

**SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE İLETKEN
POLİMER SENTEZİ**

ÖZKAN GÖRMEZ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN – 2012**

**SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA
ELKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE İLETKEN
POLİMER SENTEZİ**

ÖZKAN GÖRMEZ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. A. Murat GİZİR**

**MERSİN
HAZİRAN – 2012**

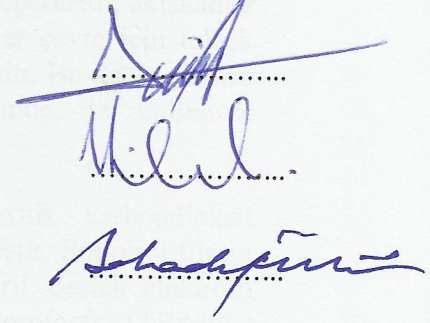
Özkan GÖRMEZ tarafından Prof. Dr. A. Murat GİZİR danışmanlığında hazırlanan “Süperkritik Karbondioksit Ortamında Elektrokimyasal Yöntem ile İletken Polimer Sentezi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. A. Murat GİZİR

Prof. Dr. Fatih KÖLELİ

Yrd. Doç. Dr. Bahadır K. KÖRBAHTİ



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04./09./2012 tarih ve 2012.16./463 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. A. Murat GİZİR
Enstitü Müdürü

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ORTAMINDA ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE İLETKEN POLİMER SENTEZİ

Özkan GÖRMEZ

ÖZ

Süperkritik akışkanlar, sıcaklık ve basınçla değiştirilebilen üstün çözücü özellikleri sayesinde bilim dünyasının ilgisini çekmektedirler. Süperkritik akışkanlar içerisinde düşük kritik sıcaklığı ve kritik basınç değerleri kadar çevre için toksik olmayışı ile karbondioksit çözücü olarak bir adım öne çıkmaktadır. Bu üstün çözücü özellikleri ile karbondioksitin iletken polimerlerin sentezinde de kullanımı yaygınlaşmaktadır.

Bu çalışmada, belirli potansiyel aralığında süperkritik karbondioksit ortamında elektrokimyasal yöntem ile polipirol film sentezlenmiştir. Polipirol filmin sentezinde çözücü olarak süperkritik karbondioksit ve asetonitril, destek elektrolit olarak da farklı konsantrasyonlarda tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) kullanılmıştır. Elde edilen polipirol filmlerin yapısı, yüzey özellikleri ve iletkenlikleri karşılaştırılmıştır. Bununla birlikte süperkritik karbondioksit ortamında polipirol ile kaplanan elektrot yüzeyinde ve bu polimerin sıyrılarak preslenmesi sonucu elde edilen polimer-elektrot üzerinde hidrojen çıkışı incelenmiştir.

Sentezlenen polipirol filmin karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerin iletkenliği ise Four-probe tekniği ile ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik CO₂, polipirol, polimer-elektrot

Danışman: Prof. Dr. A. Murat GİZİR, Mersin Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı

CONDUCTIVE POLYMER SYNTHESIS BY ELECTROCHEMICAL METHOD IN THE SUPERCRITICAL CARBONDIOXIDE MEDIUM

ÖZKAN GÖRMEZ

ABSTRACT

Supercritical fluids draw attention through their excellent features which can be easily changed by altering temperature and pressure in the science world. Carbondioxide has a great advantage among supercritical fluids owing to not only its low critical temperature and pressure but also non-toxic effects for environment. According to its superior solvent properties it has been being a subject for investigation on conductive polymers.

In this study, polypyrrole film was synthesized in specific potentials by electrochemical method in supercritical carbondioxide medium. In this synthesis, supercritical carbondioxide and acetonitrile was used as a solvent and tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) solution in varied concentration was used as a support electrolyte. The composition, surface charecteristics and conductivity of obtained polypyrrole films was investigated. In addition, hydrogen formation on polymer-electrode was observed by pressing polypyrrole film and polypyrrole coated platinum which synthesized in supercritical carbondioxide medium mentioned above.

Characterization of the polypyrrole film was performed by using Scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The conductivity of the films was measured by using Four-probe method.

Key Words: Supercritical CO₂, polypyrrole, polymer-electrode

Advisor: Prof. Dr. A. Murat GİZİR, Department of Chemistry, University of Mersin

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenen bir araştırma projesi olup, Prof. Dr. A. Murat GİZİR yöneticiliğinde gerçekleşmiştir.

Kimya eğitimim ve akademik çalışmalarım boyunca her konuda benden desteğini esirgemeyen, tez çalışmam süresince yapmış olduğum araştırmalarda değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren tez danışmanım sayın Prof. Dr. A. Murat GİZİR'e,

Çalışmalarım boyunca değerli fikir ve görüşlerinden yararlandığım sayın Prof. Dr. Fatih KÖLELİ'ye ve Yrd. Doç. Dr. Rezzan AYDIN'a,

Biyoloji bölümü öğretim üyesi sayın Doç. Dr. Süphan KARAYTUĞ'a,

Desteklerini eksik etmeyen çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Erdal YABALAK, Arş. Gör. Emrah MAMUR, Arş. Gör. Anya BEYTAROĞLU, Arş. Gör. Doğan ÇİRMİ, Arş. Gör. Özgür YILMAZ ve Arş. Gör. Rukan SUNA'ya teşekkür ederim.

Tüm yaşamımda beni maddi, manevi hep destekleyen, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve ilgilerini eksik etmeyen çok değerli aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ	İ
ABSTRACT	İİ
TEŞEKKÜR	İİİ
İÇİNDEKİLER	İV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. İLETKEN POLİMERLER	3
2.1.1. İletkenlik.....	5
2.1.2. İletken Polimerlerin Sentezi	8
2.1.2.1. Elektrokimyasal polimerizasyon.....	9
2.1.2.2. Potansiyel tarama prensibi ve dönüşümlü voltametri.....	10
2.2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR	12
2.2.1. Süperkritik Akışkanların Özellikleri	14
2.2.2. Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları.....	15
2.2.3. Süperkritik Akışkanların Seçimi.....	17
2.3. POLİPİROL	20
2.4. SÜRKRİTİK AKIŞKAN ORTAMINDA YAPILAN ÇALIŞMALAR	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. MATERYAL	27
3.1.1. Cihazlar.....	27
3.1.2. Elektrotlar	28
3.1.3. Kimyasallar.....	28
3.2. YÖNTEM	29
3.2.1. Polipirolün Sentezi	29

3.2.2. Elektrotların Hazırlanması.....	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	30
4.1. SENTEZLENEN POLİPİROLÜN YAPISI.....	30
4.1.1. Polipirölün FT-IR Spektrumu.....	36
4.1.2. Polipirölün İletkenliği.....	37
4.2. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMOGRAMLAR.....	38
4.3. HİDROJEN OLUŞUMU.....	41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR.....	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı çözücülerin kritik özellikleri	14
Çizelge 2.2. Sıvıların, gazların ve süperkritik akışkanların bazı fiziksel özellikleri ..	14
Çizelge 2.3. Bazı süperkritik akışkanların avantaj ve dezavantajları	18

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Bazı iletken polimerlerin yapısı	4
Şekil 2.2. a) iletken, b) yarı iletken, c) yalıtkan için bant yapısı	5
Şekil 2.3. Bakırdan kuvarsa kadar olan materyaller ile iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması	6
Şekil 2.4. İletken polimerlerde konjugasyonun bant boşluğuna etkisi.	7
Şekil 2.5. Elektrokimyasal hücre	9
Şekil 2.6. Polifenin elektrokimyasal yolla sentezi.....	9
Şekil 2.7. Dönüşümlü Voltametriye göre çalışma elektrodundaki potansiyel-zaman diyagramı.....	11
Şekil 2.8. Süperkritik akışkanın oluşum süreci	13
Şekil 2.9. Su ve CO ₂ için sıcaklık-basınç diyagramı	13
Şekil 2.10. Naftalinin CO ₂ 'deki çözünürlüğü	19
Şekil 2.11. Pirol ve rezonans formlarının yapısı	21
Şekil 2.12. a) Pirol halkasının α - α' -birleşmesi b) Pirol halkasının α - β' -birleşmesi ...	21
Şekil 2.13. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması.....	22
Şekil 2.14. Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı	22
Şekil 2.15. Polipirolün farklı redoks yapıları a) İndirgenmiş b) Yarı yükseltgenmiş (polaronik) ve c) Yükseltgenmiş (bipolaronik).....	23
Şekil 2.16. Dop edilmiş polipirol (A ⁻ dopant anyonu)	24
Şekil 3.1. Çalışma hücresi	27
Şekil 4.1. a) 0.03 M TBAPF ₆ destek elektroliti içeren süperkritik karbondioksit ortamında sentezlenen polipirol.....	30
Şekil 4.1. b)0.04 M TBAPF ₆ destek elektroliti içeren süperkritik karbondioksit ortamında sentezlenen polipirol.....	31
Şekil 4.1. c) 0.05 M TBAPF ₆ destek elektroliti içeren süperkritik karbondioksit ortamında sentezlenen polipirol.....	32
Şekil 4.2. a) Asetonitrilde sentezlenen polipirol (0.05 M TBAPF ₆).....	33
Şekil 4.2. b) Süperkritik karbondioksitte sentezlenen polipirol (0.05 M TBAPF ₆) ...	33
Şekil 4.3. a) Saf platin elektrodun film kaplamadan önceki kalınlığı.....	34
Şekil 4.3. b) 0.05 M TBAPF ₆ tuz konsantrasyonunda süperkritik karbondioksitte elde edilen polimerin kalınlığı (120 segment)	35
Şekil 4.3. c) 0.04 M TBAPF ₆ tuz konsantrasyonunda süperkritik karbondioksitte elde edilen polimerin kalınlığı (120 segment)	35
Şekil 4.4. Asetonitril içerisinde sentezlenen polipirol filmin kalınlığı (0.05 M TBAPF ₆)	36

Şekil 4.5. Asetonitril ve süperkritik karbondioksitin çözücü olduğu ortamda sentezlenen polipirol filmin FT-IR spektrumu	37
Şekil 4.6. 0.04 M TBAPF ₆ , 0.06 M pirol, % 13 asetonitril içeren süperkritik karbondioksitte 90 bar ve 50 °C’de sentezlenen polipirolün dönüşümlü voltamogramı (200 segment).....	38
Şekil 4.7. 0.04 M TBAPF ₆ , 0.06 M pirol, çözücü olarak sadece asetonitril içeren ve oda koşullarında sentezlenen polipirolün dönüşümlü voltamogramı (200 segment)	38
Şekil 4.8. Karbondioksit miktarındaki artışın akım üzerine etkisi (0.03 M TBAPF ₆ , 0.06 M pirol, % 13 asetonitril, 50 °C ve 60. Döngü)	39
Şekil 4.9. Değişen tuz konsantrasyonlarının (TBAPF ₆) akım üzerine etkisi	40
Şekil 4.10. 0.03 M TBAPF ₆ ve 0.06 M pirol içeren süperkritik karbondioksitte sentezlenen polipirolün, çalışma elektrodu olduğu 0.25, 0.5 ve 0.75 M H ₂ SO ₄ çözeltilerinde 2 mV tarama hızında elde edilen hidrojen oluşum voltamogramları.....	41
Şekil 4.11. 0.03 M TBAPF ₆ ve 0.06 M pirol içeren süperkritik karbondioksitte sentezlenen polipirolün, çalışma elektrodu olduğu 0.25, 0.5 ve 0.75 M H ₂ SO ₄ çözeltilerinde 5 mV tarama hızında elde edilen voltamogramlar...42	
Şekil 4.12. 0.04 M TBAPF ₆ ve 0.06 M pirol içeren süperkritik karbondioksitte sentezlenen polipirolün, çalışma elektrodu olduğu 0.25, 0.5 ve 0.75 M H ₂ SO ₄ çözeltilerinde 5 mV tarama hızında elde edilen voltamogramlar...42	
Şekil 4.13. 0.04 M TBAPF ₆ konsantrasyonunda süperkritik karbondioksitte elde edilen polimerin yüzeyinin suda 2 saat bekletildikten sonraki görüntüsü .43	
Şekil 4.14. 0.05 M TBAPF ₆ ve 0.06 M pirol içeren süperkritik karbondioksit ortamında platin elektrot üzerine kaplanan polipirolün metal destekli olarak 0.75 M H ₂ SO ₄ içerisinde 5 mV tarama hızında elde edilen voltamogramı.....	44
Şekil 4.15. Saf platin elektrodun 0.75 M H ₂ SO ₄ içerisinde 5 mV tarama hızında elde edilen voltamogramı	45

1. GİRİŞ

Son yıllarda polimerler, kaynakları azalan doğal organik ve anorganik materyallere alternatif olarak sunulmaktadır. Çok yönlü kullanım avantajlarından dolayı, geniş uygulama alanına sahiptirler.

- Hafif olmaları,
- İşlenebilme kolaylığı,
- Esnek yapıları,
- Düşük yoğunluklu olmaları,
- Korozyona karşı dirençli oluşları,
- Kimyasal açıdan inert oluşları,
- Düşük maliyetle elde edilişleri, istenilen termal ve mekanik özelliklere sahip olarak sentezlenebilir oluşları, bizlere sağladıkları avantajlardır [1].

Polimerlerin kullanım alanlarının artması, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmalara hız kazandırmış ve bilim adamları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bunlar içerisinde iletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle pek çok iletken polimer sentezlenmiştir [2].

Bilim dünyası, polimerlerin özelliklerini geliştirmeye çalışırken doğaya daha az zarar veren, doğa ile barışık üretim koşullarını da amaçlamaktadır. Buna paralel olarak polimerlerin sentezinde kullanılan organik çözücülerin yerini, doğaya daha az zararı olan çözücülerin kullanılması fikri çalışmalara konu olmaya başlamıştır. İşte bu noktada süperkritik akışkanların, özellikle de süperkritik karbondioksitin, polimer sentezinde kullanılması hem düşük kritik koşullarından hem de toksik olmayışından dolayı bir adım öne çıkmaktadır.

Tez kapsamında çözücü olarak süperkritik karbondioksit kullanılarak elektrokimyasal (dönüşümlü voltametri) yöntem ile iletken bir polimer olan polipirol sentezlenmiştir. Süperkritik karbondioksit ortamında elde edilen polipirolün yüzey özellikleri, iletkenliği, kaplanma miktarı gibi bazı parametreler asetonitril içerisinde sentezlenen polimer ile karşılaştırılmıştır. Daha sonra elde edilen polipirolde

hidrojenin indirgenme potansiyeli incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar gayet olumlu olmak ile birlikte doğaya minimum zararı verme konusunda umut vaadedici görünmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. İLETKEN POLİMERLER

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkan maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yeri bulmuşlardır. Kolay işlenebilmeleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmalarından dolayı polimerler ilgi çeken bir alan olmuştur. Polimerlere iletkenlik özelliği sağlayan çalışmalar yapıldıktan sonra, iletken polimerlerin metallerin yerine kullanılabilceği düşünülmüştür.

Metaller; elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluştururlar. Ancak metaller polimerlerden daha ağır ve pahalı olmasının yanı sıra polimerler gibi kolayca şekillendirilemezler. Korozyon ise metaller için önemli başka bir sorundur [3].

Bilim ve teknolojideki gelişmeler fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından farklı materyalleri ihtiyaç haline getirmiştir. Bu açıdan doğal, yalıtkan, polimerik, sentetik, organik materyallere; metalik ya da yarı iletken özellik kazandırabilmek adına çalışmalar artmıştır. İletken polimerlere olan ilginin büyük bir kısmı, metalik iletkenler ve anorganik yarı iletkenler yerine kullanılabilir olmalarındandır [4].

Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak ise bir başka yaklaşımdır. Bu iki yaklaşımda da polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korur ve yalnız iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar [3].

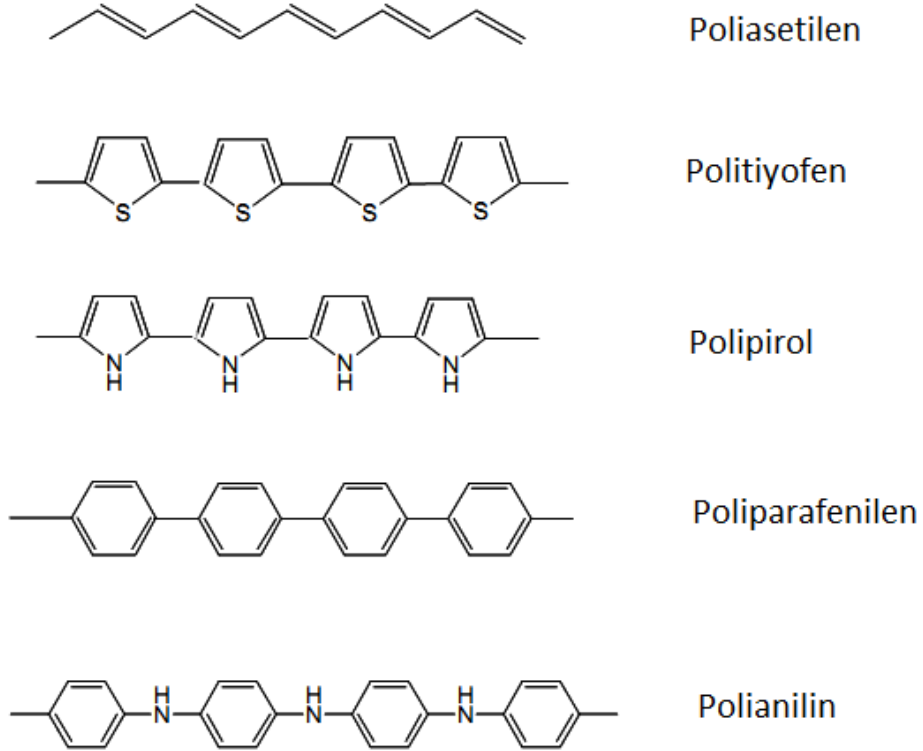
Bilinen en eski iletken polimer olan polianilin (PAni) ilk olarak 1862'de Letheby tarafından sentezlenmiştir. Bu madde belirli koşullar altında anilin yükseltgenmesiyle oluşturulmuş ve maddeye anilin siyahı denilmiştir [5]. İletken polimerler ise ilk kez 1973 yılında Walatka, Labes ve Peristein'in polisülfür nitrit (SN)_x polimerinin iletken olduğunu göstermeleri ile ilgi çekmeye başlamışlardır.

1973 yılında poliasetilen (CH)_x filmlerinin bazı maddelerle katkılanarak metalik ve yarı iletken özellik gösterebileceğinin bulunması bu alandaki çalışmaları oldukça arttırmış ve 1979 yılında iki yeni iletken polimer türü, polipirol ve poliparafenilen bulunmuştur [6].

Yaklaşık otuz yıldır iletken polimerlere ilişkin yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu ilginin en önemli nedenleri arasında sentezlenen polimerlerin iletkenliklerinin uygulanan potansiyele bağlı olarak yalıtkan ile metal arasında değişmesi sayılabilir. Ayrıca kolay üretilebilir olmalarının yanı sıra fiziksel, elektriksel ve mekanik özellikleri de önemli rol oynamaktadır [7].

İletken polimerler, akümülatörler, sensörler, fotovoltaj piller, diyotlar, elektronik göstergelerin üretimi ve korozyona karşı koruma kaplamaları gibi alanlarda kullanıma açık durumdadır [8-13].

Günümüzde polipirol (PPy), polianilin (PAni), politiyofen (PTh), poliparafenil vinilen (PPV) gibi çok sayıda polimerlerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır [14]. Bazı iletken polimerlerin yapıları Şekil 2.1’ de görülmektedir.

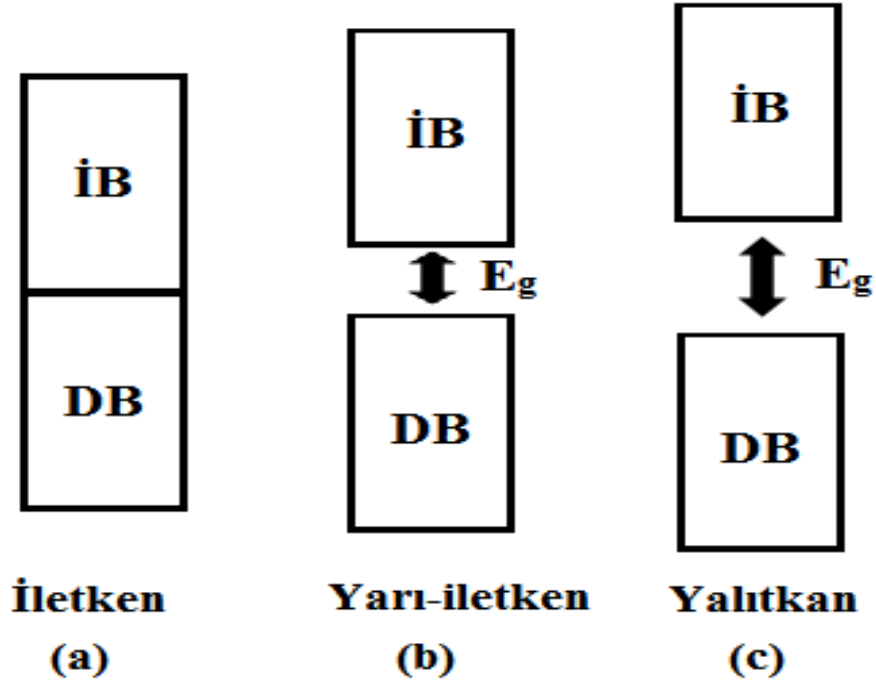


Şekil 2.1. Bazı iletken polimerlerin yapısı

2.1.1. İletkenlik

Elektrik akımı ya elektronik ya da iyonik olarak iletilir. Elektrik akımının elektronlarla iletilmesine elektronik (metalik) iletkenlik, iyonlar yardımıyla iletilmesine ise elektrolitik iletkenlik adı verilir. İletkenliğin birimi $S.cm^{-1}$ dir.

