile çok düşük miktarlarda polimer filmi elde edilebildiği gözlenmektedir. Bunun nedeni, elektropolimerizasyon sırasında polipirolün kısmen klorlanmasıdır. Elde edilen bu filmin Pt elektroda tutunması HSO₃F ile hazırlanan çözeltilerle elde edilen sülfolanmış ve katkılanmış polipirole göre oldukça zayıftır ve kolaylıkla uzaklaştırılabilir.
- TBASO₃F destek elektroliti varlığında elde edilen polipirol, 10 mM HSO₃F çözeltisinde sülfolama amacıyla artan sürelerde bekletilip susuz TBAP ve TBASO₃F boş çözeltileri içinde incelendiğinde sonradan sülfolanmanın, polimerizasyon sırasındaki sülfolama kadar etkin olmadığı söylenebilir. Fakat 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde artan sürelerde bekletildikten sonra, polipirolün, sonradan sülfolanmasının gerçekleştiğini ve artan sürelerde çözelti içinde sülfolanmanın da arttığını söylemek mümkündür.

- HSO₃F çözeltisinde, elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, HSO₃F asit çözeltisi içinde bekleme süreleri arttıkça yükseltgenme pikinin daha pozitif değerlere kaydığını görmekteyiz. Bu durum sülfolama derecesinin giderek artması nedeniyle iletkenliğin azalmasının bir sonucudur.
- TBASO₃F destek elektroliti varlığında elde edilen polipirol, sulu H₂SO₄ boş çözeltileri içinde incelendiğinde sülfolanmış polipirolün, dikdörtgen görünüme yakın dönüşümlü voltamogramı ideal süperkapasitör davranışının temel göstergesidir. Yüksek kapasitans değerlerine sahip, sülfolanmış polipirolün, hızlı dolma – boşalma (charge-discharge) özelliğine sahip olduğunu ve enerji depolama kapasitesinin yüksek olduğu belirlenmiştir.
- TBASO₃F destek elektroliti varlığında sabit akımda elde edilen sülfolanmış polipirol örneklerinin kapasitans değerleri de oldukça yüksektir. (550 F/g) Bununla birlikte artan akım miktarı ile elde edilen sülfolanmış polipirolün gözenekliliği ve aşırı yükseltgenmesi söz konusu olduğundan yüksek akım yoğunluklarında kapasitans büyük ölçüde düşmektedir.
- TBASO₃F çözeltisinden elde edilen sülfolanmış polipirol filminin kapasitif akımı, TBASO₃Cl çözeltisinden elde edilen sülfolanmış polipirolün kapasitif akımından çok daha (10² kat) yüksektir. Bu da, elektrokimyasal polimerizasyon ve sülfolama sırasındaki TBASO₃Cl'nin iletken polimer yapısındaki pirol halkasını klorlanması nedeniyledir.
- TBASO₃F ortamında oluşan polipirolün sulu çözelti içinde alınan EIS ölçümleri sonucunda, faz açısının 85 civarında olması, dönüşümlü voltometrik verilerden elde edilen ve hesaplamalarla gösterilen süperkapasitif etkiyi doğrulamaktadır. Döngü sayısının artmasıyla iletkenliğin arttığı ve kapasitif özelliklerin değişmediğini söylemek mümkündür.
- -0.5 V'da katılanmış ve sülfolanmış polipirol indirgendiği zaman çözelti yüzeyi tarafında indirgenmiş üçüncü bir tabaka oluşmaktadır.

$$\text{PPy}^+(\text{SO}_3\text{-PPy}) + e^- + \text{TBA}^+ \rightarrow \text{PPy}(\text{TBA}^+\text{SO}_3\text{-PPy})$$
Polipirol filmi indirgendiği zaman özellikle filmin çözelti tarafında olmak üzere sülfolanmış polipirol zincirindeki -SO₃²⁻ grupları serbest kalmakta ve

yapıya çözültiden katyon (TBA^+) girişı gerçekleşmektedir. Bu durumda süperkapasitif etkisi oldukça düşmekte ve Şekil 6.42'den görüldüğü gibi direnci çok fazla artmaktadır.

- 0.1M $TBASO_3Cl$ destek elektroliti ile hazırlanan sülfolanmış polipirolün, $TBASO_3Cl$ varlığındaki susuz çözültide alınan elektrokimyasal empadans spektrumları, elektrot yüzeyinde homojen olmayan çok ince filmler halinde elde edilmesi nedeniyle sağlıklı sonuçlar alınamamıştır.
- EDS analiz sonuçlarına göre, indirgenmiş sülfolanmış polipirol örneklerinin % Atomik N, S, Cl ve F miktarlarından bulunabilen, N/S ve N/Cl oranlarından sülfolama ve klorlamanın gerçekleştiğini ve $TBASO_3F$ destek elektroliti varlığında, sülfolanmış polipirolün, $TBASO_3Cl$ varlığında ise sülfolanmış ve klorlanmış polipirolün elde edildiği görülmektedir.

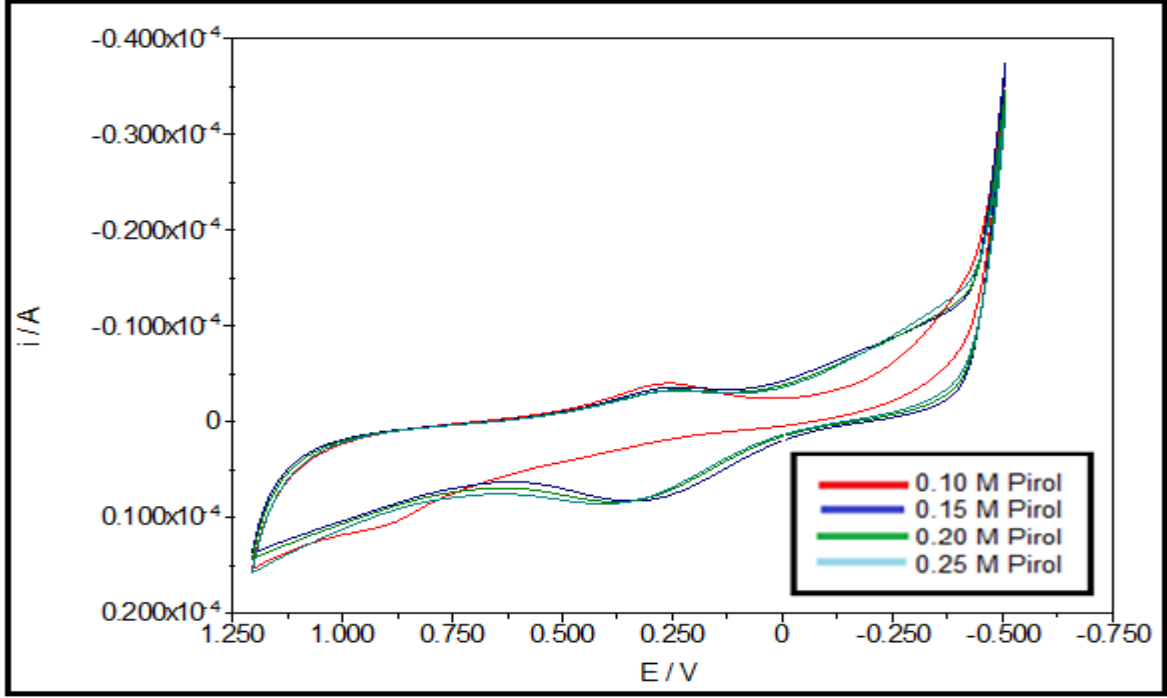
KAYNAKLAR

- [1] Prof. Dr. Mehmet Saçak, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, **2005**
- [2] Alan J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, *Synthetic Metals*, 125, 23-42, **2002**
- [3] Adam Pron, Patrice Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progress in Polymer Science*, 27, 135-190, **2002**
- [4] Alan G. MacDiarmid, "Synthetic metals": a novel role for organic polymers, *Current Applied Physics*, 1, 269-279, **2001**
- [5] Alan G. MacDiarmid, Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?, *Synthetic Metals*, 84, 27-34, **1997**
- [6] Manju Gerard, Asha Chaubey, B.D. Malhotra, Application of conducting polymers to biosensors, *Biosensors & Bioelectronics*, 17, 345-359, **2002**
- [7] Prasanna Chandrasekhar, *Conducting Polymers Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, **1999**
- [8] Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH, **2006**
- [9] Michael S. Freund, Bhavana A. Deore, *Self Doped Conducting Polymers*, Wiley, **2007**
- [10] 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**
- [11] R. Ramya, R. Sivasubramanian, M.V. Sangaranarayanan, Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors—Progress and prospects, *Electrochimica Acta*, **2012**
- [12] R.M.G. Rajapakse, R.M.M.Y. Rajapakse, H.M.N. Bandara, B.S.B. Karunaratne, Electrically conducting polypyrrole–fuller's earth nanocomposites: Their preparation and characterisation, *Electrochimica Acta*, 53, 2946-2952, **2008**
- [13] Iva Chianella, Konstantinos Karras, Dhana Lakshmi, Michael J Whitcombe, Silvia Marson, *Conductive Polymers for Plastic Electronics*, Elsevier, **2012**
- [14] Yücel Şahin, Arzu Aydın, Yasemin Arslan Udum, Kadir Pekmez, Atilla Yıldız, Electrochemical synthesis of sulfonated polypyrrole in FSO₃H/acetonitrile solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 526-533, **2004**
- [15] Terje A. Skotheim, John R. Reynolds, Handbook of conducting polymers, Conjugated polymers theory, synthesis, properties and characterization, Third edition, *Taylor & Francis Group*, **2007**
- [16] Uğur Tamer, Yücel Şahin, Nusret Ertaş, Yasemin A. Udum, Kadir Pekmez, Atilla Yıldız, Preparation of sulfonated overoxidized polypyrrole film applicable as an SPME tool for cationic analytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570, 6-12, **2004**