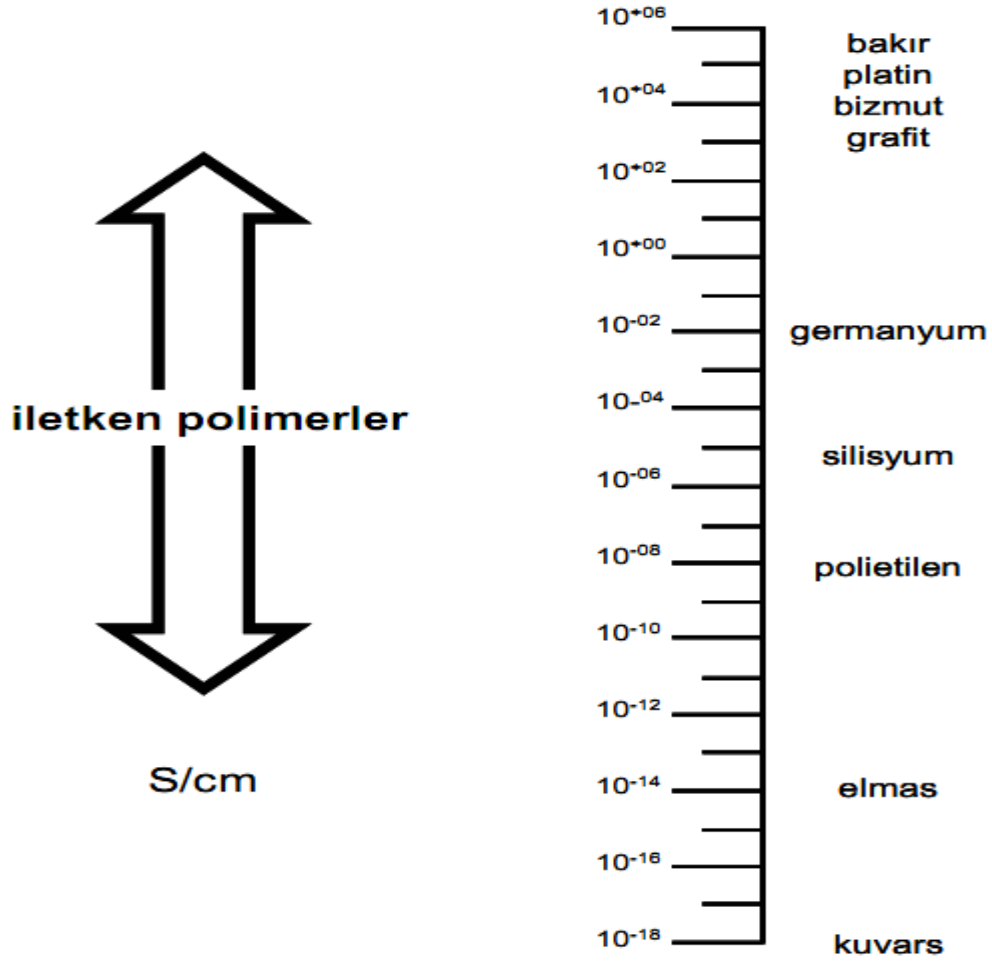
Metallerin iletkenliği elektronik iletkenliktir ve bu iletkenlik bant teorisi yardımı ile açıklanabilir. Bu teoride esas olan maddelerdeki dolu bant (değerlik elektronlarının bulunduğu bant) ile boş bant (iletim bandı) arasındaki enerji farkıdır. Bu enerjinin büyüklüğüne göre elektronlar dolu banttan boş banda geçebilmektedirler. Elektronların bu hareketi maddede iletkenliği meydana getirir ve elektronların dolu banttan boş banda geçebilme durumlarına göre maddeler yalıtkan, yarı-iletken ve iletken özellik gösterirler (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. a) iletken b) yarı-iletken ve c) yalıtkan için bant yapısı

Bu teoride, en düşük enerjili boş banda iletim bandı (İB) ve en yüksek enerjili dolu banda da değerlik bandı (DB) denir. Bu bantlar arasındaki enerji farkı, bant boşluğu (E_g) adı verilen değeri verir. Buna göre bir materyalin iletkenliği, kısmen dolu olan değerlik bandı ile boş iletim bandı arasındaki boşluğun az veya sifıra yakın olmasına bağlıdır.

İletkenlerde bu boşluk hemen hemen sıfırdır. Yalıtkanlarda, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı (bant boşluğu) elektronların geçişine olanak vermeyecek ölçüde büyüktür ve bu nedenle elektriksel iletkenlik söz konusu değildir. Yarı-iletkenlerde ise, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı, elektronların geçebileceği ölçüdedir (1 – 4 eV arasında). Bu enerji, görünür bölgedeki ışımının enerjisine karşı gelir, bu nedenle bu tür materyaller genellikle renklidir. Şekil 2.3’de bazı maddelerin S.cm⁻¹ olarak iletkenlik değerleri verilmiştir.

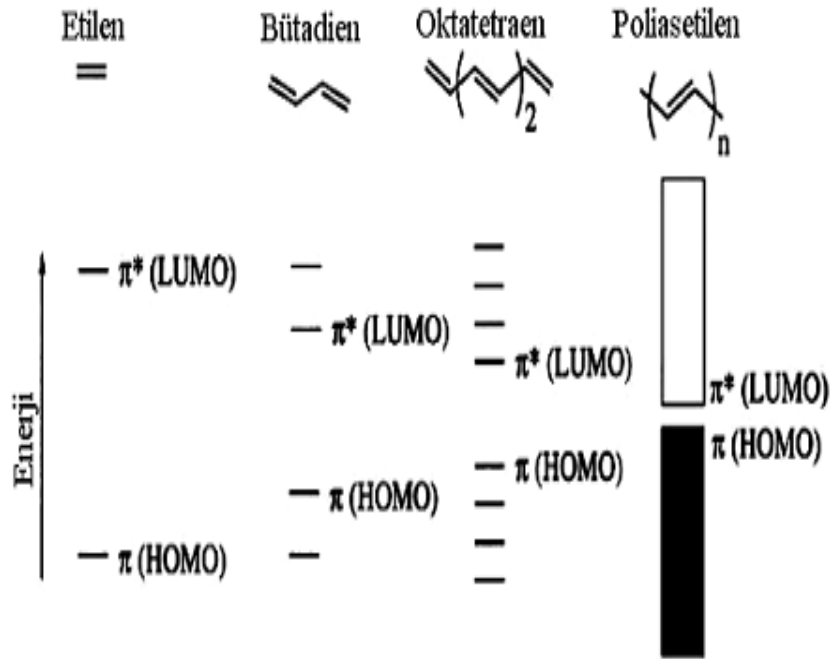


Şekil 2.3. Bakırdan kuvarsa kadar olan materyaller ile iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması [15]

Bütün iletken polimerlerdeki ortak özellikler göz önüne alındığında, tümünün polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlar (konjuge π -sistemi) içerdiği belirlenmiştir. Fakat, polimerik materyalin iletkenlik göstermesi için sadece konjügasyon yeterli değildir. Konjügasyona ek olarak, elektronca zengin ya da fakir

yük taşıyıcılarının polimere ilave edilmesi gerekir. Polimere elektronca zengin ya da fakir yük taşıyıcılar eklenerek iletkenliğin artırılmasına doplama işlemi denir.

Konjüge polimerlerin bant yapısı, π orbitallerinin zincir boyunca tekrarlanması ile oluşur ve konjügasyon arttıkça, HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkları azalacağı için, iletkenlik de artar. Bu durum, Şekil 2.4’de gösterilmiştir [16].



Şekil 2.4. İletken polimerlerde konjügasyonun bant boşluğuna etkisi [16]

2.1.2. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler çeşitli yöntemlerle sentezlenebilirler. Kullanılan yönteme bağlı olarak elde edilen ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri de farklılık gösterir. Günümüzde iletken polimer sentezi için kullanılan tekniklerin bazıları şunlardır:

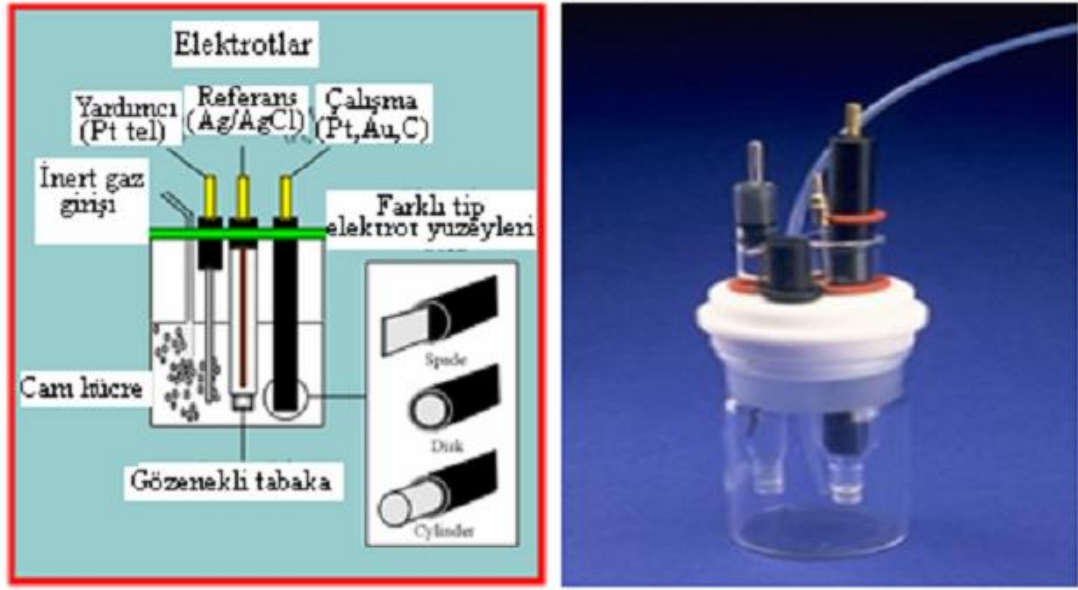
- Kimyasal polimerizasyon
- Elektrokimyasal polimerizasyon
- Fotokimyasal polimerizasyon
- Metatez polimerizasyonu
- Plazma polimerizasyonu
- Piroliz [17]

Bu yöntemler arasında en çok kullanılanlar kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleridir.

İletken polimerlerin sentezinde daha çok tercih edilen elektrokimyasal yöntemlerdir. Polimerizasyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi, elektrot yüzeyinde homojen filmlerin elde edilebilmesi, dopant katılımı ve film oluşumunun eş zamanlı olarak gerçekleşebilmesi, doping olayında istenilen iyonların kullanılabilmesi açısından elektrokimyasal polimerizasyon avantajlıdır. Endüstride ise yüksek verim ve düşük maliyet nedeniyle daha çok kimyasal yöntem tercih edilir. Ancak burada oluşan ürün, birtakım safsızlık içerir. Oysa elektrokimyasal proseste, oluşan ürün safsızlık içermemektedir. Elektrokimyasal polimerizasyonda oluşan polimer; monomer, katalizör ve çözücüden ayırma gibi işlemler gerektirmez. Potansiyelin ya da akımın değeri ile film kalınlığının, polimerizasyonun başlama ve bitiş basamaklarının kontrol edilebilir ve buna bağlı olarak istenilen stokiyometride polimer elde edilebilir oluşu, bu sentez yönteminin tercih edilmesine sebep olmuştur. Elektrokimyasal proseste uygulanan potansiyeli kontrol altına alarak istenilen karakterde kopolimer ve aşırı kopolimerleri elde edebilmekteyiz. Kimyasal başlatıcılara göre elektrot potansiyelinin monomeri daha çok etkilemesi nedeniyle, kimyasal sentezde aktivasyonu mümkün olmayan keton, aldehit gibi monomerlerin elektrot potansiyeli ile kolayca aktifleştirilebilmesi, çözünmeyen iletken polimerlerin, UV, IR, Raman, ESR gibi yöntemlerle karakterizasyonuna imkan sağlaması nedeniyle de, tercih edilen yöntem elektrokimyasal polimerizasyondur [1].

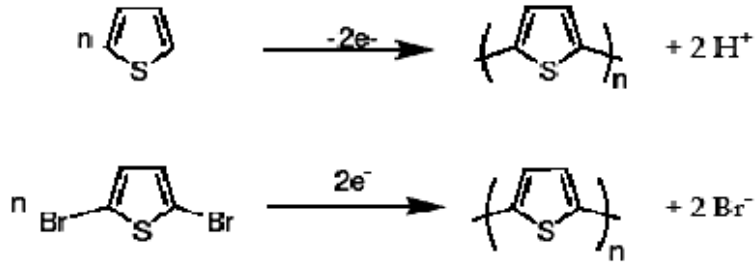
2.1.2.1. Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, genellikle elektrot yüzeyinde elektroaktif polimer filmleri hazırlanarak yapılır. Bu yöntemde; kullanılan hücre içinde üçlü elektrot (çalışma, referans ve yardımcı elektrotlar) sistemi, monomer çözeltisi ve elektrolit bulunur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Elektrokimyasal hücre [16]

Poli(heterohalkalılar)ın elektrokimyasal polimerizasyonu anodik veya katodik yol ile sağlanabilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Politiyofenin elektrokimyasal yolla sentezi [16]

Elektroindirgenme yönteminin en büyük dezavantajı, polimerin yalıtkan formunda elde edilmesidir ki bu durum, elektrodun pasifleşmesine yol açar ve polimer filminin elektrot yüzeyinde birikerek kalınlaşmasını sınırlar [16].

Elektroyükseltgenme ile sentezlenmiş polimerler, genellikle, kimyasal veya elektroindirgenme yolu ile sentezlenmiş polimerlere göre daha iyi özellikler gösterirler. Yükseltgenme elektropolimerizasyonu yönteminin avantajları sıralanacak olursa [18-19] :

- (i) Yüksek elektro-aktifliğe sahip iletken polimerler, bir elektrot yüzeyinde kolayca oluşturulabilir.
- (ii) Uygulanan potansiyel, polimerleşme zamanı ve tarama hızı yardımıyla, film kalınlığı, morfolojisi ve iletkenliği kolayca kontrol edilebilir.
- (iii) Polimerizasyon yönteminin ve elektrokimyasal/spektroskopik tekniklerle, iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinin “ in situ ” yolla yapılmasına olanak sağlar.

2.1.2.2. Potansiyel tarama prensibi ve dönüşümlü voltametri

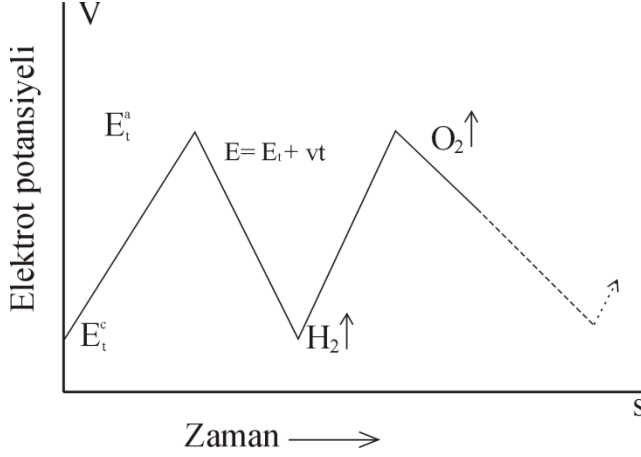
Elektrokimyasal deneylerde en çok kullanılan potansiyel değişimi doğrusal dalga formudur. Burada, potansiyel zamanın fonksiyonu olarak sürekli değişir ve potansiyelin zamanla değişme hızı *tarama hızı* (v) olarak ifade edilir. Bu dalga formunun kullanıldığı en basit teknik lineer tarama voltametrisidir. Bu yöntemde potansiyel aralığı tek yönde taranır; başlangıç potansiyelinde başlar, bitiş potansiyelinde sonlandırılır. Bu nedenle zamanla lineer olarak artan potansiyel eğrisi elde edilir [20].

Dönüşümlü voltametrde ise, buna ek olarak, potansiyel belli bir değere ulaştıktan sonra tarama yönü ters çevrilir ve başlangıç veya daha ötede bir potansiyele kadar sürdürülür. Bu işlemler sonucunda dalga formu genellikle eşkenar üçgen olarak ortaya çıkar. Genel olarak bu tarama başlangıç potansiyeli (E_i),değişme potansiyeli (E_{sw}), bitiş potansiyeli (E_f) ve tarama hızıyla($v, V/s$) tanımlanır (Şekil 2.7). Zamanın fonksiyonu olarak potansiyel;

$$E = E_i \pm vt \quad (\text{ileri tarama}) \quad (2.1)$$

$$E = E_{sw} \pm vt \quad (\text{geri tarama}) \quad (2.2)$$

olarak ifade edilebilir. İkinci bir potansiyelin olduğu daha karmaşık taramalarda mümkündür.



Şekil 2.7. Dönüşümlü Voltametriye göre çalışma elektrodundaki potansiyel-zaman diyagramı

Dönüşümlü voltametri, karıştırılmayan bir çözeltiliye daldırılmış elektroda potansiyel döngünün uygulanması sonucunda oluşan akımı ölçmeyi gerektirir. Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman, standart indirgenme potansiyel değerine yaklaşıncaya madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artar. İndirgenme hızı yeterince büyükse akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol eder. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır ve buna bağlı olarak da akım azalmaya başlar. Dönüşümlü voltametri elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişir.

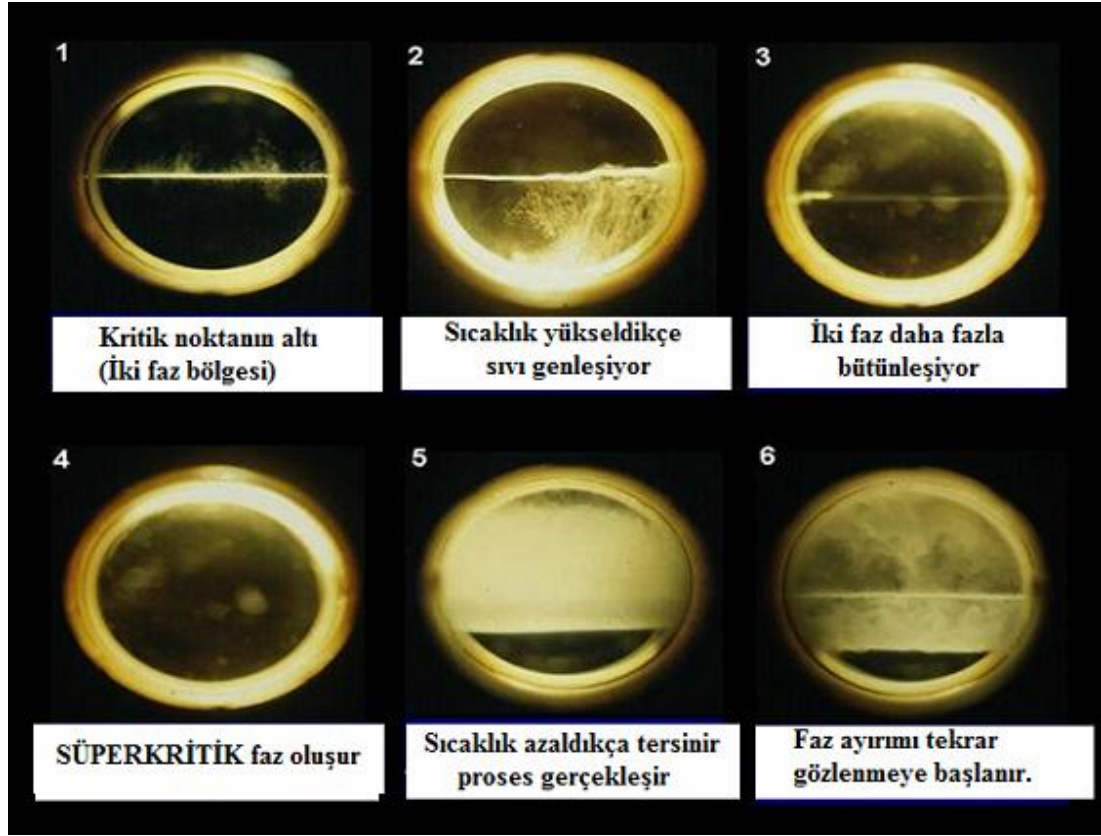
Çalışılan potansiyel aralığı ve tarama hızı değiştirilerek bu piklerin belirmesi ve kaybolması, pik potansiyellerinin tarama hızına bağımlılığı saptanarak, elektrot tepkimesiyle eşleşmiş (couple) homojen tepkimelerin varlığı ve adsorpsiyon gibi diğer olaylar da tanımlanabilir. Ayrıca ardışık taramalar kaydedilerek ve döngüler

arasındaki farklanmalardan yararlanarak da elektrot tepkime mekanizmalarına ilişkin ipuçları da elde edilebilir [21].

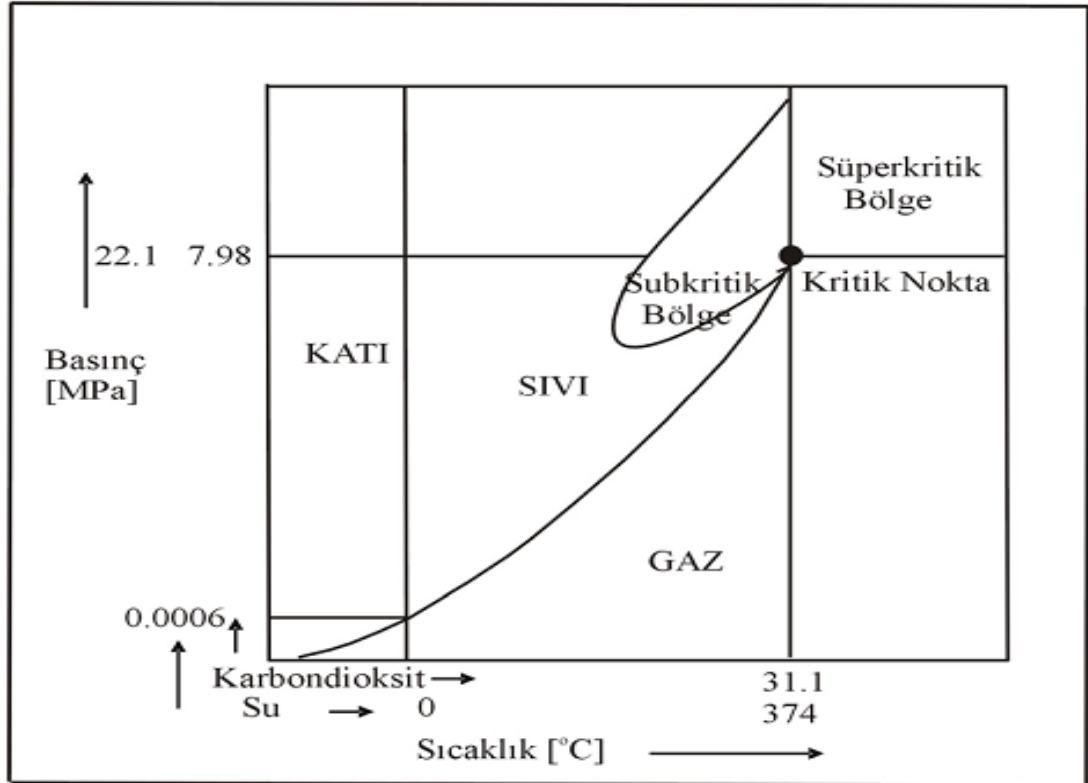
2.2. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR

Bir maddenin kritik noktası ilk kez Baron Cagniardde‘la Tour tarafından 1822’de gözlenmiştir. 1879’da Hannay ve Hogart metal halojenürler gibi katı maddelerin süperkritik metanol ve karbon tetraklorürde çözüldüğünü rapor etmişlerdir. Francis 1954’de yayımladığı bir makalede 261 tane farklı bileşenin süperkritik CO₂’de çözüldüğünü belirtmiştir. 1980’lerden sonra süperkritik sıvıların analitik kimyadaki uygulamalarda büyük gelişme göstererek hızla pek çok endüstriyel alanda yer almaya başlamıştır [22-23].

Bir madde için kritik sıcaklık (T_c), basınç değeri ne olursa olsun, o sıcaklığın üstünde maddenin sıvı faz olarak bulunamayacağı değerdir. Maddenin kritik sıcaklığındaki buhar basıncına kritik basınç (P_c) denilmektedir. Böylece maddenin, hem sıcaklığı hem de basıncı kritik noktanın üzerine çıkartıldığında katı, sıvı ve gaz fazlarından daha farklı yeni bir bölge ortaya çıkmaktadır ve bu bölgedeki akışkan “süperkritik akışkan” olarak tanımlanmaktadır. Süperkritik akışkanların oluşum süreci Şekil 2.8’de ve saf bir madde için sıcaklık-basınç diyagramı Şekil 2.9’da belirtilmiştir. Kritik nokta bütün maddeler için karakteristik özellik göstermektedir. Süperkritik akışkanların yoğunlukları, viskoziteleri ve diğer özellikleri, maddenin gaz ve sıvı fazındaki özellikleri arasında yer almaktadır. Süperkritik akışkanların çözücü etkisi göstermesi gibi pek çok avantajları vardır. Süperkritik bölgede bazı bileşikler çok iyi çözünebilmekte ve çözünürlüğü düşük olan bileşiklerin bu bölgede çözünürlüğü artırılabilir. Çizelge 2.1’de bazı bileşiklerin kritik özellikleri belirtilmiştir [24].



Şekil 2.8. Süperkritik akışkanın oluşum süreci [25]



Şekil 2.9. Su ve CO₂ için sıcaklık-basınç diyagramı [26]

Çizelge 2.1. Bazı çözücülerin kritik özellikleri [24]

Çözücü	T _c (°C)	P _c (bar)	P _c (g/mL)
Karbondioksit	31.1	72	0.47
Azotdioksit	158	98.7	0.27
Amonyak	132.5	109.8	0.23
Su	374.2	214.8	0.32
Helyum	-268	2.2	0.07
Hidrojen	-240	12.6	0.03
Ksenon	17	56.9	1.11
Metan	-82	46.0	0.169
Etan	32.3	47.6	0.2
n-Hekzan	234.2	28.9	0.23
Benzen	288.9	98.7	0.302
Toluen	319	41.1	0.292
Metanol	239	78.9	0.27
Etanol	243.4	72	0.276
İzopropil Alkol	235.3	47.6	0.273
Dietileter	193.6	63.8	0.267
Aseton	235	47.0	0.279
Asetonitril	275	47	0.25

2.2.1. Süperkritik Akışkanların Özellikleri

Kritik noktada maddelerin birçok özelliği değişim göstermektedir. Bu özelliklerin değişmesiyle süperkritik akışkanların çözücü etkisi artmakta, sentez ve ekstraksiyon metotlarının uygulamalarında büyük bir önem kazanmaktadır [24-27]. Sıvıların, gazların ve süperkritik akışkanların bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.2. Sıvıların, gazların ve süperkritik akışkanların bazı fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellik	Gaz	Süperkritik Akışkan	Sıvı
Yoğunluk (g/cm ³)	(0.6-2)x10 ⁻³	0.2-0.5	0.6-2
Difüzyon Katsayısı (cm ² /s)	(1-4)x10 ⁻¹	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	(0.2-2)x10 ⁻⁵
Viskozite (g/cm.s)	(1-3)x10 ⁻⁴	(1-3)x10 ⁻⁴	(0.2-3)x10 ⁻²

2.2.2. Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları

Süperkritik akışkan (SCF) süreçleri, bilimsel ve teknolojik açıdan hızla gelişen bir alan haline gelmiştir [28]. Son yıllarda, Almanya başta olmak üzere ABD ve Japonya’da bu konuyla ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde yürütülmektedir. Çözünürlüğünün ayarlanabilir olmasından dolayı, süperkritik akışkanlar (başta süperkritik karbondioksit-scCO₂ olmak üzere) ayırma ve saflaştırma, kromatografi, polimerizasyon ve fraksiyonlama, tanecik tasarımı, biyoteknoloji, yağların modifikasyonu, suların arıtılması gibi çok değişik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Özellikle, doğal ürünlerin süperkritik akışkan kullanılarak ekstrakte edilmesine, fraksiyonlanmasına veya saflaştırılmasına dayalı olarak son 20 yıl içerisinde gerçekleştirilmiş araştırmalardan ve süreç geliştirme çalışmalarından elde edilen ümit verici sonuçlar araştırmacıları ekstraktif olmayan uygulama alanlarında da yoğun araştırmalara yöneltmiştir [29]. Süperkritik akışkanların endüstrideki uygulamaları daha çok doğal maddelerin ekstraksiyonu, kahveden kafeinin giderilmesi, bitki tohumlarından yağ ekstraksiyonu, kömür ve petrolden kimyasal maddelerin ekstraksiyonu gibi süreçlere yoğunlaşmıştır [30-33]. Genel olarak süperkritik akışkan ortamında gerçekleştirilen uygulamalara bakılacak olursa [34];

Gıda

- Çay ve kahveden tein ve kafeinin giderilmesi
- Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması
- Yağlı çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu
- Aroma ekstraktlarının hazırlanması
- Kolesterolün uzaklaştırılması
- Narenciye sularının acılığının giderilmesi
- Yağ ve aromaların fraksiyonlanması
- Şerbetçi otu ekstraktı eldesi
- Tütün hücresi genleşmesi
- Reçel sterilizasyonu

Eczacılık

- Doğal ürünlerden aktif bileşenlerin ekstraksiyonu
- Biyokimyasal karışımların ayrılması
- Tanecik tasarımı, yüksek basınç mikronizasyonu ve püskürtmeli kurutma (toz halinde aktif madde üretimi) : * RESS *SAS *GAS *SEDS
- Kristalizasyon (kaplama)
- Yüksek basınç sterilizasyonu

Polimer

- Polimerizasyon, polimerik köpüklerin üretimi, polimer aşılama
- Polimerlerin fraksiyonlanması
- Kaplama
- Polimer işleme

Malzeme

- İmplant malzemelerin tasarımı
- Mikro- ve nanotaneciklerin tasarımı
- Aerojel eldesi
- Otofretaj
- Su jetiyle kesme/temizleme

Kimyasal İşlemler

- Düşük buhar basınçlı yağların fraksiyonlanması veya saflaştırılması
- Seramik işleme
- Aktif karbon rejenerasyonu
- Polar ve polar olmayan bileşenlerin ayrılması

Çevre

- Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması
- Süreç akımlarından toksik malzemelerin uzaklaştırılması
- Toprakta ağır metallerin uzaklaştırılması

Hidrokarbon İşlemleri

- Kömür sıvılaştırma
- Kömürden gazlaşabilir maddeler ve yağların ekstraksiyonu
- Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması
- Kalıntı ekstraksiyonu
- Jeolojik oluşumlardan yağ ve gaz kazanımı

Yüzey İşlemleri

- Tekstil boyama (polietilen elyafları)
- Tekstil temizleme ve kuru temizleme

Reaksiyon

- Fischer-Tropsch sentezi
- Diels-Alder Reaksiyonu
- Hidrojenasyon
- Alkilleme
- Oksidasyon (sc-H₂O oksidasyonu)
- Transesterifikasyon (biyodizel)
- Biyoreaksiyonlar
- Hidroformülasyon

Analitik

- Süperkritik Akışkan Kromatografisi

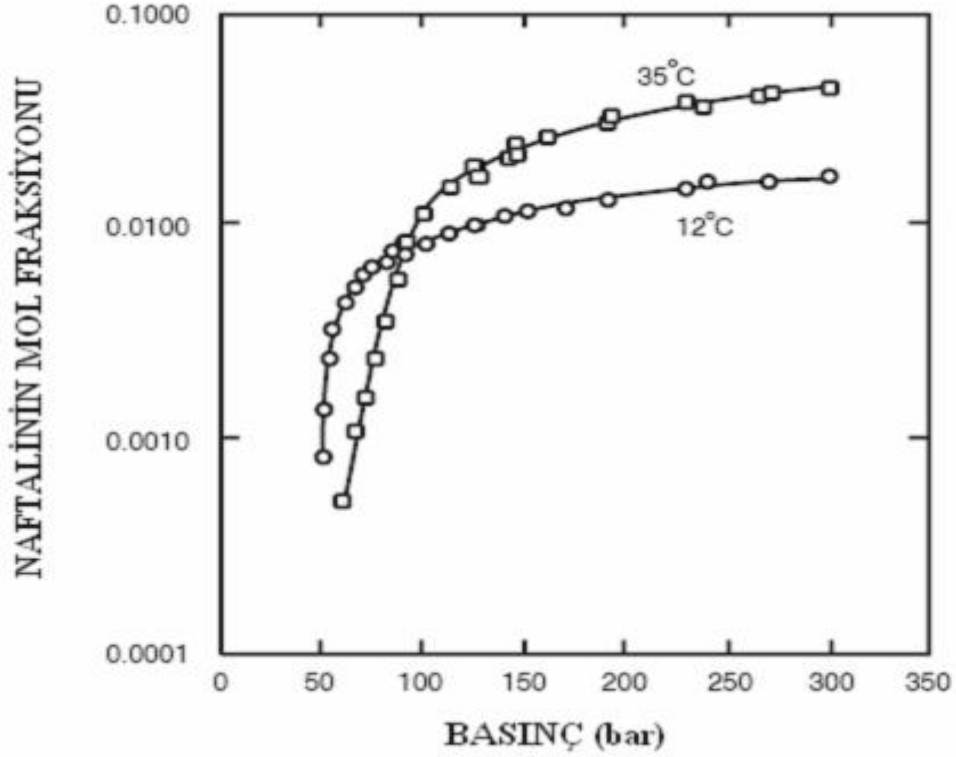
2.2.3 Süperkritik Akışkanın Seçimi

Süperkritik akışkanın seçimi kullanılacağı uygulama alanına göre değişkenlik göstermektedir. Bu seçimde analit maddenin süperkritik akışkan içindeki çözünürlüğü, akışkanın kolay ve ekonomik olması ile birlikte çevre ve insan sağlığı bakımından güvenilir olması gibi etkenler ilk sıralarda yer almaktadır. Bazı inorganik ve organik süperkritik akışkanlar ile bu akışkanların sahip olması gereken özellikler Çizelge 2.3’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı süperkritik akışkanların avantaj ve dezavantajları [35]

Özellik	İnorganik			Organik		
	CO ₂	H ₂ O	N ₂ O	CFCs	HK	MeOH
Toksisite	+	+		+	+	-
Tutuşabilirlik	+	+		+	-	-
Maliyet	+	+		+	+	-
Reaktivlik	+	-	-	+	+	-
SCF koşullara ulaşabilme	+	-	+	+	+	-
kolaylığı						
Çevreye zararlılık	+	+				
NŞA'da gaz olabilme	+	-	+		-	
Dedektöre uygunluk	+				-	
Polarite	-	+	+	+	-	+

Çizelge 2.3'e bakıldığı zaman süperkritik akışkanların sahip olması gereken özellikler bakımından en uygun çözücü olduğu tespit edilebilmektedir. Süperkritik akışkanlar içerisinde karbondioksit, zehirli olmaması ve alev almaması ayrıca süperkritik şartlara kolay ulaşması (74 atm ve 31°C üstü) nedeniyle çok yaygın olarak saflaştırma, kristallendirme ekstraksiyon ve sentez işlemlerinde sıkça kullanılmaktadır. Diğer süperkritik akışkanlarda olduğu gibi karbondioksitinde çözme gücü basınç ve sıcaklığın kritik nokta üzerinde artırılmasıyla artırılabilir. Bunun en güzel örneği naftalinin çözünürlüğüdür. 75 atm ve 45 °C'de naftalinin çözünürlüğü % 0 iken basınç 100 atm'e çıkarıldığında naftalinin çözünürlüğü % 10 civarına yaklaşmaktadır (Şekil 2.10). Çözme gücünün basınç ve sıcaklıkla bu derece değişmesi CO₂'i ekstraksiyonda çözücü olarak kullanılması için önemli bir avantaj sağlamaktadır [36].



Şekil 2.10. Naftalinin CO₂'deki çözünürlüğü [37]

Birçok sıvı ve gazın sıcaklığı ve basıncı düzenlenerek süperkritik akışkan haline getirilebilse, özellikle karbondioksit bir takım üstünlükleri nedeniyle daha sıklıkla kullanılmaktadır. Süperkritik koşullarda karbondioksitin difüzyon katsayısı ve çözünürlüğünün yüksek, buharlaşma entalpisi, viskozite ve maliyetinin düşük olması, toksik olmaması ve oksidatif reaksiyonları önlemesi gibi özellikleri dikkate alındığında süperkritik akışkanlar içinde en uygun çözücü olduğu görülmektedir [38]. Karbondioksit, endüstriyel işlemler sonucunda yan ürün olarak oldukça fazla üretilmektedir, bununla birlikte süperkritik akışkan olarak kullanılacak bir diğer madde olan su da doğada bulunan saf ve ucuz bir akışkan olması gibi avantajların yanında kritik sıcaklığının oldukça yüksek olması (374.2 °C) kullanım alanına birtakım sınırlandırmalar getirmektedir.

2.3. POLİPİROL

Heterosiklik aromatik yapılu organik bir bileşik olan pirol (C_4H_5N) ilk olarak kemik kömüründen elde edilen katranda görülmüştür. Pirolün kaynama noktası $131\text{ }^\circ\text{C}$, erime noktası $-23\text{ }^\circ\text{C}$ (100 kPa) dir.

Polipirol, iletken ya da yalıtkan polimer filmlere neden olan yükseltgenme ve indirgenme durumları arasındaki değişim yeteneği, toksik olmayan içeriği, ısı ve çevresel stabilitesi, bio-uyumluluk gibi çeşitli özellikleri [39-40] nedeniyle oldukça fazla ilgi gören iletken bir polimerdir.

Polipirol çözünmez ve erimez bir yapıya sahiptir. Bunun sebebi PPy zincirlerinin molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri, PPy zincirlerinin olası çapraz bağlanması ve PPy'nin çözücü molekülleriyle olan zayıf etkileşimidir [41]. Polipirol hem kimyasal hem de elektrokimyasal metodla sulu çözeltilerde veya organik çözeltilerde kolayca hazırlanabilmektedir [42].

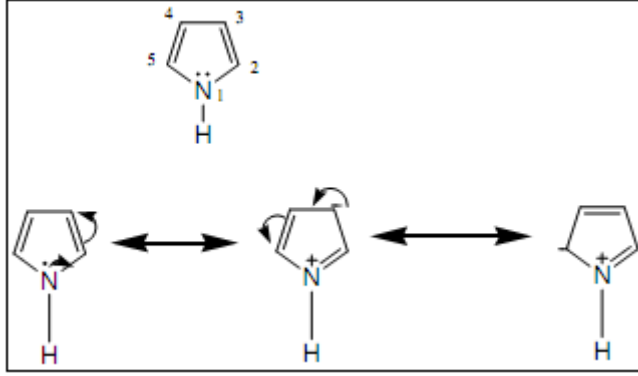
Polipirolün kimyasal polimerizasyonunda demirperklorat, amonyumpersülfat, demir(III) klorür gibi yükseltgeyiciler başlatıcı olarak kullanılır. Bu işlemde yükseltgeyicilerin türü, konsantrasyonu, çözücü türleri, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı, pirol monomerinin okside olan oranı oluşacak polipirolün fiziksel ve kimyasal yapısını belirler. Kolloidal kararlı bir polipirol için polimerik stabilizör veya surfaktant gerekmektedir [43].

Kimyasal sentez ile çeşitli katkı maddeleri ve organik çözücüler kullanarak çözünebilir PPy oluşumu sağlanmıştır. Mesela dodesil benzen sulfonik asit veya naftalin sulfonik asit gibi büyük hacimde katkı maddelerinin kullanılması PPy zincirleri arasındaki etkileşimi azaltır ve çeşitli organik çözücülerde PPy'nin çözünürlüğünü sağlar [41]. İzopolivanadat ve izopolimolibdat gibi farklı yükseltgen türleri kullanılarak belli bir pH değerinde iletkenlikleri sırasıyla 10^{-2} ve 10^{-4} S/cm olan PPy sentezlenmiştir [1].