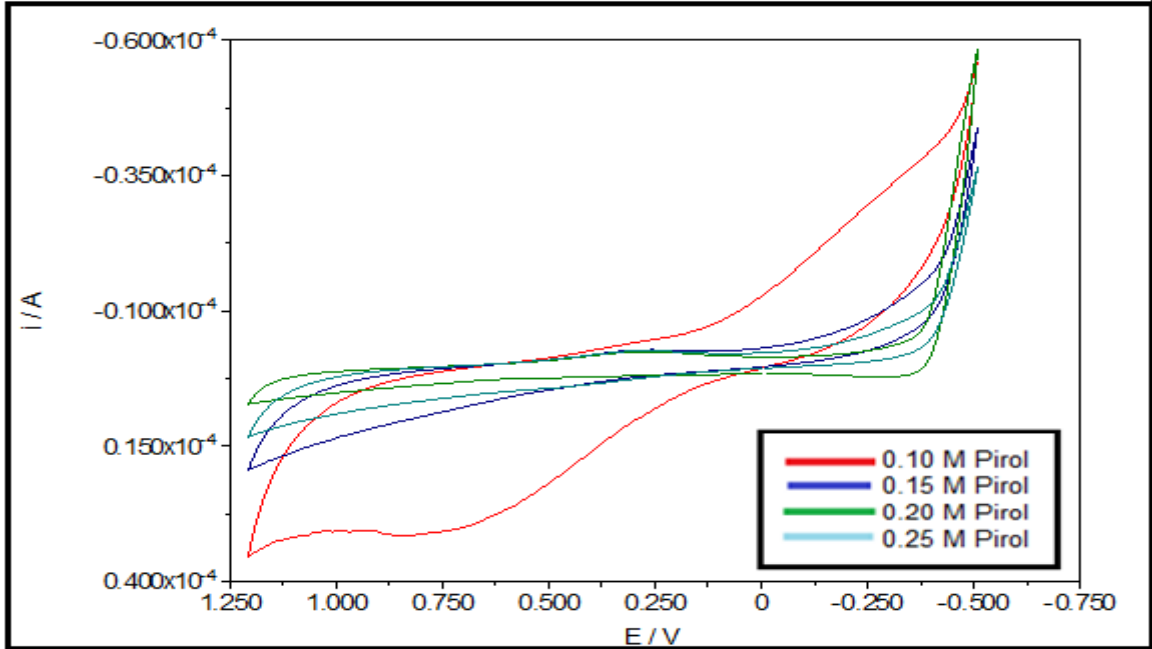
- [17] Uğur Tamer, Nusret Ertaş, Yasemin A. Udum, Yücel Şahin, Kadir Pekmez, Atilla Yıldız, Electrochemically controlled solid-phase microextraction (EC-SPME) based on overoxidized sulfonated polypyrrole, *Talanta*, 67, 245-251, **2005**
- [18] C. Weidlich, K.-M. Mangold, K. Jüttner, Continuous ion exchange process based on polypyrrole as an electrochemically switchable ion exchanger, *Electrochimica Acta*, 50, 5247–5254, **2005**
- [19] G. Karthikeyan, C. K. Das, Transition metal salt doping on polypyrrole/MWCNT composites for supercapacitor applications, *WILEY-VCH*, 315, 98–105, **2012**
- [20] Yu. M. Vol'fkovich and T. M. Serdyuk, Electrochemical capacitors, *Journal of Electrochemistry*, 38, 935-958, **2002**
- [21] Chunhong Lei, Peter Wilson, Constantina Lekakou, Effect of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in carbon-based composite electrodes for electrochemical supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 196, 7823-7827, **2011**
- [22] Zheng Jia, Dao Qing Liu, Si Yuan Yang, Electrochemical insight into cycle stability of organic electrolyte supercapacitors, *Advanced Materials Research*, 347-353, 467-471, **2012**
- [23] Zheng, L.P., et al., The Effects of Surface Modification on the Supercapacitive Behaviors of Carbon Derived from Calcium Carbide. *Journal of Materials Science*, 45, 6030-6037, **2010**.
- [24] Liu, J.L., et al., Porous Polyaniline Exhibits Highly Enhanced Electrochemical Capacitance Performance. *Electrochimica Acta*, 55, 5819-5822, **2010**
- [25] S., L., V. Dyke, and C.R. Martin, Electrochemical Investigations of Electronically Conductive Polymers. 4. By Controlling the Supermolecular Structure, Charge Transport Rates Can Be Enhanced. *Langmuir*, 6, 1118-1123, **1990**
- [26] Prof. Dr. Atilla Yıldız, Prof. Dr. Ömer Genç, Prof. Dr. Sema Bektaş, *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Yayınları, İkinci Baskı, **1997**
- [27] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Seçkin Yayıncılık, **2007**
- [28] 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**
- [29] C. Hollerith, D. Wernicke, et.al., Energy dispersive X-ray spectroscopy with microcalorimeters, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 520, 606–609, **2004**
- [31] J. Ross Macdonald, Impedance spectroscopy, *Annals of Biomedical Engineering*, 20, 289-305, **1992**
- [32] Serge Cosnier, Arkady Karyakin, *Electropolymerization*, WILEY-VHC, **2010**

- [33] Byoung-Yong Chang, Su-Moon Park, Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Annual Review of Analytical Chemistry*, **2010**
- [34] Allan Hallik, et.al., Analysis of electrochemical impedance of polypyrrole|sulfate and polypyrrole|perchlorate films, *Synthetic Metals*, 156, 488–494, **2006**
- [35] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2. ed. WILEY, **2001**