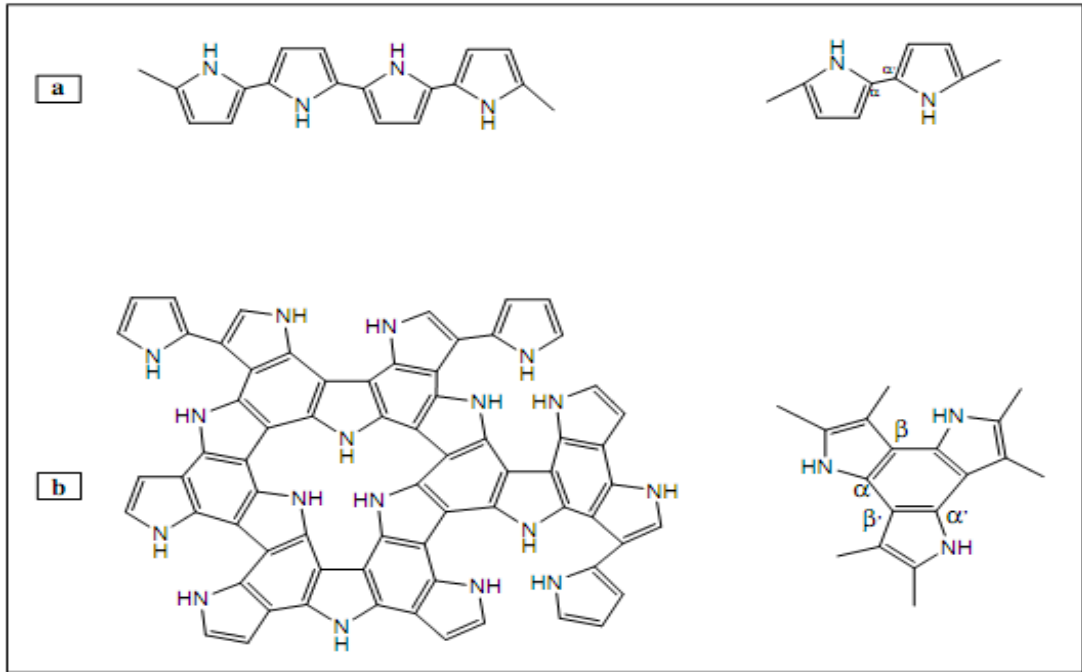
Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması genellikle elektrotta oluşan radikal katyon formu ve bu türlerin birleşmesi olarak ifade edilir [44]. Bu polimerizasyonda yükseltgenme ile ilk olarak elektrot yüzeyinde radikal katyon oluşmaktadır. Oluşan radikal katyon ya başka bir radikal katyon ya da pirol monomeri ile sırasıyla birleşme ve elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonunu

gerçekleştirirken iki protonun ayrılması ile dimer yapısını oluşturur. Yine aynı mekanizma ile oligomerler ve sonunda polimer oluşmaktadır [45].

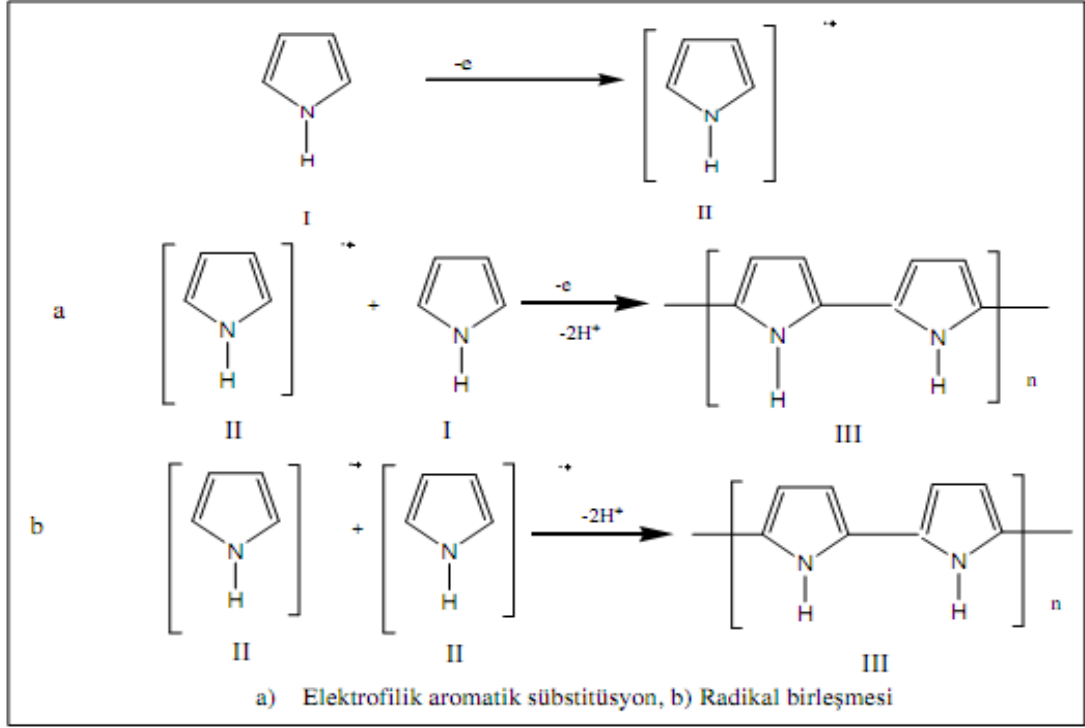
Bu polimerizasyonda birleşme pirol halkası üzerinden α ve β pozisyonunda ilerlemektedir (Şekil 2.11, 2.12).



Şekil 2.11. Pirol ve rezonans formlarının yapısı [46]

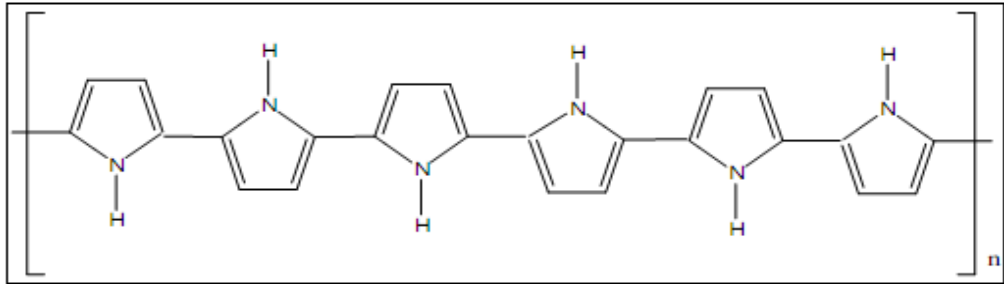


Şekil 2.12. a) Pirol halkasının α - α' – birleşmesi, b) Pirol halkasının α - β' – birleşmesi [44]



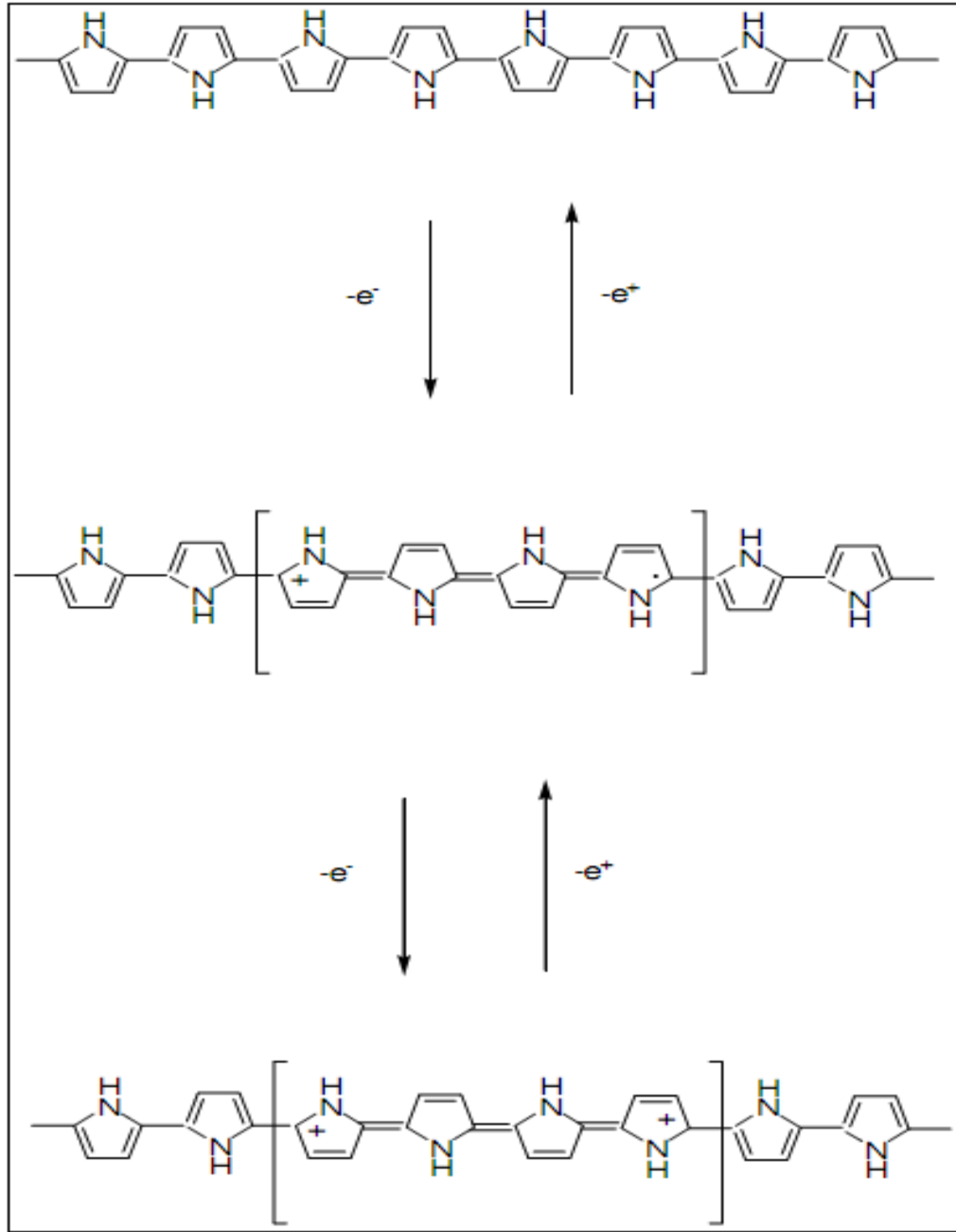
Şekil 2.13. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması [47]

Polimerizasyon sonucu oluşan katkılanmamış polipirol (Şekil 2.14) yalıtkan denilebilecek kadar düşük iletkenliğe sahiptir.



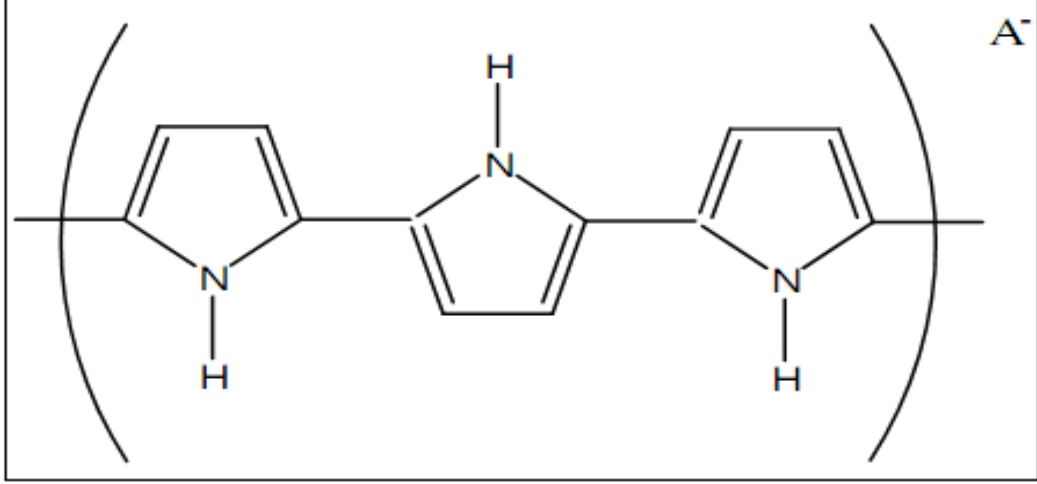
Şekil 2.14. Nötral (katkılanmamış) polipirol yapısı [44]

PPy molekülünün bir elektron kaybetmesi ile oluşan polaron ve ikinci bir elektronun koparılması ile oluşan bipolaronik yapılar oluşmaktadır. Bipolaronlar dört pirol halkası üzerinden yayılmaktadır. Dört pirol halkasından oluşmuş yüklü kısım çift ve tek bağların düzenlenmesi ile zincir boyunca dolaşabilir [48]. Böylelikle yapı yüksek iletkenlik göstermiş olur (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Polipirolün farklı redoks yapıları a) İndirgenmiş b) Yarı yükseltgenmiş (polaronik) ve c) Yükseltgenmiş (bipolaronik) [16]

Kendi sentez koşullarında anotta oluşan radikal katyonlar birleşerek her üç pirol kalıntısına karşı destek elektrolitten (tetrabutütil amonyum, tetrafloroborat, anorganik asitlerin sulu çözeltileri gibi) gelen bir dopant anyonunun bulunduğu iletken polipirole dönüşürler [3] (Şekil 2.16) :



Şekil 2.16. Dop edilmiş polipirol (A^- dopant anyonu)

2.4. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN ORTAMINDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Süperkritik akışkan ortamında polipirol ve polianilin elektrokimyasal sentezi, ilk kez 2002 yılında Anderson ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir. Anderson ve ark.'nın yaptıkları çalışmada, çözücü olarak süperkritik karbondioksit/asetonitrili kullanmışlardır. Elde edilen polipirol filminin iletkenliği 4.4 ± 2.0 S/cm'dir. Bu değer sulu ve susuz (organik çözücü) ortamda elde edilen polipirol filmlerinin iletkenlik değerleri ile kıyaslanabilir bir büyüklüktür. Ayrıca bu yöntemle elde edilen iletken polimerlerin daha pürüzsüz ve düzgün olduğu da belirlenmiştir [49].

Yan ve ark. destek elektrolit olarak tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆)'ın kullanıldığı, homojen süperkritik karbondioksit-asetonitril çözücü sisteminde polipirolün elektrokimyasal sentezini başarıyla gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca çözücü sistemindeki CO₂ miktarının değişiminin, polimerizasyon oranına etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar CO₂ miktarındaki artışa paralel olarak sistemin viskozitesinin düştüğünü ve bunun polimerizasyon oranını azalttığını göstermiştir [50].

Mitsutoshi ve ark. sürfaktan olarak poli(oksietilen) dodesil eter 'in (C₁₂H₂₅(OCH₂CH₂)OH) bulunduğu süperkritik karbondioksit-su emülsiyonunda, elektrokimyasal yöntemle platin elektrot üzerine polipirol sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada elde ettikleri polipirol filminin iletkenliği 10 S/cm'dir ve bu değer, konveksiyonel yöntemlerle elde edilen literatürdeki diğer örneklerle kıyaslanabilir bir büyüklüktür [51].

Suresh ve ark. yaptıkları çalışmada iki aşamalı bir prosesle iletken poliüretan-polipirol köpük sentezini gerçekleştirmişlerdir. İlk aşamada poliüretan köpük, çözücü olarak süperkritik karbondioksitin (scCO₂) kullanıldığı bir ortamda oksidant olarak kullanılacak I₂ ile doyurulmuştur(doplanmış). İkinci aşamada ise köpüğün içerisinde yer alan oksidantlarla (I₂), polimerizasyon tepkimesine girecek olan pirolün buharı bir desikatör içerisinde temasa geçirilmiştir. Tepkime sonunda elde edilen poliüretan-polipirol köpüğün iletkenliği 10^{-7} - 10^{-2} S/cm aralığında değişmektedir. Elde edilen köpük aynı zamanda oldukça esnektir ve kırılğan değildir. Yapılan çalışmalar sonucu poliüretan köpüğün iletkenliğinin polipirol/iyot

konsantrasyonundan ve tepkime sıcaklığından büyük ölçüde etkilendiği tespit edilmiştir [52].

Suresh ve ark. bir diğer çalışmalarında, oksidant olarak kullanılacak Demir Triflorometan sülfat (ferric triflate) gibi tuzları, hacimce % 0.2-1.3 etanol içeren süperkritik karbondioksit çözücü ortamında poliüretan köpüğe emdirmişlerdir. Burada çözücü ortamına (scCO₂) eklenen etanol, oksidant olarak kullanılan tuzların çözünürlüğünü arttırmaya yöneliktir. Daha sonra oksidantların emdirildiği bu poliüretan köpük üzerine polipirol buharı gönderilerek, pirolün kimyasal polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen poliüretan-polipirol köpüğün iletkenliği kullanılan etanol miktarına ve oksidantların emdirilme süresine bağlı olarak 10⁻⁷-10⁻² S/cm aralığında değişmiştir. Yapılan çalışmalara göre; üretilen polipirol miktarı ve poliüretan-polipirol köpüğün iletkenliği, köpük üzerine adsorplanmış oksidant miktarının artışına paralel olarak artmaktadır [53].

Yuvaraj ve arkadaşları yaptıkları çalışma ile kimyasal oksidasyon yöntemi ile süperkritik karbondioksit ortamında TiO₂ varlığında polipirol-TiO₂ nano parçacıklarını sentezlemişlerdir. Polimerizasyon işleminden önce yaklaşık 5 nm boyutuna sahip TiO₂ parçacıklarının yüzeyi 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat (γ -MPS) ile modifiye edilerek CO₂ içine hassas bir şekilde dağıtılmıştır. Polipirol matrisi içine homojen şekilde dağılmış olan TiO₂ nano parçacıkları Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile görüntülenmiştir. Ayrıca nanokompozitlerin varlığı FT-IR, TGA ve XRD ile doğrulanmıştır. Bu çalışma yarı iletken /metal oksit kompozitlerinin basit ve etkin bir şekilde süperkritik karbondioksit içerisinde sentezlenebileceğini ortaya koymuştur [54].

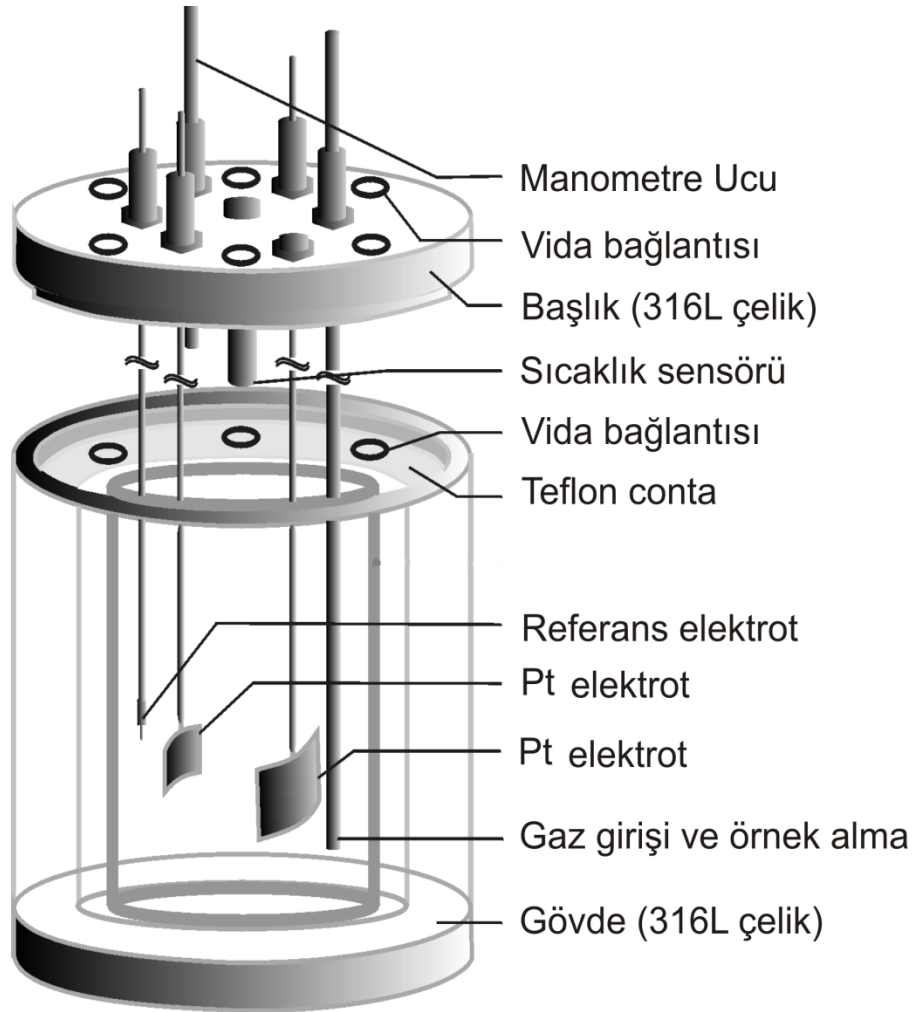
Diğer bir çalışmada ise Kurosawa ve arkadaşları iletken polipirol/polistiren kompozitini süperkritik karbondioksit kullanarak elde etmişlerdir. Sentez iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak iyot (I₂) süperkritik karbondioksit ile polistirenin içine nüfuz ettirilmiş ve ardından yine süperkritik karbondioksit yardımıyla pirol polistirene uygulanarak gözeneklerine yerleşmesi sağlanmıştır. Polistirenin gözeneklerine taşınan I₂ ve pirol sayesinde iletkenliği 10⁻³ S/cm gibi yüksek bir değer olan kompozit materyal elde etmişlerdir. Aynı zamanda gözeneklere taşınan I₂ miktarını karbondioksitin basıncı ile kontrol etmişlerdir [55].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Cihazlar

Elektrokimyasal polimer sentezi iç hacmi 200 mL olan üç elektrot, bir gaz girişi ve bir de hücre içi gaz basıncını gösteren manometreye sahip 316L çelikten yapılmış hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışma hücresi

Elektrokimyasal incelemeler ve hidrojen çıkışı ölçümleri için ± 250 mA aralığında akım ve ± 10 V aralığında potansiyel uygulayabilen CHI660C model elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılmıştır.