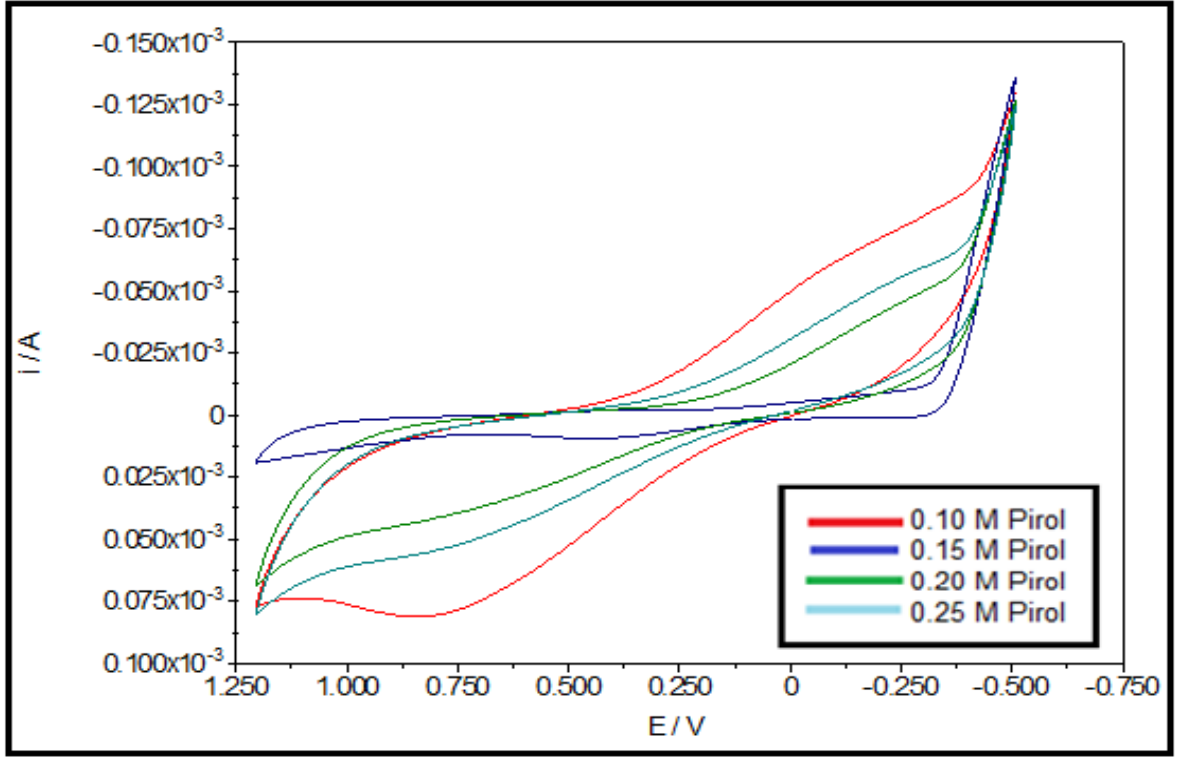
EKLER



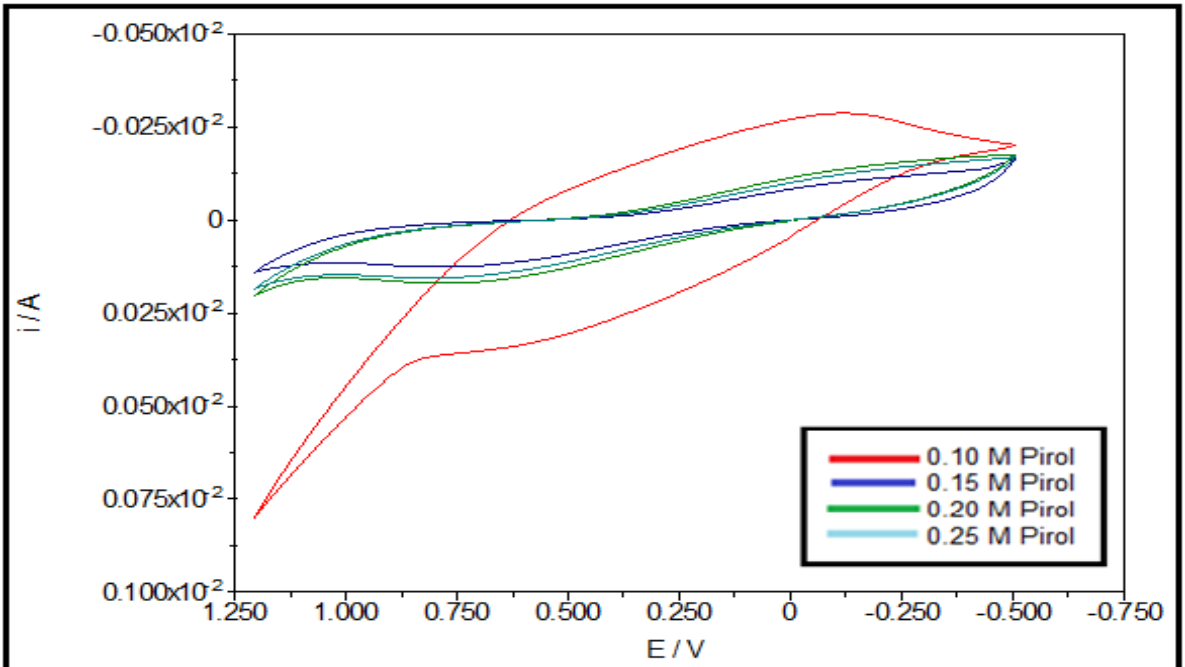
Ek 1. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.02 M HSO₃F varlığında asetonitril içinde artan pirol derişimlerine bağılı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



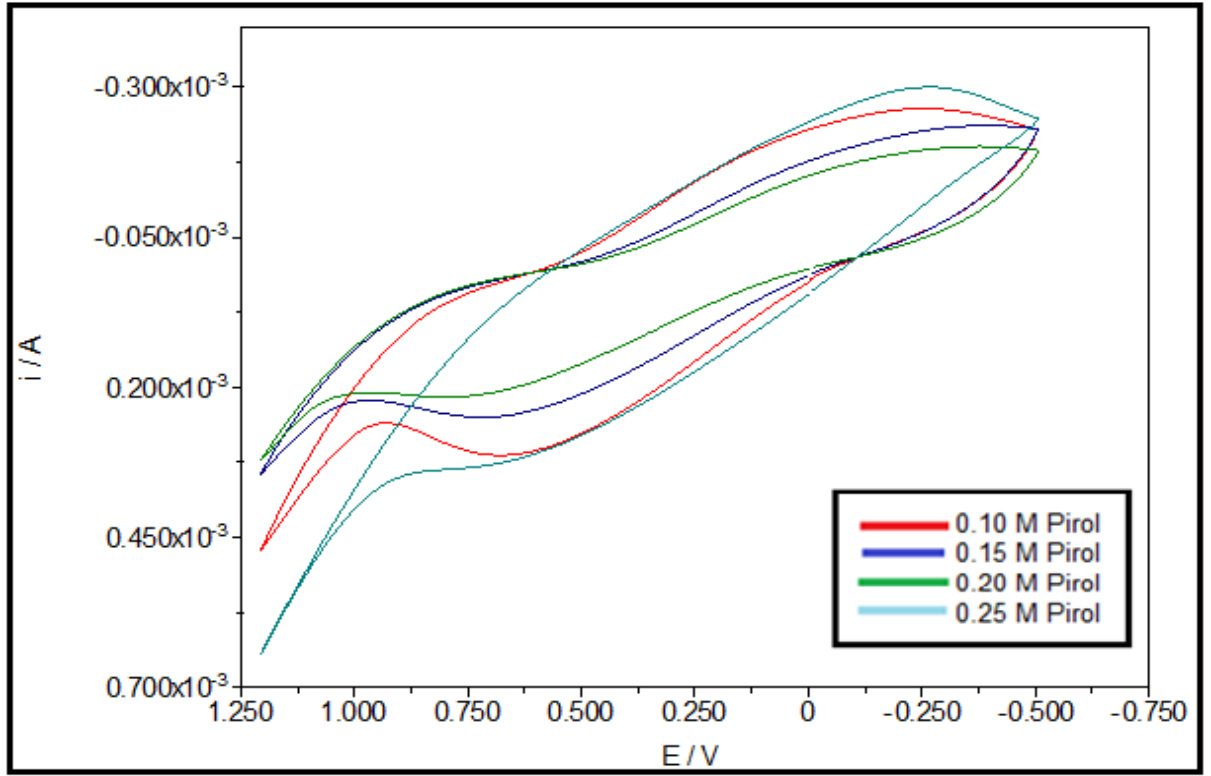
Ek 2. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.04 M HSO₃F varlığında asetonitril içinde artan pirol derişimlerine bağılı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



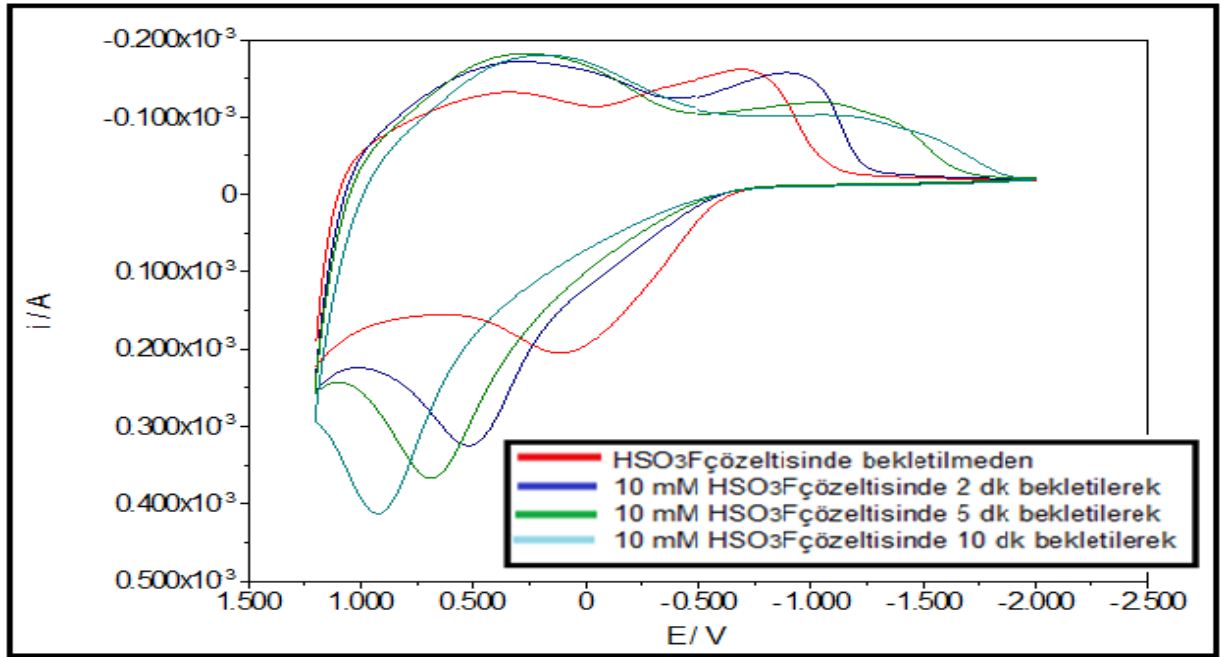
Ek 3. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.06 M HSO₃F varlığında asetonitril içinde artan pirol derişimlerine bağılı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



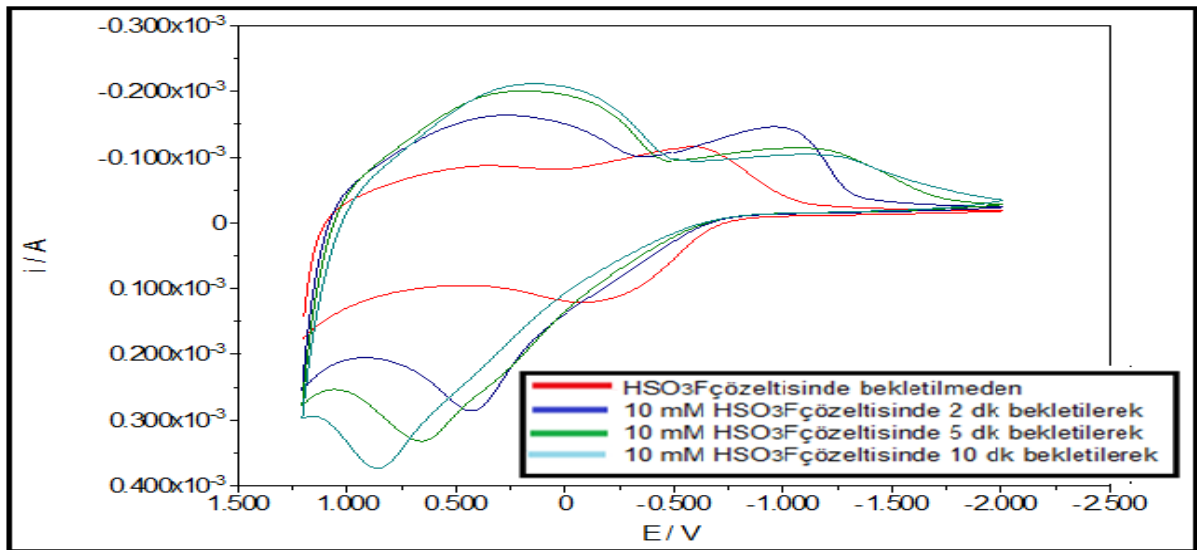
Ek 4. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M HSO₃F varlığında asetonitril içinde artan pirol derişimlerine bağılı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



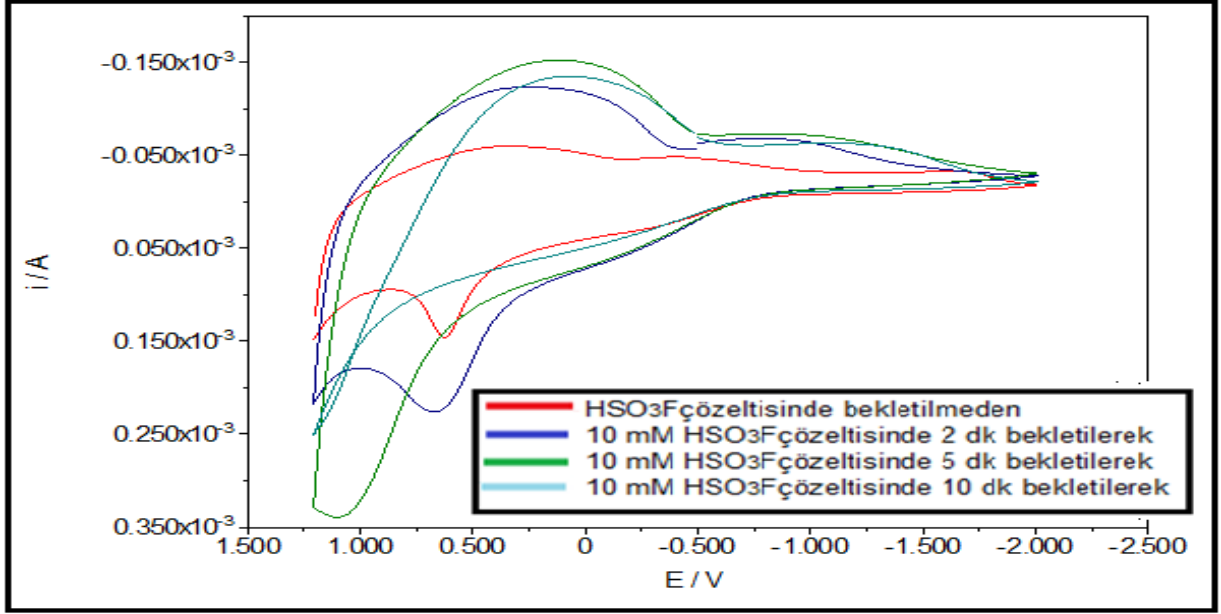
Ek 5. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.15 M HSO₃F varlığında asetonyitril içinde artan pirol derişimlerine bağılı olarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v : 50 mV/s)



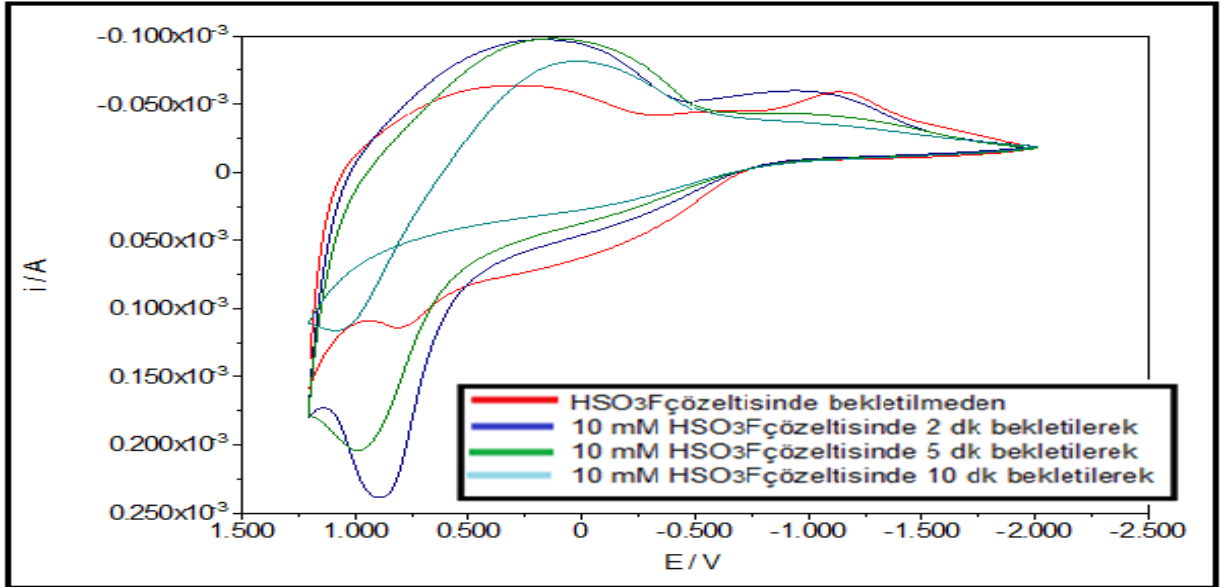
Ek 6. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 40 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃F çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



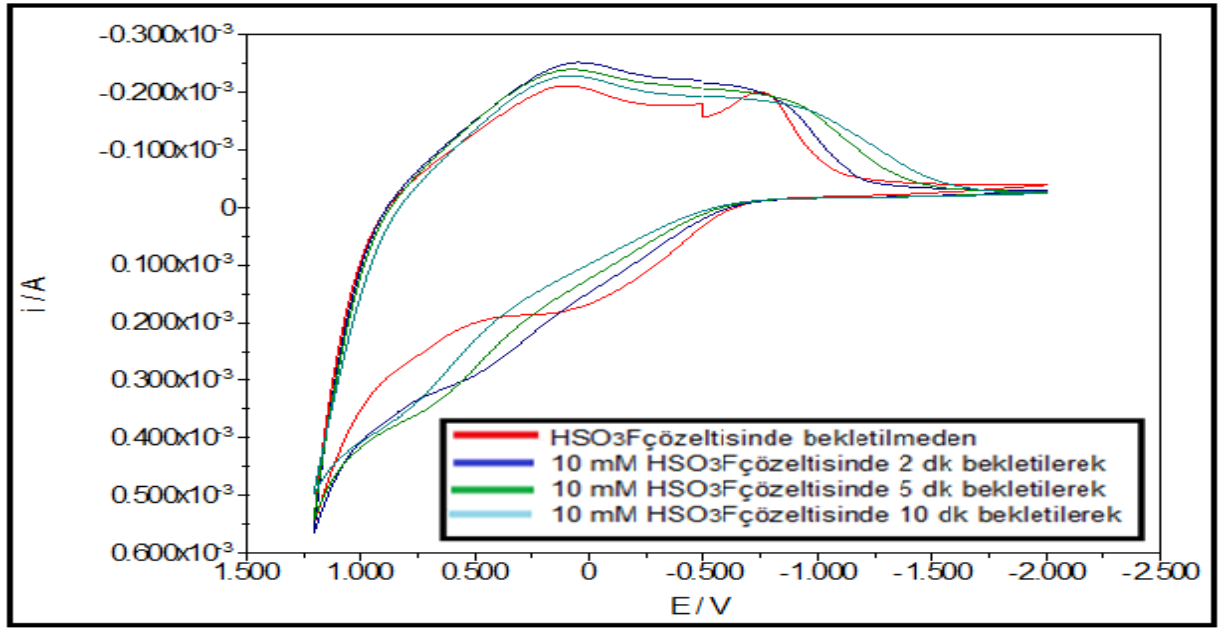
Ek 7. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 60 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃F çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