Süperkritik karbondioksit için gerekli olan basınç ISCO 260 D marka şırınga tipi pompa ile sağlanmıştır.

Polimer tozlarının preslenip elektrot olarak kullanılması için pelet makinesi kullanılmıştır.

Sentezlenen polipirolün infrared (FT-IR) spektrumları Perkin Elmer spektrum 100 marka cihazla alınmıştır.

Elektrokimyasal olarak elde edilen kopolimer morfolojisi ve pelet yüzeyi Zeiss marka Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu ile incelenmiştir. Ayrıca peletlerin iletkenliği four probe iletkenlik ölçüm cihazı ile belirlenmiştir.

3.1.2. Elektrotlar

Polimerin elektrokimyasal sentezi için $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip %99,99 saflıkta platin levha elektrot kullanılırken, karşı elektrot olarak $3 \times 2 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip platin levha elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot olarak da 1 mm çapı olan platin tel kullanılmıştır.

Hidrojen oluşum reaksiyonlarını incelemek üzere, polimerin preslenmesi ile elde edilen pelet çalışma elektrodu olarak, 5 cm^2 yüzey alanına sahip platin levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Tüm çalışmalar için referans elektrot olarak Ag/AgCl/Doymuş KCl (referans potansiyeli 196 mV [NHE]) elektrodu kullanılmıştır.

3.1.3 Kimyasallar

Pirol ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$): Polipirolün sentezinde monomer olarak kullanılmıştır. Merck® firmasından (CAS-No: 109-97-7) temin edilmiştir.

Asetonitril (CH_3CN): Polipirolün sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır. Merck® firmasından (CAS-No: 75-05-8) temin edilmiştir.

Karbondioksit (CO_2): Süperkritik karbondioksit ortamını sağlamak amacıyla kullanılmıştır. BOS (Linde Gaz) firmasından temin edilmiştir.

Tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (C₁₆H₃₆F₆NP): Destek elektroliti olarak kullanılmıştır. Sigma-Aldrich® firmasından temin edilmiştir.

Sülfürik asit (H₂SO₄): Hidrojen gazı çıkışı için kullanılmıştır. Merck® firmasından (CAS-No: 7664-93-9) temin edilmiştir.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Polipirolün Sentezi

Polipirol film, pirol konsantrasyonu 0.06 M ve destek elektrolit olan TBAPF₆ konsantrasyonu 0.03, 0.04 ve 0.05 M olmak üzere 90 bar basınç ve 50 °C sıcaklıkta platin elektrot üzerinde sentezlenmiştir. Çözücü olarak süperkritik karbondioksitin bulunduğu hücreye %13 (v/v) asetonitril ilave edilmiştir. Polimerizasyon işlemi -0.6 V ile +1.4 V'luk potansiyel aralığında 0.1 V.s⁻¹ tarama hızında Dönüşümlü Voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir.

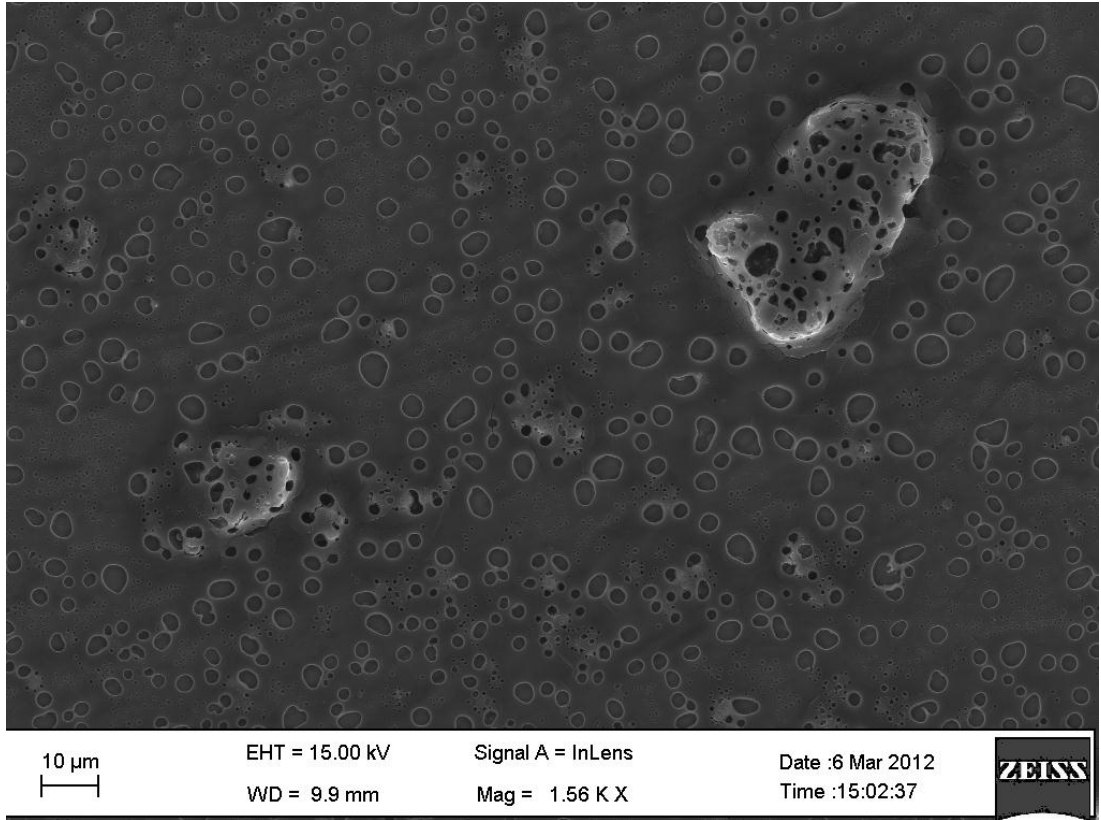
3.2.2. Elektrotların hazırlanması

Polipirol elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesinin ardından 24 saat karanlıkta muhafaza edilerek kurutulmuş ve platin levha üzerinden sıyrılarak alınmıştır. Elde edilen polimer, havanda toz haline getirildikten sonra 15 MPa basınç ile preslenerek pelet haline getirilmiştir.

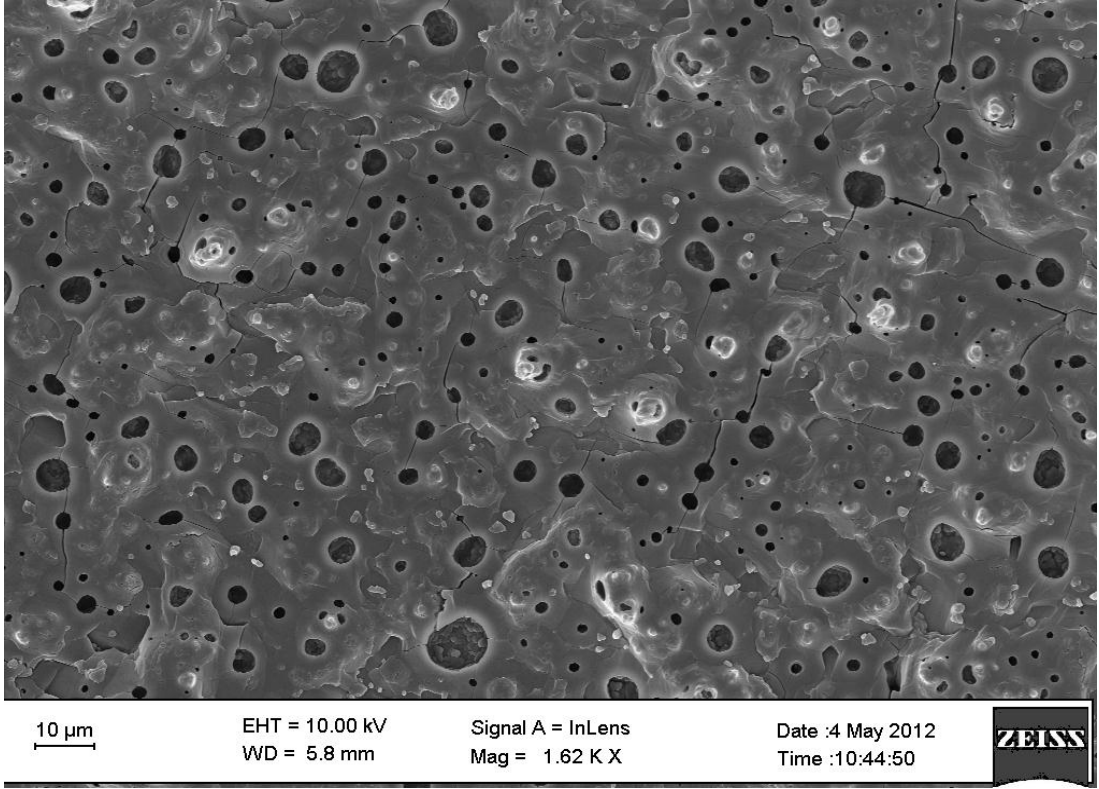
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SENTEZLENEN POLİPİROLÜN YAPISI

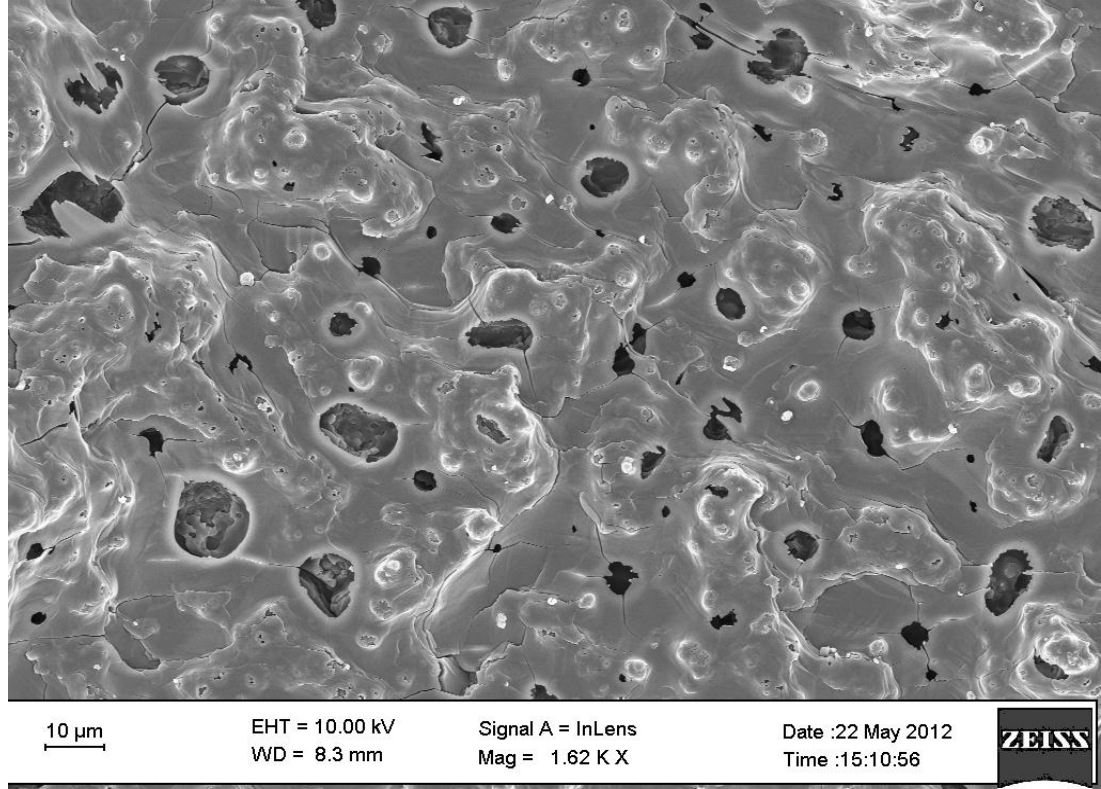
Polipirolün yüzey morfolojisi üzerine destek elektrolit miktarının etkisi farklı konsantrasyonlarda TBAPF₆ kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.1’de sırasıyla 0.03, 0.04 ve 0.05 M TBAPF₆ içeren polimerin SEM görüntüleri bulunmaktadır.



Şekil 4.1. a) 0.03 M TBAPF₆ destek elektroliti içeren süperkritik karbondioksit ortamında sentezlenen polipirol



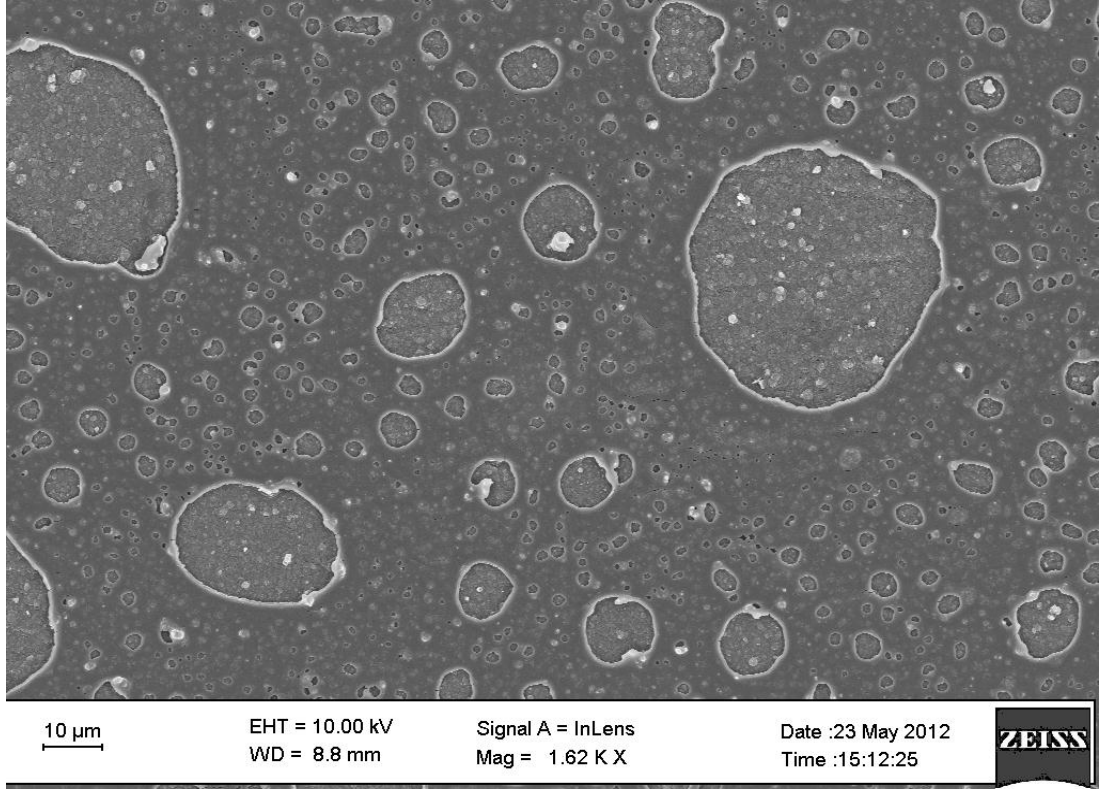
Şekil 4.1. b) 0.04 M TBAPF₆ destek elektroliti içeren süperkritik karbondioksit ortamında sentezlenen polipirol



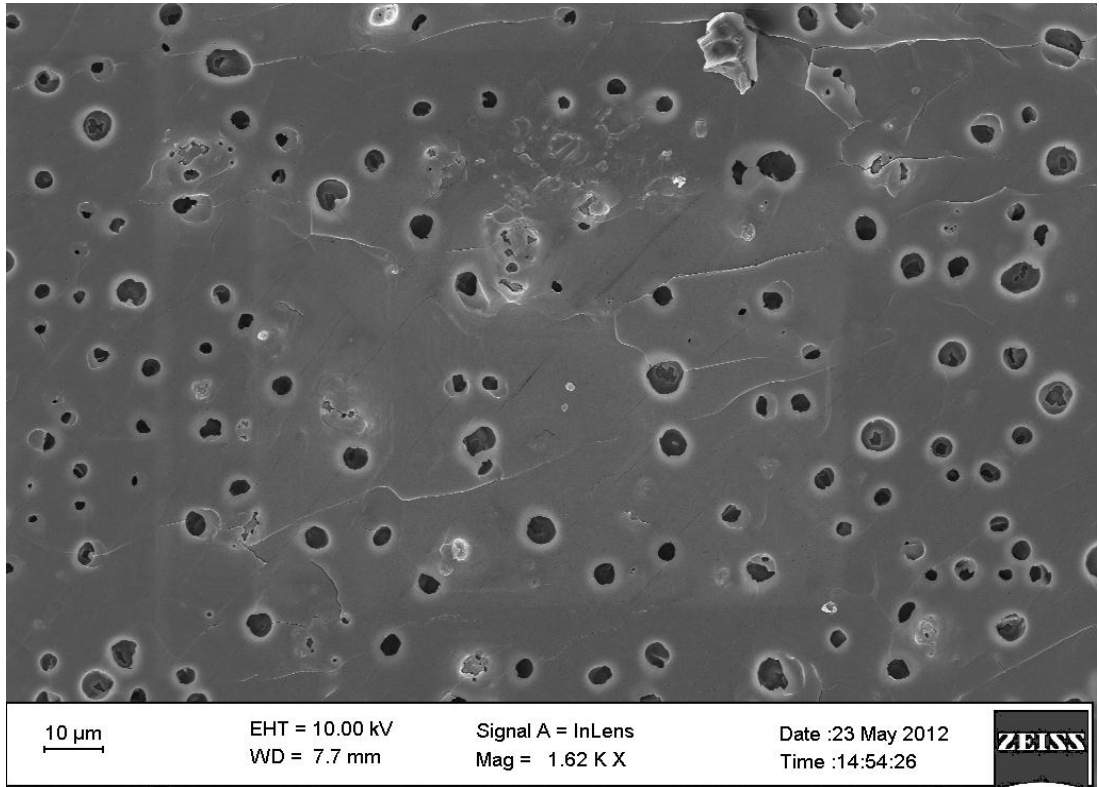
Şekil 4.1. c) 0.05 M TBAPF₆ destek elektroliti içeren süperkritik karbondioksit ortamında sentezlenen polipirol

Şekil 4.1'den elde edilen görüntülerden, artan destek elektrolit miktarının yüzeyde biriken tuz miktarını arttırdığı görülmektedir. Destek elektrolit miktarındaki bu artış polimer yüzeyinde bulunan gözenek miktarını azaltmaktadır. Bu sonuç polimerin biriken tuz kristallerinin üzerine kaplanmasından kaynaklanmaktadır.

SEM görüntüleri ile incelenen diğer bir özellik ise çözücü olarak kullanılan süperkritik karbondioksitin etkisidir. Şekil 4.2 a ve b çözücü olarak sırasıyla sadece asetonitril kullanıldığı ve hacimce %13 asetonitril (co-solvent) içeren süperkritik karbondioksit ortamında sentezlenen polipirolün yüzey morfolojisini göstermektedir. Çözücü ortamına eklenen asetonitril karbondioksitin düşük polaritesini artırarak elektrolitin süperkritik karbondioksit ortamındaki çözünürlüğünü arttırmaktadır [56-57]. SEM görüntüleri süperkritik karbondioksit ortamında sentezlenen polimerin yüzeyinin asetonitrilde elde edilene göre oldukça düzgün ve homojen olduğunu ortaya koymaktadır [50]. Asetonitril ortamının homejen bir film oluşumunda yetersiz kaldığını hatta bölgesel olarak kaplanma miktarlarının farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır.