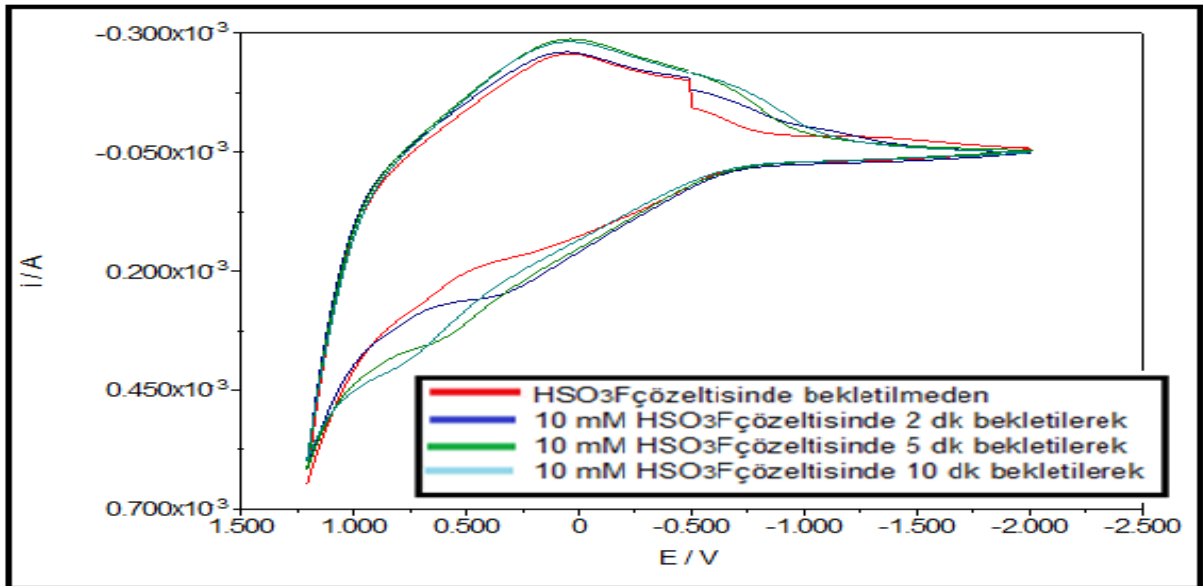
Ek 8. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 80 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃F çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



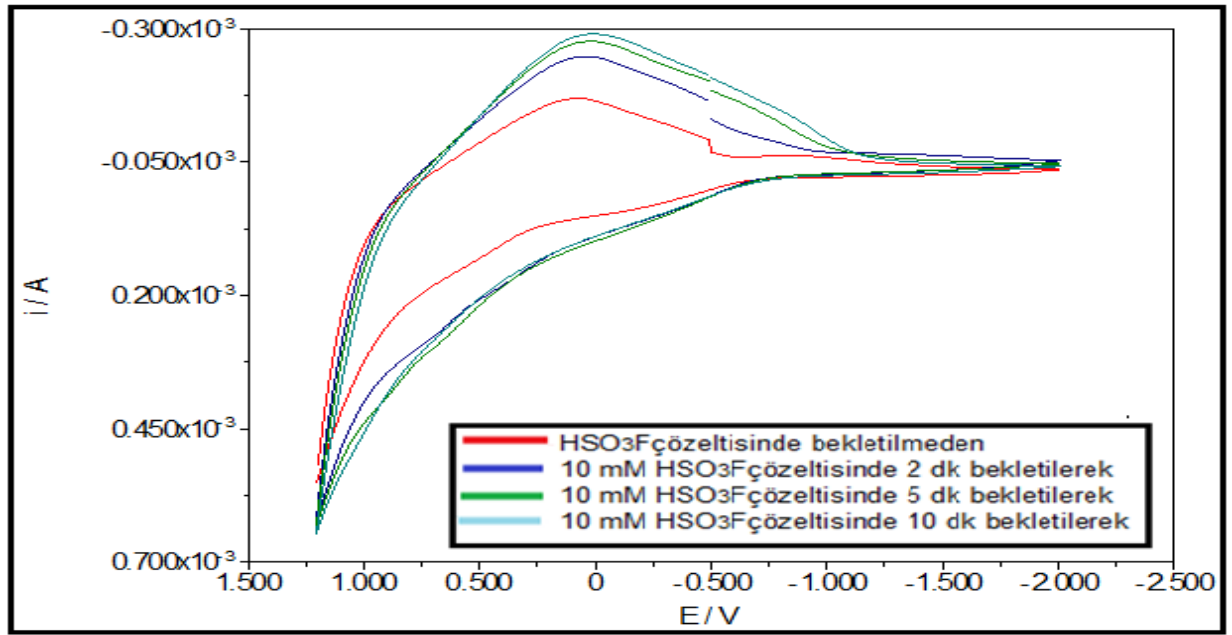
Ek 9. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 100 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃F çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



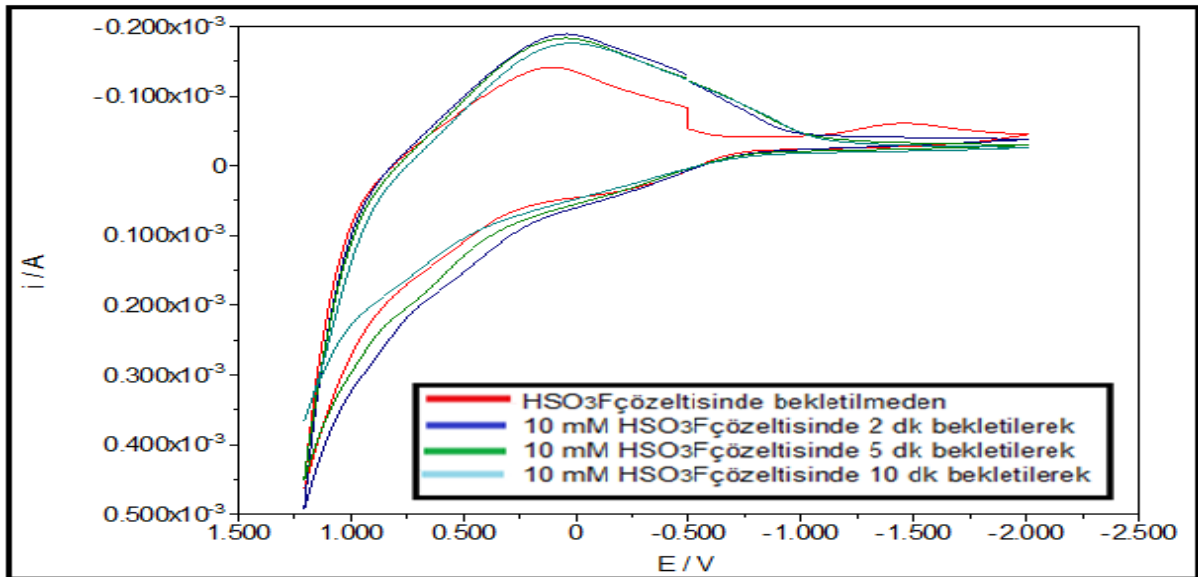
Ek 10. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 40 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃F çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



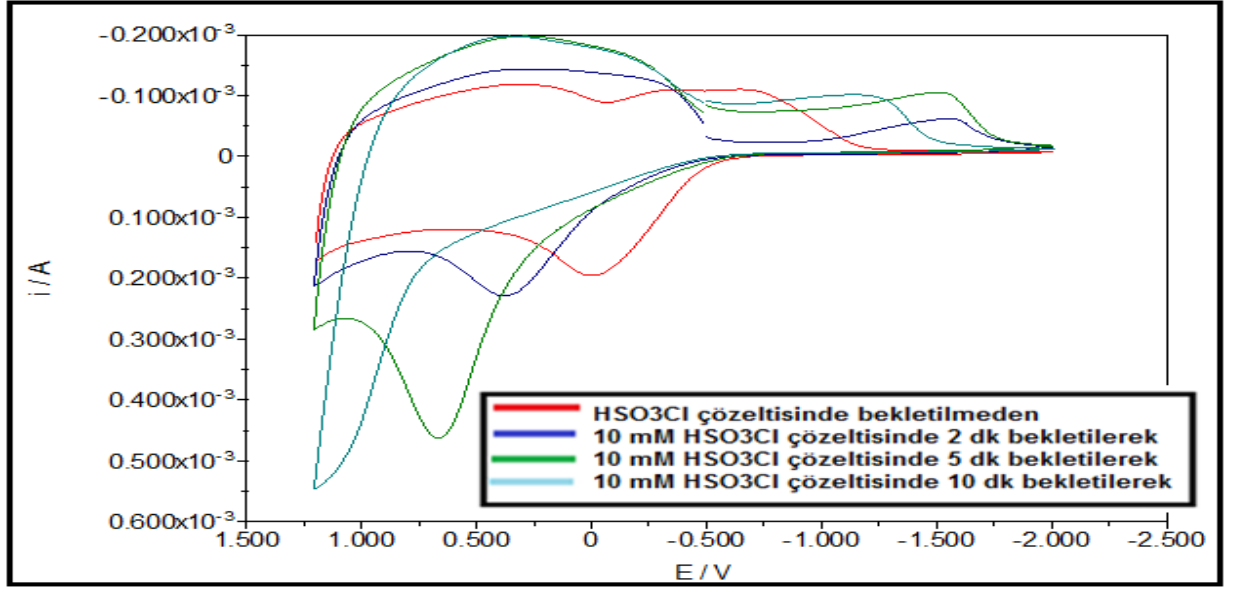
Ek 11. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 60 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃F çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



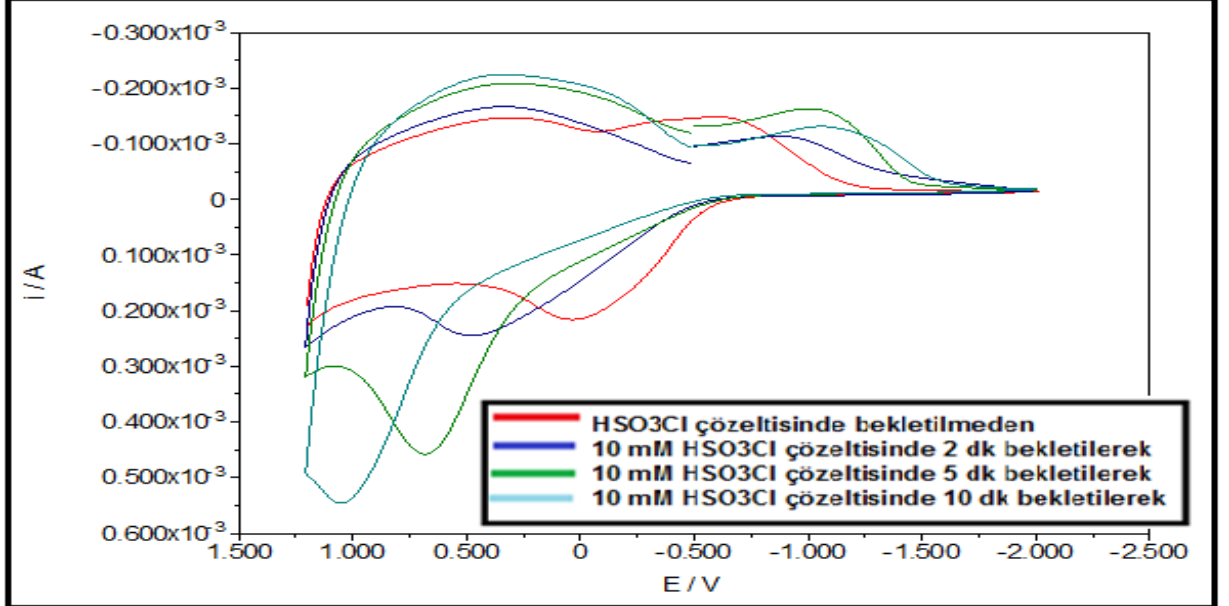
Ek 12. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 80 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃F çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



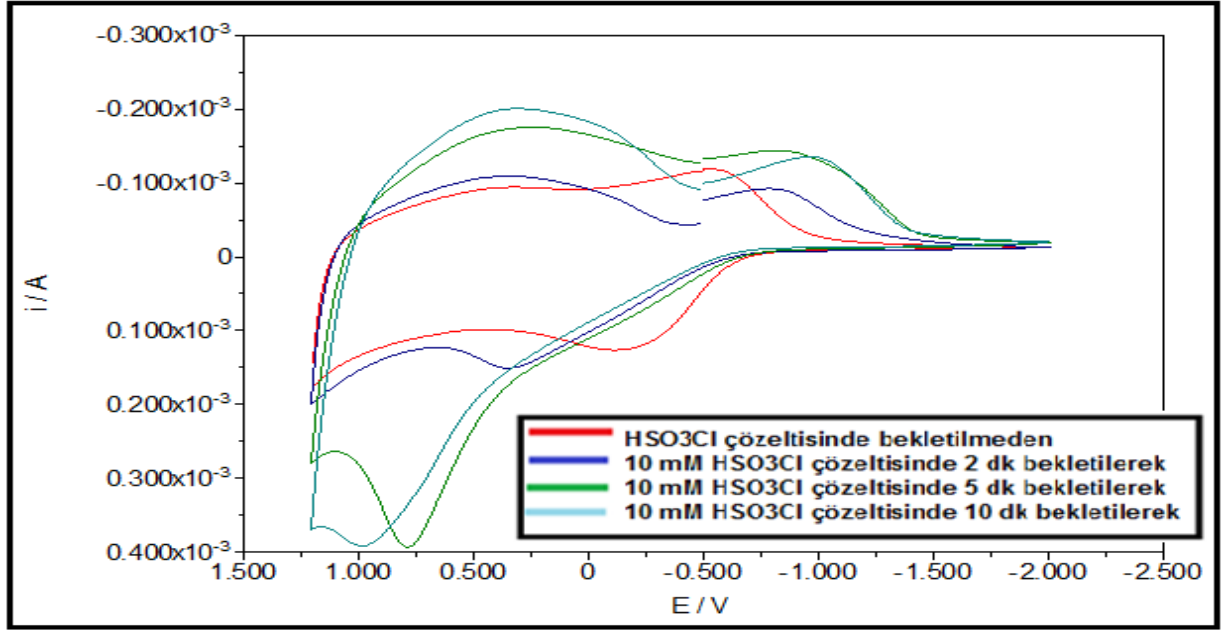
Ek 13. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 100 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃F çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



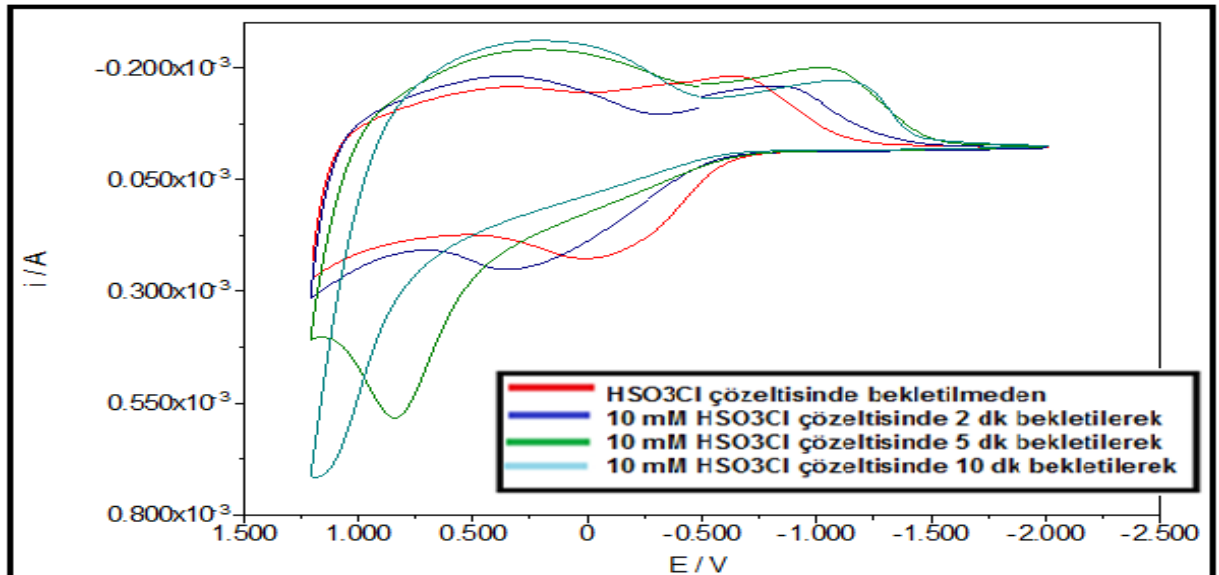
Ek 14. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 40 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirrolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



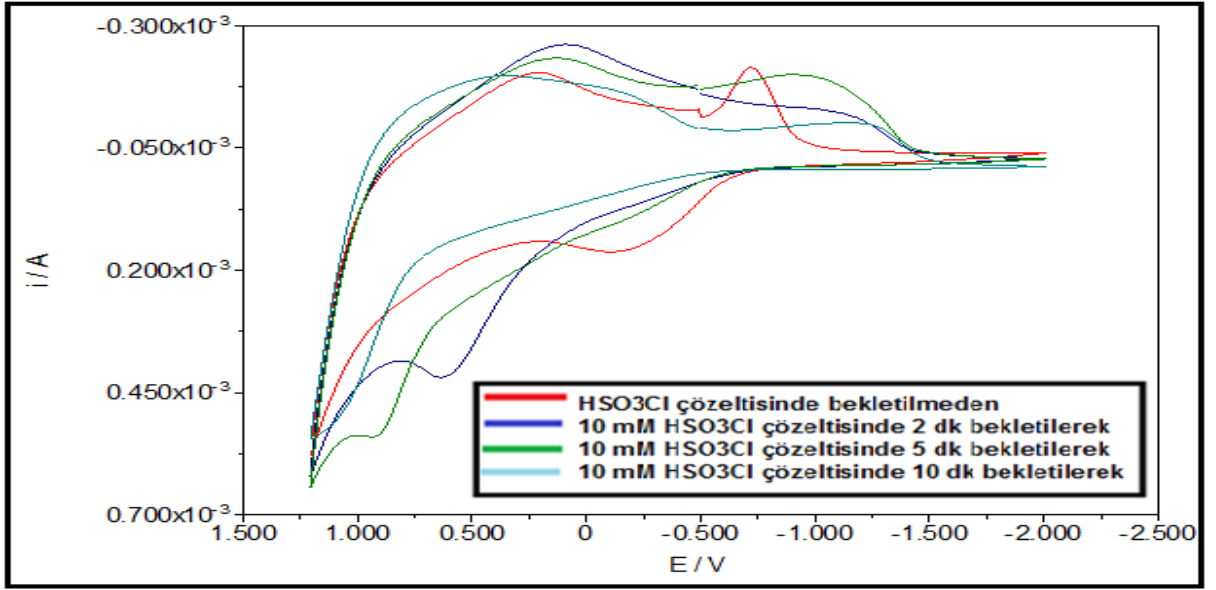
Ek 15. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 60 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirrolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