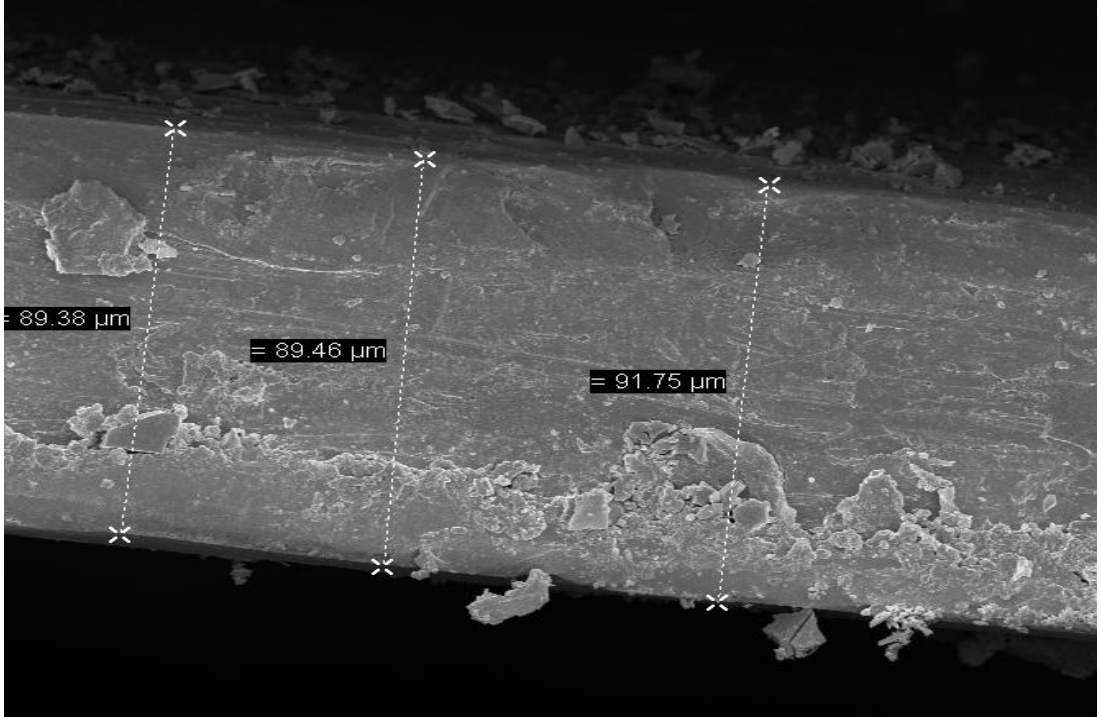
Şekil 4.2. a) Asetonitrilde sentezlenen polipirol (0.05 M TBAPF₆)



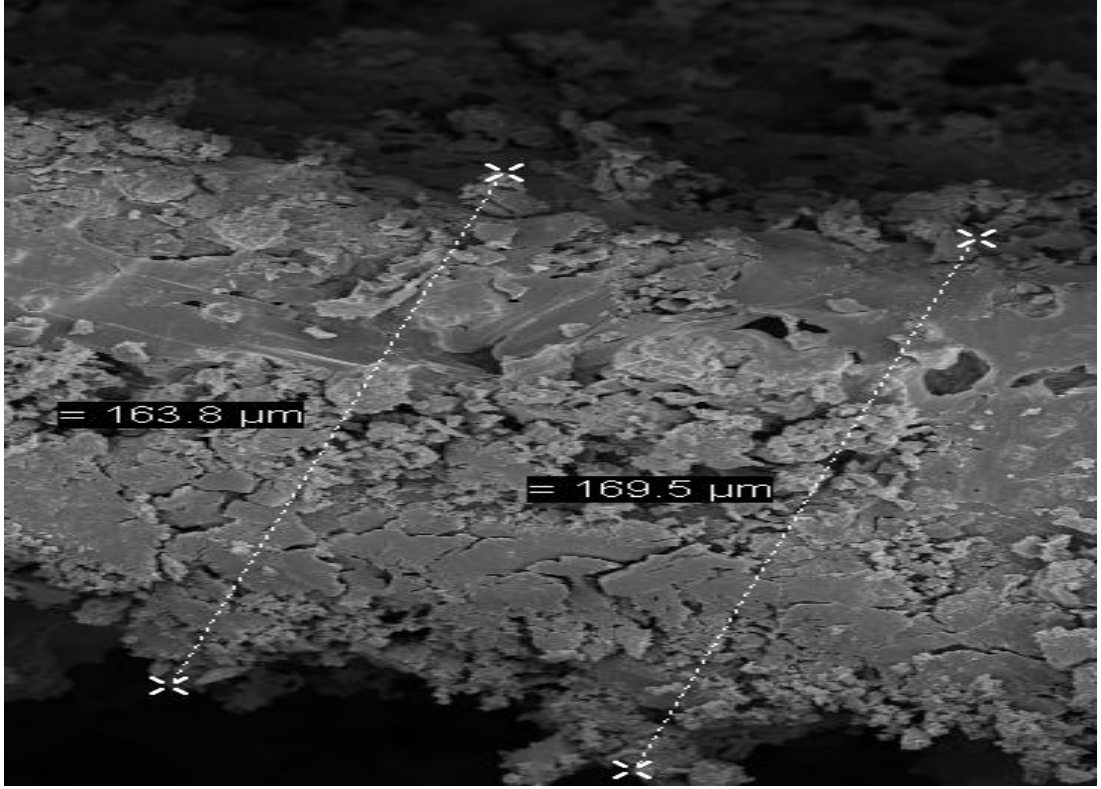
Şekil 4.2. b) Süperkritik karbondioksitte sentezlenen polipirol (0.05 M TBAPF₆)

Son olarak çözücü türünün ve destek elektrolit konsantrasyonunun elde edilen polimerin kalınlığı üzerine etkisi SEM görüntüleri ile belirlenmiştir.

Sonuçlar eşit sayıdaki potansiyel taramalarında artan tuz konsantrasyonunun iletkenliği arttırarak elde edilen polimer filmin kalınlığını arttırdığını göstermiştir. Destek elektrolit konsantrasyonunun polimerizasyona ve iletkenliğe etkisi Li ve Gufeng tarafından incelenmiştir. Elektrolit olarak NaNO_3 kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada sırasıyla NaNO_3 konsantrasyonu 0.2, 1.0, 2.0 ve 4.0 mol/L olduğunda dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezledikleri polipirolün iletkenliği 13.8, 19.6, 20.8 ve 22.3 S.cm^{-1} dir. İletkenlikteki bu artış voltamogramlarda da belirlendiği üzere maksimum akım değerlerini arttırarak polimerizasyon oranını arttırmaktadır. [58]. 0.05 M TBAPF_6 tuz konsantrasyonunda süperkritik karbondioksitte platin yüzeyine kaplanan polipirol filmin kalınlığı 35 μm iken 0.04 M TBAPF_6 'da 30 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.3. a) Saf platin elektrotun film kaplamadan önceki kalınlığı

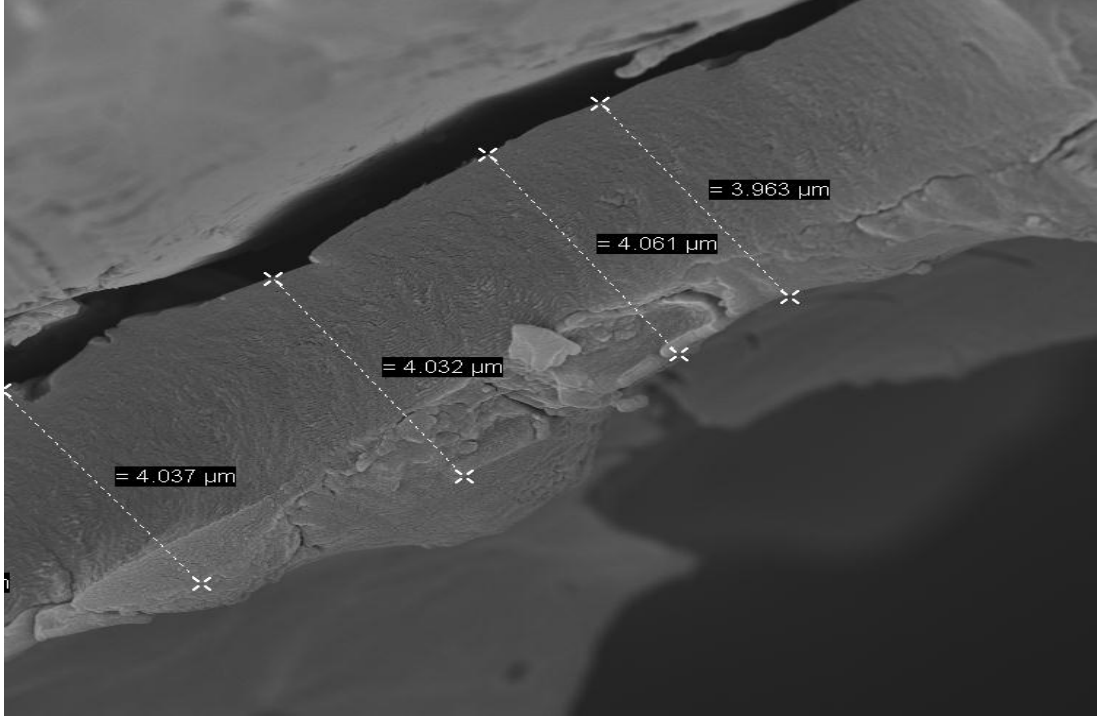


Şekil 4.3. b) 0.05 M TBAPF₆ tuz konsantrasyonunda süperkritik karbondioksitte elde edilen polimerin kalınlığı (120 segment)



Şekil 4.3 c) 0.04 M TBAPF₆ tuz konsantrasyonunda süperkritik karbondioksitte elde edilen polimerin kalınlığı (120 segment)

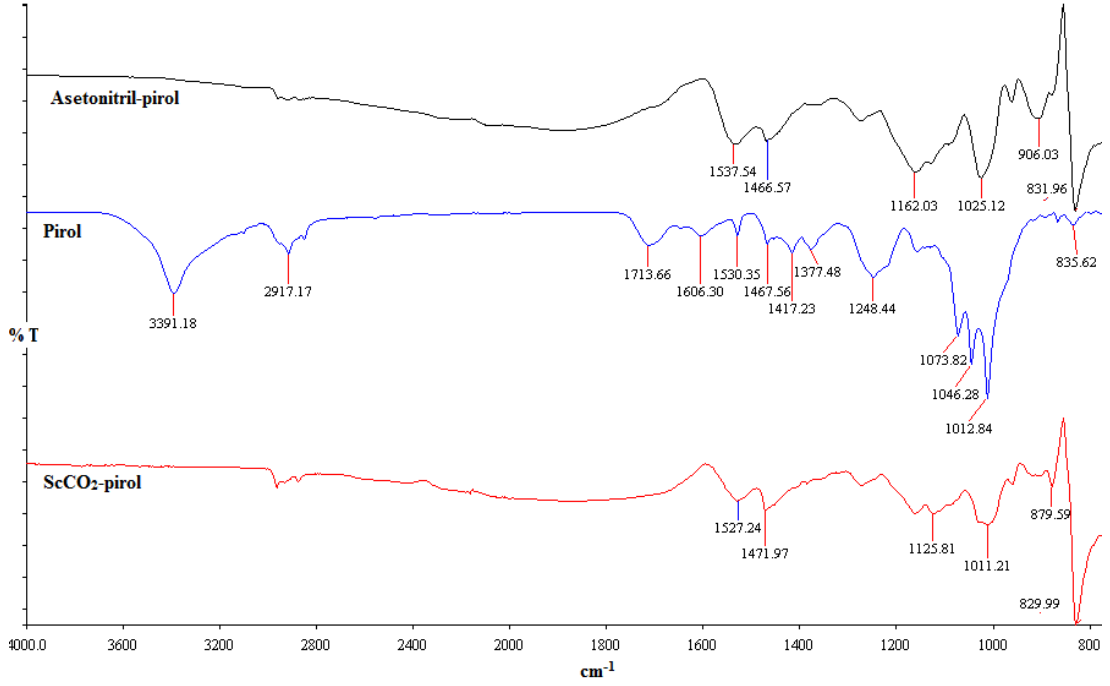
Şekil 4.4’de ise destek elektrolit konsantrasyonu ve potansiyel tarama sayısı değiştirilmeden süperkritik karbondioksit yerine asetonitrilin kullanılmasıyla elde edilen polipirol gösterilmektedir. Elde edilen polipirol filmin kalınlığı 4 µm olarak belirlenmiştir. Bu sonuç süperkritik karbondioksitin düşük viskozitesi ve yüksek difüzyon hızıyla kütle transferini arttırdığını göstermektedir [59-60].



Şekil 4.4. Asetonitril içerisinde sentezlenen polipirol filmin kalınlığı (0.05 M TBAPF₆)

4.1.1. Polipirolün FT-IR Spektrumu

Şekil 4.11. Süperkritik karbondioksit ortamında sentezlenen polipirol film ile asetonitrilde elde edilen polipirol filme aittir. FT-IR spektrumlarından görüldüğü üzere her iki filme ait bandlar büyük oranda üst üste örtüşmektedir. Bu sonuç farklı iki çözüde sentezlenen polimerin kimyasal yapı olarak aynı özellikte olduğunu kanıtlamaktadır.



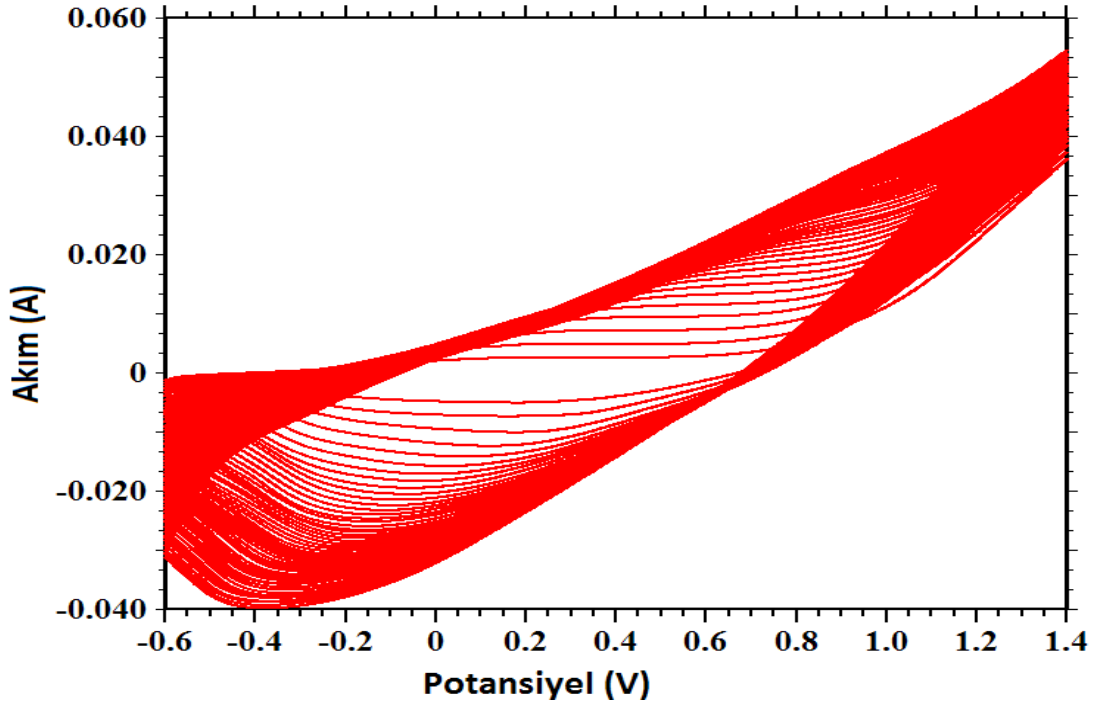
Şekil 4.5. Asetonitril ve süperkritik karbondioksitin çözücü olduğu ortamda sentezlenen polipirol filmin FT-IR spektrumu

Asetonitril ve süperkritik karbondioksit içerisinde sentezlenen polipirolün FT-IR spektrumları incelendiğinde 2960 cm⁻¹ civarındaki band C-H gerilmesine, pirol halkasına ait (C=C) titreşim bandları 1530 cm⁻¹ ve 1470 cm⁻¹'de [61] görülürken, 1020 cm⁻¹ yakınındaki band ise pirole ait C-H düzlem içi deformasyonuna aittir. Pirola ait IR spektrumu incelendiğinde 3390 cm⁻¹'deki band pirol halkasındaki N-H gerilmesine göstermektedir [62].

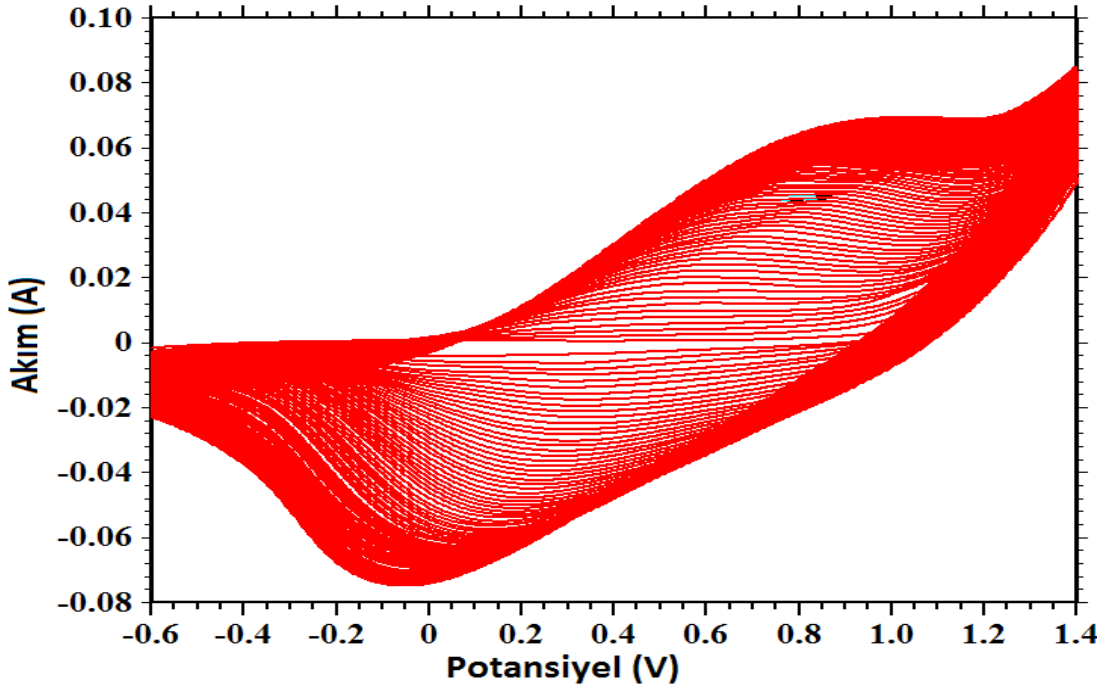
4.1.2. Polipirolün İletkenliği

Süperkritik karbondioksit ortamında sentezlenen polipirolün iletkenlik değerleri kullanılan destek elektrolit miktarıyla artış göstermektedir. Yapılan çalışmada sentez koşullarından monomer konsantrasyonu, % asetonitril, sıcaklık ve basınç sabit tutulurken TBAPF₆ konsantrasyonu 0.03, 0.04 ve 0.05 M olmak üzere arttırılmıştır. Artan tuz konsantrasyonu ile elde edilen sonuçlar sırasıyla 1.17x10⁻³, 2.14x10⁻³ ve 2.86x10⁻³ S.cm⁻¹'dir. Yan ve ark. yaptıkları çalışmada 0.04 M TBAPF₆ tuz konsantrasyonunda sentezlenen polipirolün iletkenliğini 2.5x10⁻³ S.cm⁻¹ ölçmüşlerdir [50]. Bu değer, elde ettiğimiz sonuçlar ile paralellik göstermektedir.