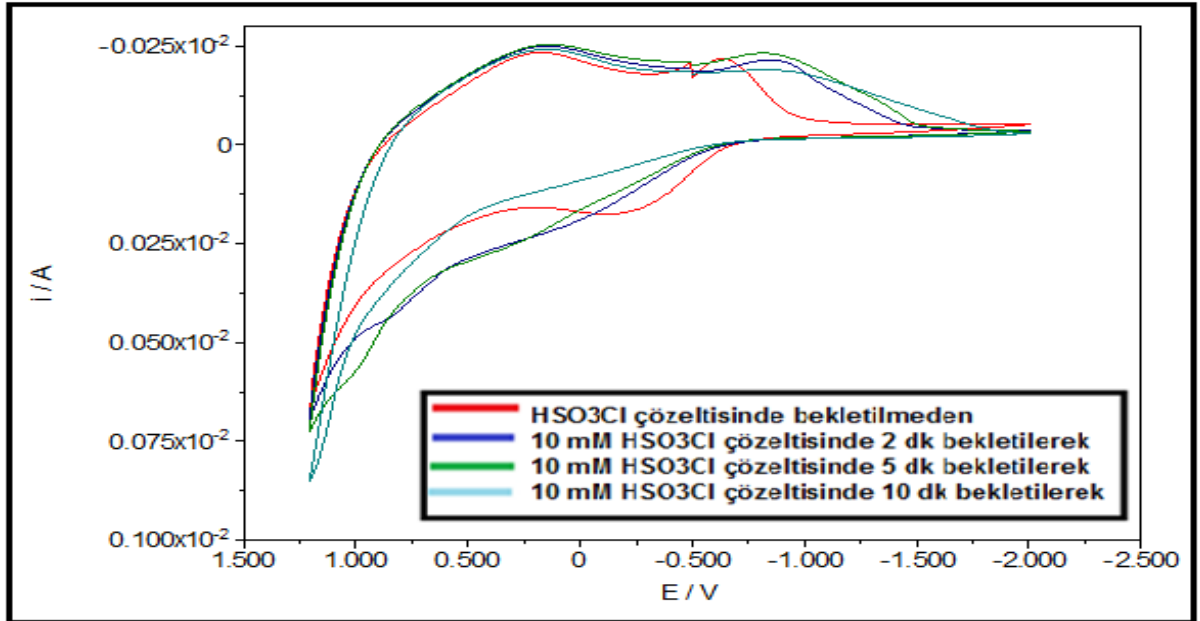
Ek 16. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 80 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



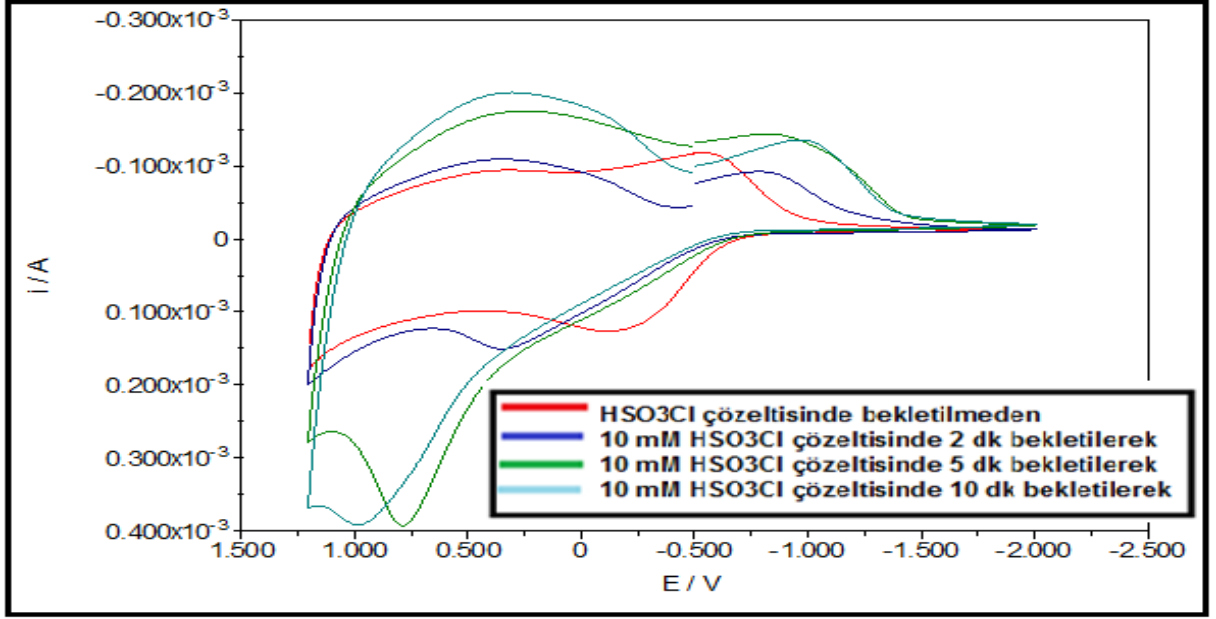
Ek 17. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 100 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP destek elektroliti varlığında asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



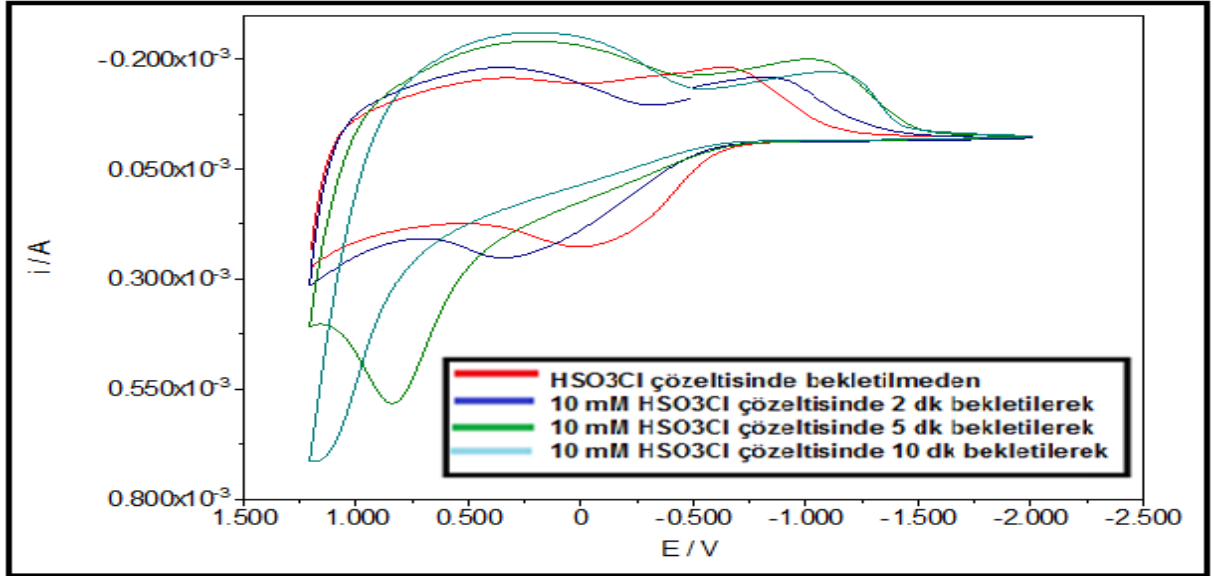
Ek 18. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 40 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti içeren asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



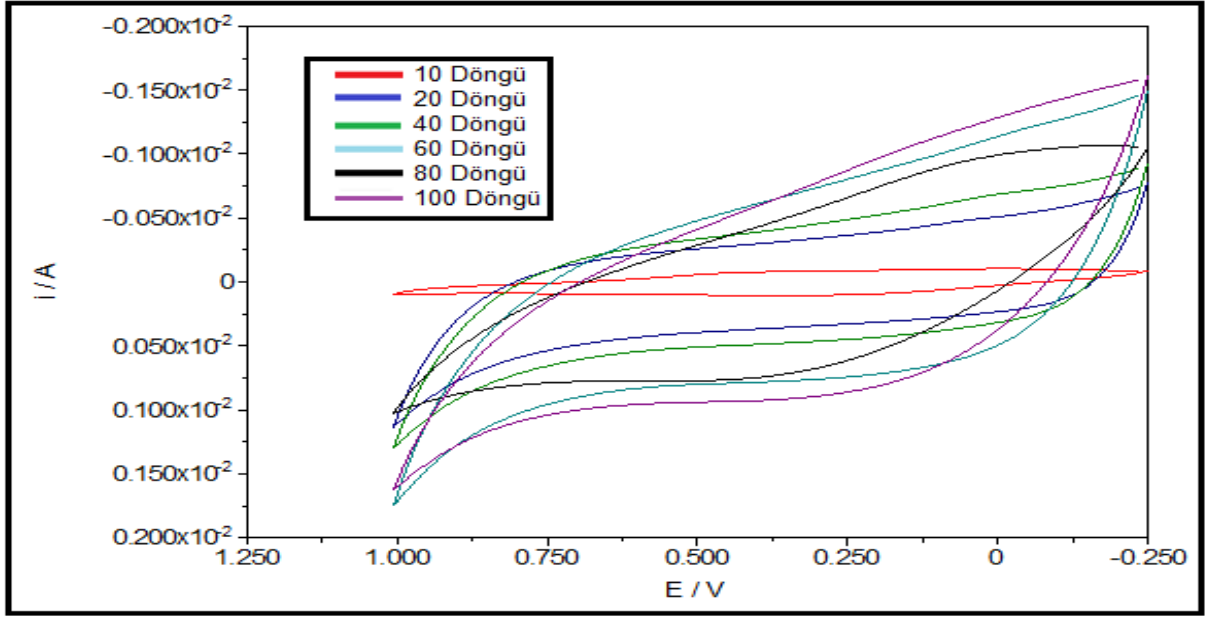
Ek 19. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 60 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti içeren asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



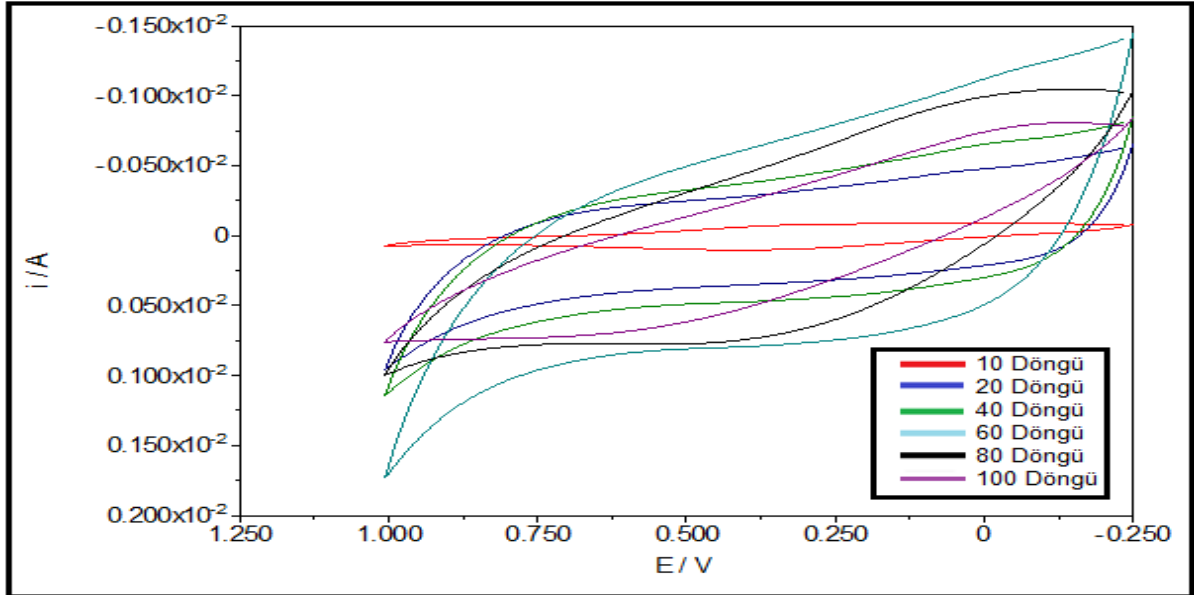
Ek 20. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 80 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti içeren asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



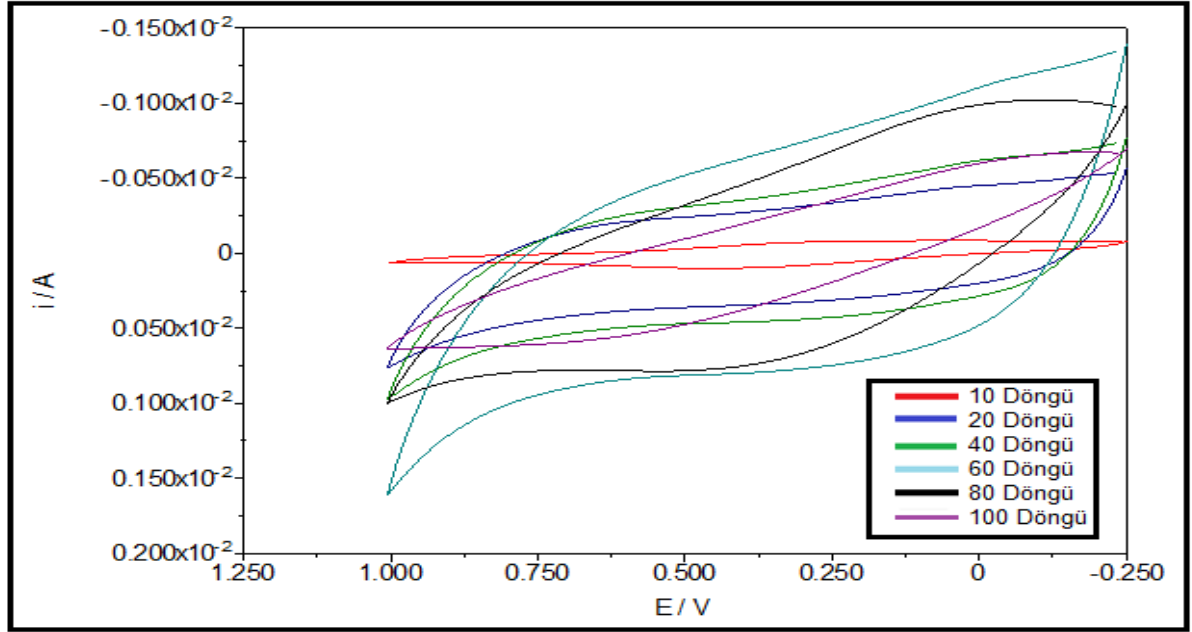
Ek 21. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 100 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti içeren asetonitril boş çözeltisi içinde alınan voltamogramları (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)



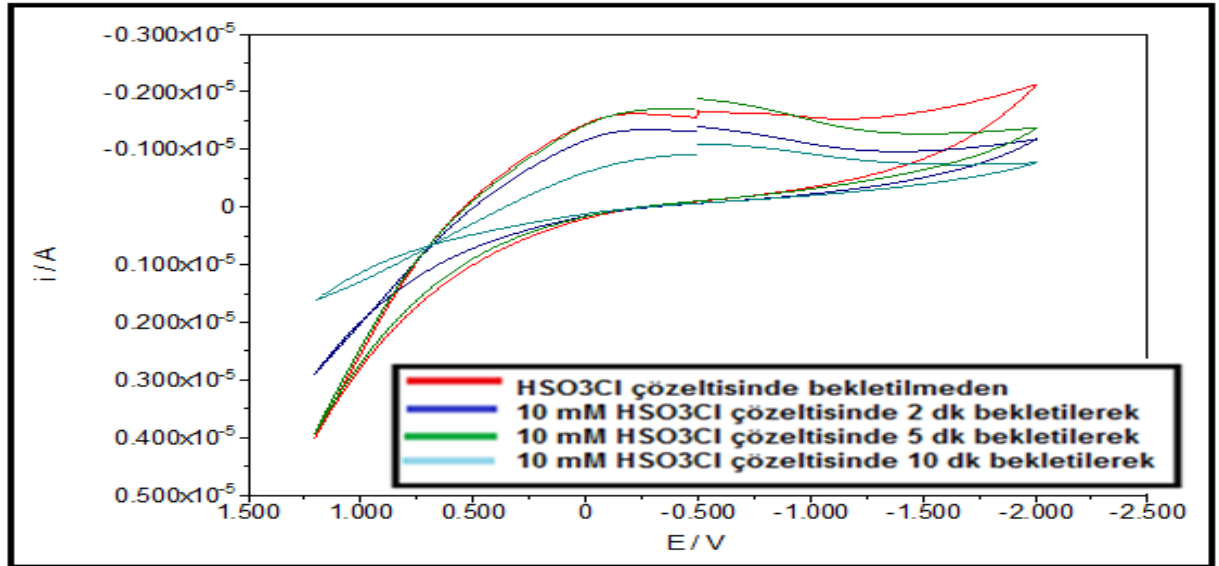
Ek 22. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan döngü sayılarında elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2 dakika bekletildikten sonra 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)



Ek 23. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan döngü sayılarında elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 5 dakika bekletildikten sonra 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doygun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)



Ek 24. 0.1 M TBASO₃F destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril çözeltisi içinde artan döngü sayılarında elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M H₂SO₄ sulu boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (referans elektrot: doymun kalomel elektrot) (v: 50 mV/s)



Ek 25. 0.1 M TBASO₃Cl destek elektroliti ve 0.1 M pirol varlığında asetonitril içinde 40 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon sonucu elde edilen polipirolün, 10 mM HSO₃Cl çözeltisinde 2, 5 ve 10 dakika bekletildikten sonra 0.1 M TBAP boş çözeltisi içinde alınan voltamogramlar (Ag/AgCl referans elektroda göre) (v: 50 mV/s)