4.2. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMOGRAMLAR

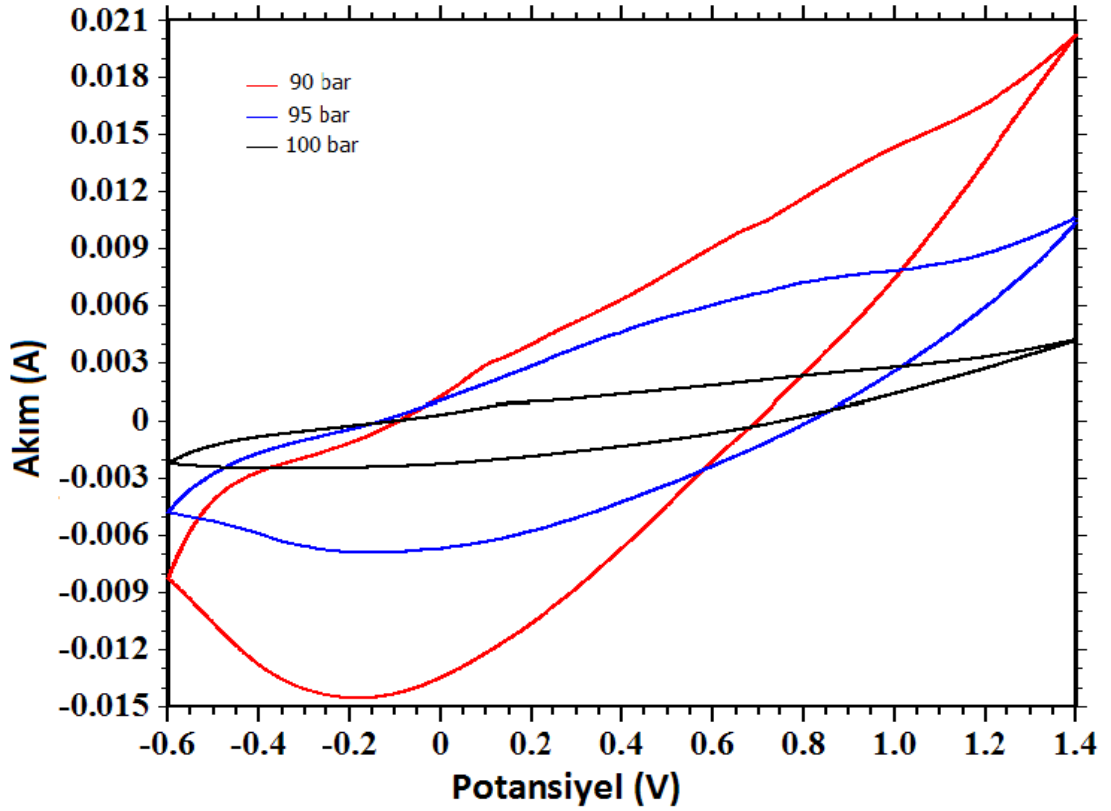


Şekil 4.6. 0.04 M TBAPF₆, 0.06 M pirol, % 13 asetonitril içeren süperkritik karbondioksitte 90 bar ve 50 °C’de sentezlenen polipirolün dönüşümlü voltamogramı (200 segment)



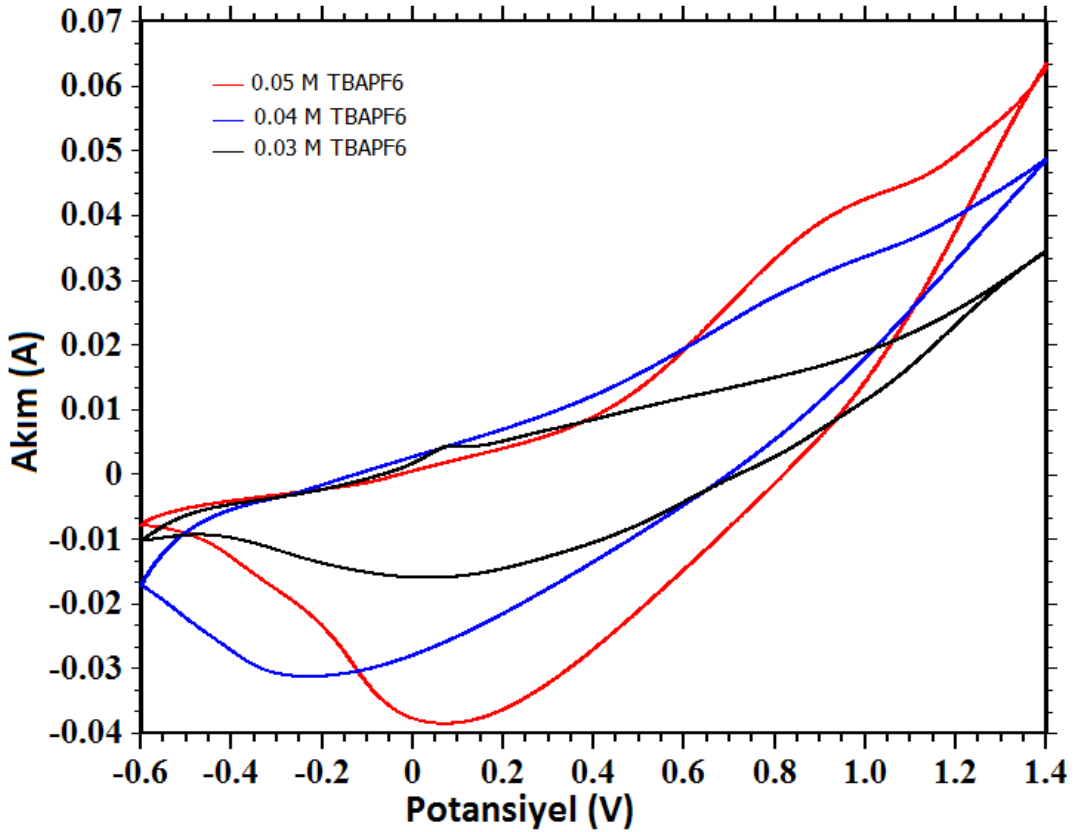
Şekil 4.7. 0.04 M TBAPF₆, 0.06 M pirol, çözücü olarak sadece asetonitril içeren ve oda koşullarında sentezlenen polipirolün dönüşümlü voltamogramı (200 segment)

Şekil 4.6 ve 4.7’de gösterilen voltamogramlarda tek değişen parametre çözücüdür. Voltamogramlar incelendiğinde süperkritik karbondioksit ortamında elde edilen maksimum akım değerinin asetonitrilde elde edilen maksimum akım değerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Süperkritik karbondioksit ortamında akım değerinin düşmesi karbondioksitin elektron transfer direncinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [50]. Bunu destekleyen benzer bir sonuç polimerin sentezinde sadece süperkritik karbondioksitin basıncı değiştirilerek elde edilmiştir. Sıcaklık ve diğer parametreler sabit kalmak koşulu ile basınç artışı, polimerin sentez ortamındaki karbondioksitin miktarı artırılarak gerçekleştirilebilir. Şekil 4.8’de karbondioksit miktarındaki artışın (basıncın) elde edilen maksimum akım değerinin düşmesine neden olduğu görülmektedir.



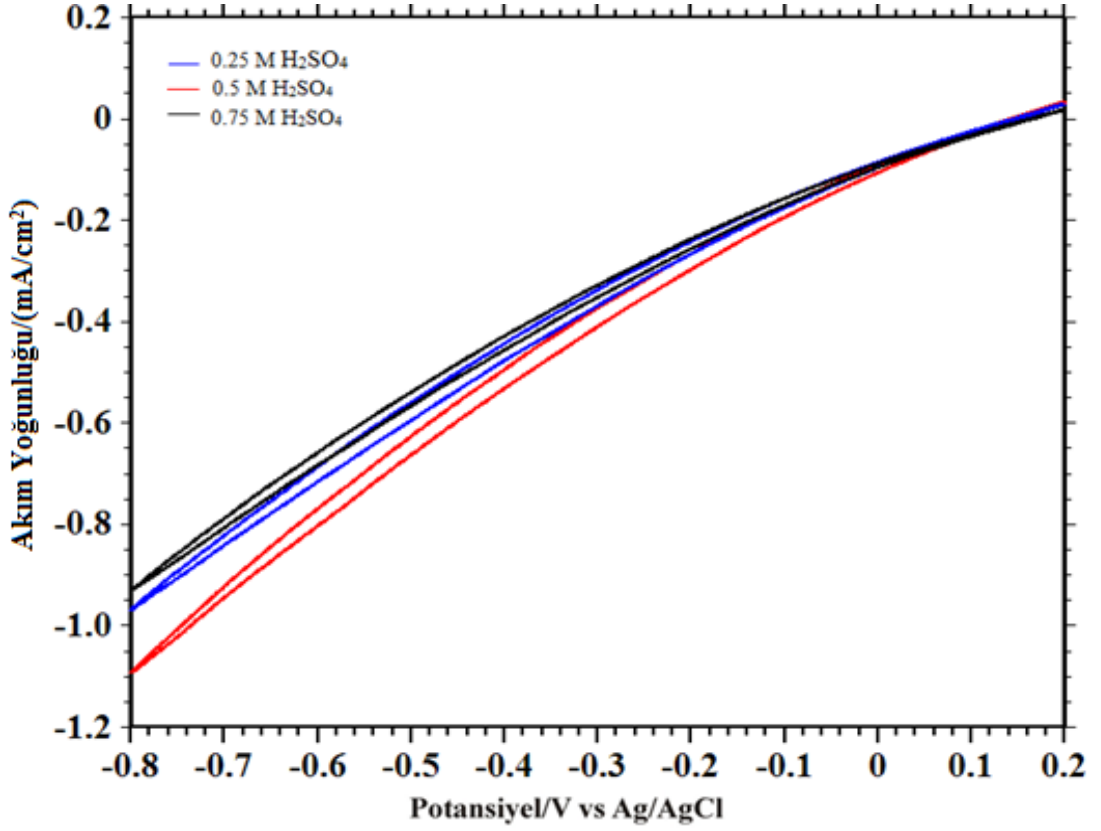
Şekil 4.8. Karbondioksit miktarındaki artışın akım üzerine etkisi (0.03 M TBAPF₆, 0.06 M pirol, % 13 asetonitril, 50 °C ve 60. Döngü)

Şekil 4.9 ise değişen tuz konsantrasyonunun (destek elektrolit) pirolün voltamogramları üzerindeki etkisini göstermektedir. Voltamogramda sırasıyla 0.03, 0.04 ve 0.05 M TBAPF₆ bulunan durumlarda elde edilen maksimum akımlar görülmektedir. Polipirol film sentezinde ortamdaki tuz konsantrasyonunun artmasıyla birlikte iletkenlik ve buna paralel olarak akım değerleri de artmıştır. Fakat tuz konsantrasyonunun miktarındaki artış homojen bir süperkritik karbondioksit fazın elde edilmesini engellemektedir. Yan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 0.1 M ve üzeri tuz konsantrasyonlarında (TBAPF₆) homojen bir süperkritik çözücü fazı elde edemediklerini, iki fazlı bir sistemin ortaya çıktığını belirtmişlerdir [50]. Gerek polipirolün voltamogramlarından gerekse SEM görüntülerinden aşırı tuz konsantrasyonunun düzgün bir polipirol film yüzeyinin elde edilmesini güçleştirdiğini söyleyebiliriz.



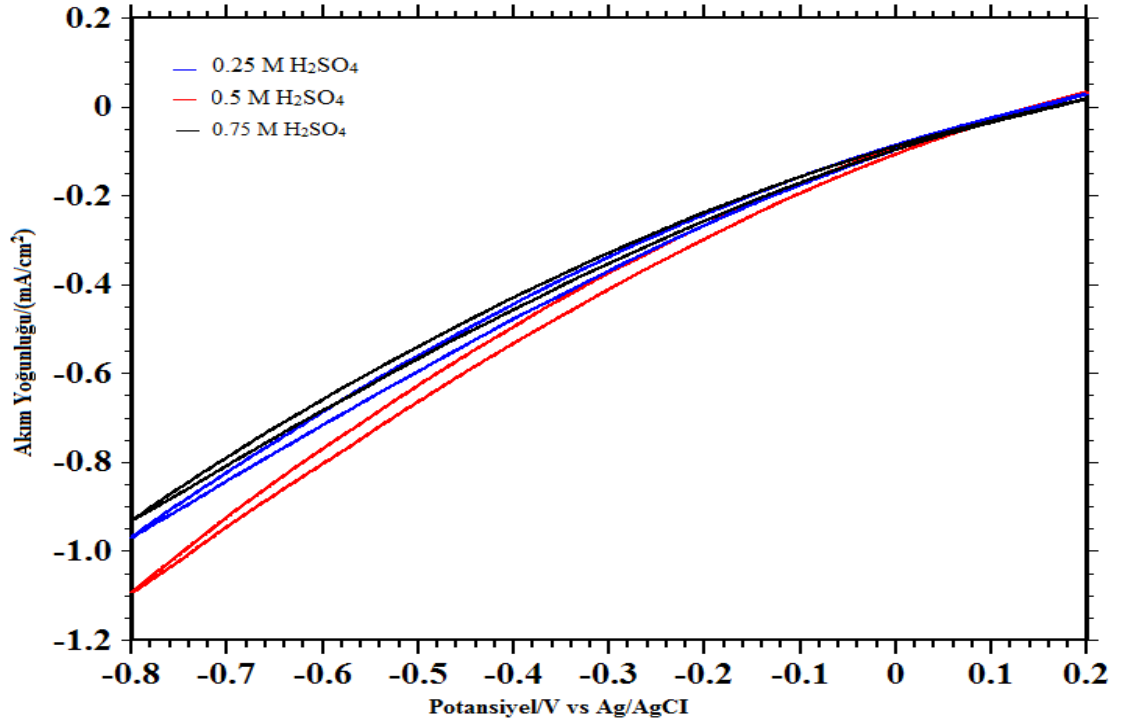
Şekil 4.9. Değişen tuz konsantrasyonunun (TBAPF₆) akım üzerine etkisi

4.3. HİDROJEN OLUŞUMU

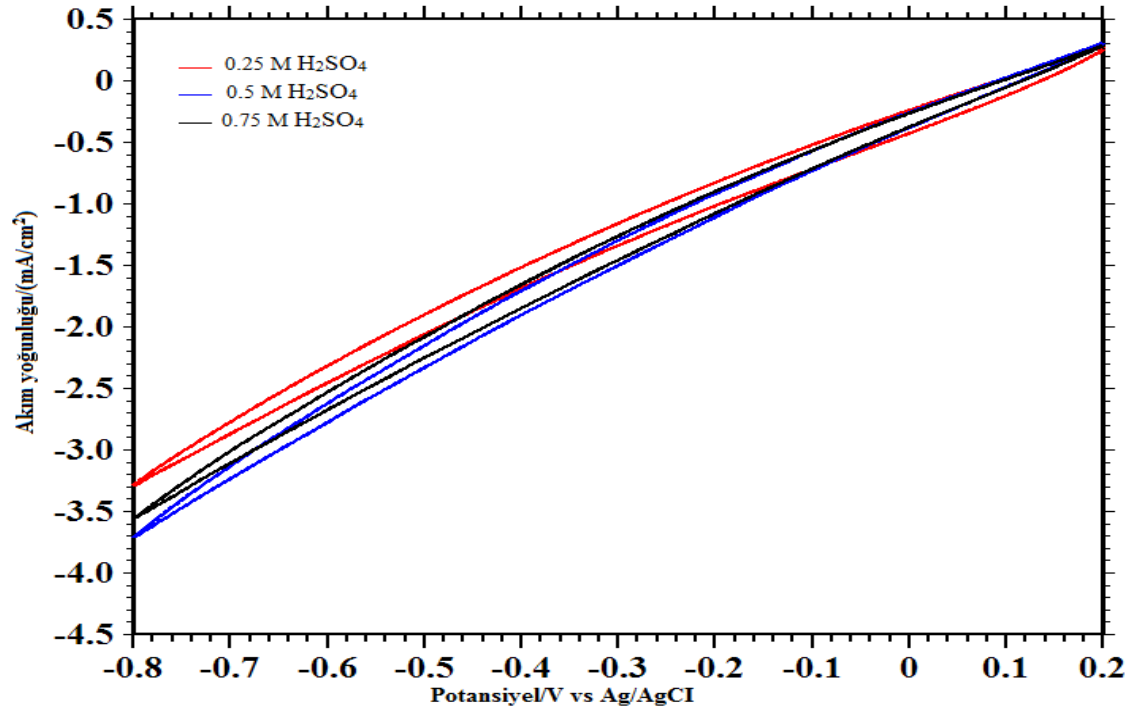


Şekil 4.10. 0.03 M TBAPF₆ ve 0.06 M pirol içeren süperkritik karbondioksitte sentezlenen polipirolün, çalışma elektrodu olduğu 0.25, 0.5 ve 0.75 M H₂SO₄ çözeltilerinde 2 mV tarama hızında elde edilen hidrojen oluşum voltamogramları

Bu kısımda yapılan çalışmalar, elde ettiğimiz polimerin hidrojen oluşumunda çalışma-elektrodu niteliğinde kullanılabilirliği üzerine fikir sahibi olma gayretiyle ortaya çıkmıştır. Farklı konsantrasyonlarda asit çözeltileri ile farklı tarama hızlarında çalışılarak voltamogramlarda elde edilen indirgenme pikinin hidrojene ait olup olmadığı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla şekil 4.10 ve 4.11 birlikte incelendiğinde 0.25 ve 0.5 M H₂SO₄ asit çözeltilerinde alınan voltamogramlarda, asit konsantrasyondaki artışa paralel olarak akım yoğunluğunda beklenildiği şekilde artış görülsede aynı sonuç 0.75 M H₂SO₄ çözeltilisinde elde edilememiştir. Benzer sonuçlar 1 mV, 3 mV ve 4 mV tarama hızlarında da karşımıza çıkmaktadır. Her ne kadar artan iyonik şiddetin bu sonucu anlamamıza yardımcı olabileceği mümkün olsa da tam bir kesinlik içermemektedir.

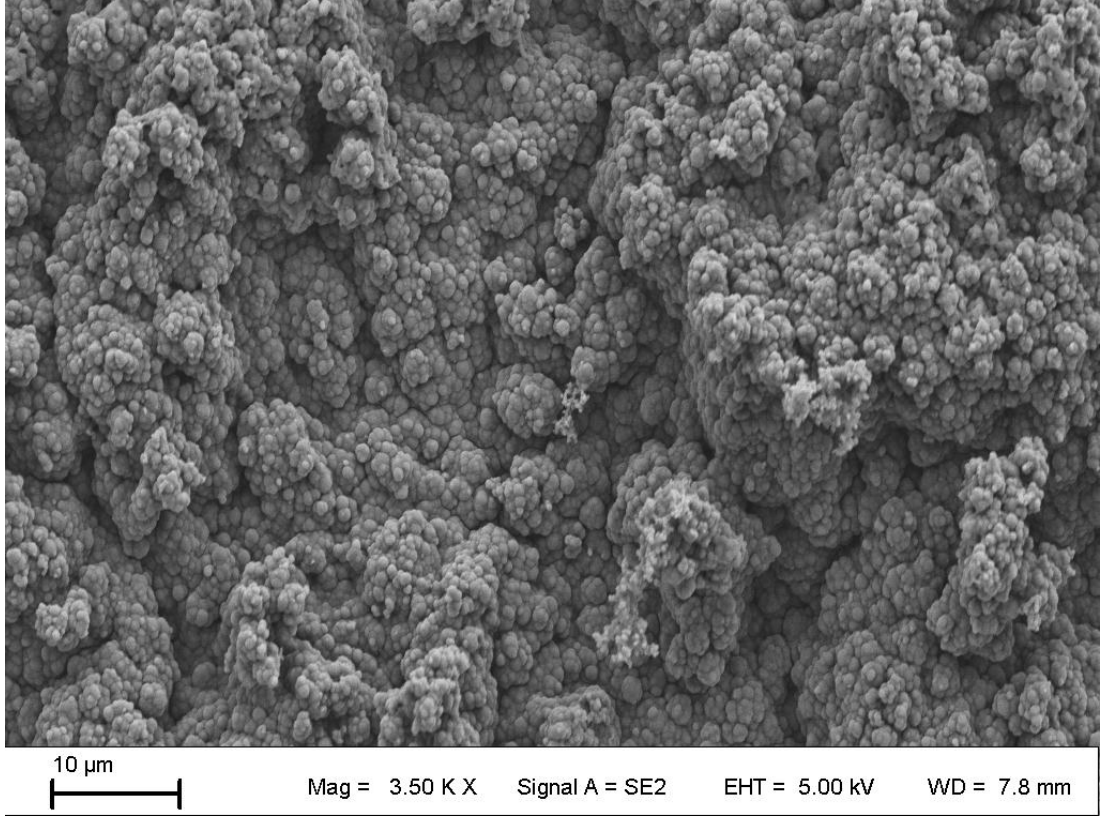


Şekil 4.11. 0.03 M TBAPF₆ ve 0.06 M pirol içeren süperkritik karbondioksitte sentezlenen polipirolün, çalışma elektrodu olduğu 0.25, 0.5 ve 0.75 M H₂SO₄ çözeltilerinde 5 mV tarama hızında elde edilen voltamogramlar



Şekil 4.12. 0.04 M TBAPF₆ ve 0.06 M pirol içeren süperkritik karbondioksitte sentezlenen polipirolün, çalışma elektrodu olduğu 0.25, 0.5 ve 0.75 M H₂SO₄ çözeltilerinde 5 mV tarama hızında elde edilen voltamogramlar

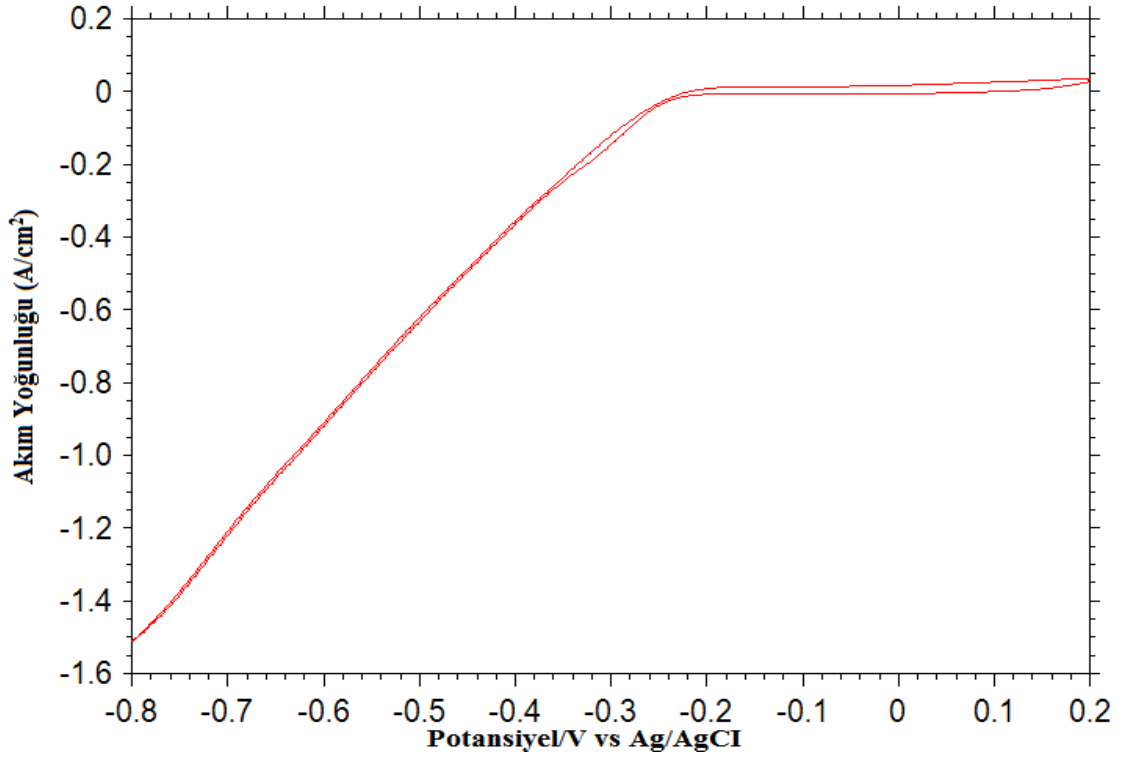
Şekil 4.11 ve 4.12 birlikte incelendiğinde ise tek değişen parametre polimerin sentezi esnasında kullanılan destek elektrolitin konsantrasyonudur. Artan tuz konsantrasyonu polimerin iletkenliğini arttırarak maksimum akım değerlerini arttırmıştır. Fakat daha önce açıkladığımız üzere artan asit konsantrasyonu ile akımdaki artış paralellik göstermemektedir.



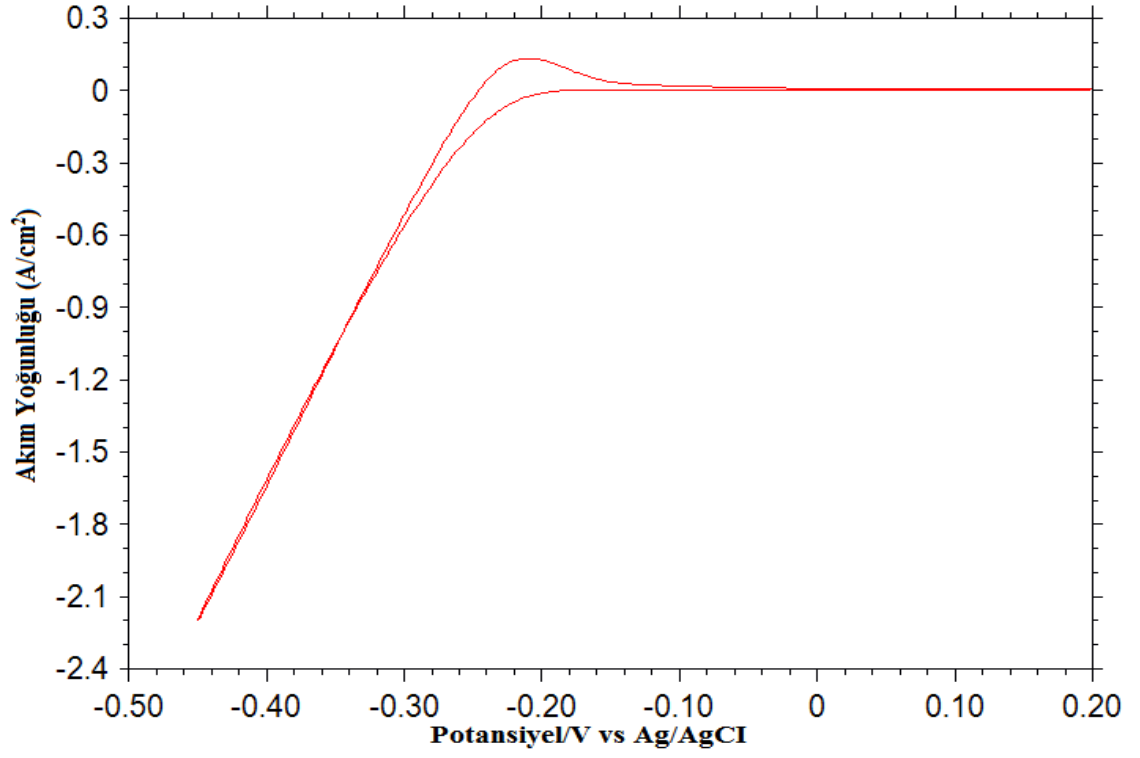
Şekil 4.13. 0.04 M TBAPF₆ konsantrasyonunda süperkritik karbondioksitte elde edilen polimerin yüzeyinin suda 2 saat bekletildikten sonraki görüntüsü

Yaptığımız çalışmalarda elde edilen SEM görüntülerinde süperkritik karbondioksitte sentezlenen polipirol tanecikli yapıdan daha çok homojen bir film yüzeyine sahip olmaktadır. Fakat süperkritik karbondioksit ortamında sentezlenen polimer 2 saat suda bekletildikten sonra literatürde örnekleri bulunan şekilde sulu ortamda elde edilen polipirol film morfolojisine sahip olmaktadır. Deivanayaki ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada elde ettikleri polimerin SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey morfolojisinin benzerliği daha iyi anlaşılmaktadır [63].

Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 sırasıyla platin destekli polipirol elektrot ve saf platin elektrot ile hidrojen çıkışının incelendiği voltamogramlardır. Bu voltamogramlar sadece polipirol elektrotlar ile elde edilen voltamogramlarla karşılaştırıldığında, maksimum akım yoğunluğunda 1000 katlık bir artış meydana geldiği görülmektedir. Bu fark, metallerin iletkenliğinin polipirolün iletkenliğinden daha yüksek oluşundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.14. 0.05 M TBAPF₆ ve 0.06 M pirol içeren süperkritik karbondioksit ortamında platin elektrot üzerine kaplanan polipirolün metal destekli olarak 0.75 M H₂SO₄ içerisinde 5 mV tarama hızında elde edilen voltamogramı



Şekil 4.15. Saf platin elektrodun 0.75 M H₂SO₄ içerisinde 5 mV tarama hızında elde edilen voltamogramı

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında yapılan çalışmalarla süperkritik karbondioksit ortamında elektrokimyasal yöntem ile iletken bir polimer olan polipirol sentezlenmiştir. Sentezlenen polipirole; destek elektrolit miktarının, çözücü türünün ve bileşiminin etkisi incelenmiştir. Ayrıca elde edilen polipirol, elektrot olarak kullanılarak hidrojen oluşum çalışmalarında kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Sentezlenen polimere destek elektrolitin etkisi 0.03, 0.04 ve 0.05 M TBAPF₆ ile yapılan deneyler ile belirlenmiştir. Deney sonuçları eşit potansiyel taramalarında tuz konsantrasyonunun artmasıyla akım değerinin de arttırdığını göstermektedir. Akım değerlerindeki bu artış sentezlenen polimer miktarını arttırmaktadır. Polimer miktarındaki artış SEM görüntüleriyle belirlenmiştir. Polimer kalınlığı 0.04 M TBAPF₆ tuz konsantrasyonunda 30 µm iken 0.05 M TBAPF₆ için 35 µm ölçülmüştür. Bununla birlikte artan tuz konsantrasyonun polipirol filmin yüzeyinde birikerek yüzeyin pürüz miktarında artışa neden olduğu SEM görüntüleriyle belirlenmiştir. Tuz konsantrasyonunun artışının diğer bir sonucu polimerin yüzeyindeki gözenek miktarının azalmasıdır.

Destek elektrolit miktarının artışının aynı zamanda iletkenliği de arttırdığı belirlenmiştir. Four-probe tekniğiyle yapılan ölçümlerde 0.03, 0.04 ve 0.05 M TBAPF₆ destek elektrolit miktarları için ölçülen değerler sırasıyla 1.17×10^{-3} , 2.14×10^{-3} ve 2.86×10^{-3} S.cm⁻¹'dir.

Çözücü türünün etkisini incelemek amacıyla hacimce % 13 asetonitril içeren süperkritik karbondioksitte sentezlenen polipirol film, yalnızca asetonitrilin bulunduğu ortamda elde edilen polipirol film ile karşılaştırılmıştır. Eşit tuz ve monomer konsantrasyonunda süperkritik karbondioksit ortamında sentezlenen polipirol filmin daha homojen kaplandığı ve film kalınlığının oldukça fazla olduğu belirlenmiştir. Eşit sayıda gerçekleştirilen taramalarda asetonitril içerisinde sentezlenen polipirol filmin kalınlığı 4 µm olurken süperkritik karbondioksitte elde edilen polimer kalınlığı 30 µm'dir.

Yapılan bir diğer çalışmada ise sentezlenen polipirolün hidrojen oluşum reaksiyonlarında kullanılabilirliğini incelenmiştir. 0.03 M TBAPF₆ konsantrasyonunda sentezlenen polipirol elektrot haline getirilerek 0.25, 0.5 ve 0.75 M H₂SO₄ içerisinde

hidrojen oluşumu incelenmiştir. 0.5 M H₂SO₄ içerisinde elde edilen maksimum akım değeri 0.25 M H₂SO₄'e göre beklenildiği gibi artış göstermiştir. Fakat 0.75 M H₂SO₄ içerisinde elde edilen maksimum akım değeri 0.5 M H₂SO₄'e göre düşmektedir. Bu sonuç artan iyonik şiddetle açıklanabilmektedir. Benzer sonuçlar 0.04 M TBAPF₆'da sentezlenen polipirolde de görülmüştür. Polipirolün platin elektrot yüzeyinden sıyrılmadan direk çalışma elektrodu olarak kullanıldığı çalışmalarda ise maksimum akım yoğunluğundaki artış 1000 katı bulmuştur. Bu sonuç metal destekli elektrodun iletkenliğindeki artıştan ortaya çıkmaktadır.

İletken polimer sentezinde çözücü olarak süperkritik akışkanların kullanılması henüz çok yeni bir yöntemdir. Bu yöntemde kullanılan destek elektrolitlerin pahalı oluşu ve deneysel çalışmaların zorluğu araştırmacıların karşılaştığı en büyük sorundur. Yine de elde edilen sonuçların umut verici oluşu bu alana yönelimi arttırmaktadır. Süperkritik akışkan ortamında elde edilen polimerlerin saf iletkenlikleri çok yüksek olmasada gerek sentez aşamasında kullanılan tuzun gerekse yardımcı solventlerin türü ve miktarının etkisi araştırılmalı, sonuçlar bir bütün halinde tartışılmalıdır. Polimerlerin iletkenliğini sentez sonrası yapılacak işlemler ile artırma yoluna gitmek ise diğer bir önemli konudur.

KAYNAKLAR

- [1] Demir, N., “Pirölün Elektropolimerizasyon Kinetiđi ve Polipirol / Polianilin Kompozit Materyallerinin Karakterizasyonu”, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1 s., (2008).
- [2] Randriamahazaka H., Noel V., Guillerez S., Chevrot C., “Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585: 157-166, (2005).
- [3] Saçak, M., “Polimer Kimyası”, Gazi Kitabevi, Ankara, (2002).
- [4] Kang, E. T., Lim, V. W. L., Neoh, K.G., Ma, Z.H. And Tan, K.L., “Determination of pyrroleaniline copolymer composition by X-ray photoelectron spectroscopy”, *Applied Surface Science*, 181: 317-326, (2001).
- [5] Kaner, B. R., “Electrochemical science of Technology of Polymer”, (Editör: Linford, R. G.), 97-148, (1987).
- [6] Arca, M., “Polipirol Yapısının Elektrokimyasal ve Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi ve Polipirole Gama Işınlarnın Etkisi”, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (1986).
- [7] MacDiarmid, A. G., “Polyaniline and Polypyrrole: Where we are headed ?”, *Synth. Met.*, 84: 27-34, (1997).
- [8] Münstedt, H., Köhler, G., Möhwald, H., Naegele, D., “Rechargeable Polypyrrole/Lithium Cells”, *Synth. Met.*, 15: 59-79, (1987).
- [9] Rebattet, L., Escoubes, M., Genies, E., Piner, M., “Effect of Doping Treatment On Gas Transport Properties and on Separation Factors of Polyaniline Membranes”, *J. Appl. Pol. Sci.*, 57: 1595-1604, (1995).
- [10] Kohler, A., Witmann, H. F., Friend, R. H., S., Lewis, J., “The Photovoltaic Effect in a Platinum Poly-yne”, *Synth. Met.*, 67: 245-249, (1994).
- [11] Köleli, F., “Erzeugung und Charakterisierung Organischer Elektrisch Leitender Polymere”, Doktora Tezi, Oldenburg Üniversitesi Oldenburg/Almanya, 55-57 s., (1989).
- [12] Funtikov, A. M., Lewis, M. D., Verata, V. V., “Dichroism in Thin Polyaniline Film”, *Electrochim. Acta*, 39(2): 173-177, (1994).

- [13] Fahlman, M., Jasty, S., Epstein, A. J., “Corrosion Protection of Iron/Steel by Emeraldine Base Polyaniline: An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study”, *Synt. Met.*, 85: 1323-1326, (1997).
- [14] Suematsu, S., Oura, Y., Tsusimoto, H., Kanno, H., Naoi, K., “Conducting polymer Films of Cross-Linked Structure and Their QCM Analysis”, *Electrochimica Acta*, 45: 3813-3821, (2000).
- [15] Roth S., and Graupner W., “Conductive polymers-evaluation of industrial applications”, *Synthetic Metals*, 57: 3623-3631, (1993).
- [16] Koyuncu, S., “Güneş Pillerinde Elektrolit Olarak Görev Yapacak İletken Polimerlerin Sentezi”, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 4-7 s., (2008).
- [17] Kumar, D. and Sharma, R. C. “Advances in conducting polymers”, *European Polymer Journal*, 34(8): 1053-1060, (1998).
- [18] Roncali, J., “Conjugated poly(Thiophenes)-synthesis, functionalization and applications”, *Chemical Reviews*, 92: 711-738, (1992).
- [19] Chan, H. S. and Ng, S. C. “Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers”, *Progress in Polymer Science*, 23: 1167-1231, (1998).
- [20] Gosser, D.K., “Cyclic Voltammetry; Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms”, VCH Basımevi, New York, (1993).
- [21] Tural, H., Gökçel, İ., Ertaş, N., “Enstrümental Analiz I-Elektroanalitik Yöntemler”, sf.173, (2005).
- [22] Erişim: <http://www.kimyaevi.org> (12 Nisan 2009).
- [23] Krukoniş, V., In *European Pharmaceutical Contractor*, EPC, May, London, (1998).
- [24] Gizir A. M., PhD Thesis Submitted to the School of Chemistry, Leeds University, Leeds, 139 s, (1998).
- [25] Erişim: <http://www.nottingham.ac.uk> (19 Mart 2009).
- [26] Erişim: <http://www.kobelco.co.jp> (2 Mayıs 2009)
- [27] Kayan, B., “Nitro Aromatik Bileşiklerin Subkritik Su Oksidasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 89 s., (2004).

- [28] McHugh, M. A., Krukoniş, V. J., "Supercritical Fluid Extraction", Butterworths, Boston/USA, (1986)
- [29] Dinçer, S., Akgün, N., Akgün, M., Akgerman, A., "An Overview of Supercritical Fluid Extraction", Proc., World Conference and Exhibition on Oilseed and Edible Oils Processing: Emerging Technologies, Current Practices, Quality Control, Technology Transfer and Environmental Issues, Illinois, USA, 235-242, (1998).
- [30] Aktas, Z., Olcay A., "Supercritical toluene extraction of a reduced Turkish lignite", Fuel Processing Technology, 48(1): 61-72, (1996).
- [31] Sunol, A. K., Beyer, G. H., "Mechanism of supercritical extraction of coal", Industrial & Engineering Chemistry Research, 29(5): 842-849, (1990).
- [32] Lepilleur, C., Beckman, E. J., Schonemann, H., Krukoniş V. J., "Effect of molecular architecture on the phase behavior of fluoroether-functional graft copolymers in supercritical CO₂", Fluid Phase Equilibria, 134: 285-305, (1997).
- [33] Cansel, F., Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., "Review on materials science and supercritical fluids", Current Opinion in Solid State and Materials Science, 7: 331-340, (2003).
- [34] Dinçer, S., Acaralı, N. B., Uzun, İ. N., Deniz, D., "A second option in special separation operations; Supercritical fluid processes", Journal of Engineering and Natural Science, Sigma, 25(2): 106-128, (2007).
- [35] Castro, M. D. L., Valcàrcel, M., Tena, M. T., "Analytical Supercritical Fluid Extraction" Springer-Verlag-Cordoba, May, (1994).
- [36] Miller, D. J., Hawthorne, S. B., Gizir, A.M., Clifford, A. A., "Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in subcritical water from 298 K to 498 K", Journal of Chemical and Engineering Data, 43(6): 1043-1047, (1998).
- [37] Mukhopadhyay, M., "Natural Extract Using Supercritical carbon dioxide, CRC Pres, LLC, Boca Raton, Florida, USA, (2000).
- [38] Çalımlı, A., "Kayısı ve Vişne Suyu Üretimindeki Atıkların Değerlendirilmesi" BAP Sonuç Raporu, Ankara Üniversitesi, (2003).

- [39] Tietje-Girauld, J., Ponce de Leon, C., Walsh, F. C., “Electrochemical deposited polypyrrole films and their characterization”, *Surface&Coatings Technology*, 201: 6025-6034, (2007).
- [40] Shi, G., Qu, L., Yuan, J., Han, G., Chen, F., “Preparation of polypyrrole microstructures by direct electrochemical oxidation of pyrrole in an aqueous solution of camphorsulfonic acid”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 561: 149-156, (2004).
- [41] Lee, Y. H., Lee, J. Y., Lee, D. S., “A novel conducting soluble polypyrrole composite with a polymeric co-dopant”, *Synthetic Metals*, 114: 347-303, (2000).
- [42] Idla, K., Reut, J., and Öpik, A., “Corrosion behaviour of polypyrrole coated mild steel”, *Synthetic Metals*, 102: 1392-1393, (1999).
- [43] Omostova, M., Trchova, Kovarova, J., and Stejskal, L., “Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants”, *Synthetic Metals*, 9568: 1-9, (2002).
- [44] SchmeiBer, D., Apel, G., Bauer, J., Bauer, M., Egelhaaf, H. J., and Oelkrug, D., “The formation of oligomers in the electrolyte upon polymerization of pyrrole”, *Synthetic Metals*, 99: 69-77, (1999).
- [45] Imanishi, K., Satoh, M., Yasuda, Y., Tsushima, R., and Aoki, S., “Solvent effect on electrochemical polymerization of aromatic compounds”, *J. Electroanal. Chem.*, 242: 203-208, (1988).
- [46] Karayünlü, S., “Polipirol/Sülfolanmış Melamin Formaldehit Filmlerin Elektrokimyasal Olarak Eldesi ve Karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli*, 85 s, (2002).
- [47] Genies, E. M., and Bidan, G., “Spectroelectrochemical study of polypyrrole films”, *J. Electroanal. Chem.*, 149: 101-113, (1983).
- [48] Kanatzidis, M. G., “Conductive Polymers”, *Chem. Eng. News*, 68: 36-37, 1990.
- [49] Anderson, P. E., Badlani, R. N., Mayer, J., Mabrouk, P. A., “Electrochemical synthesis and characterization of conducting polymers in supercritical Carbon dioxide”, *J. Am. Chem. Soc.*, 124(35): 10284-10285, (2002).

- [50] Yan, H., Sato, T., Komago, D., Yamaguchi, A., Oyaizu, K., Yuasa, M., Otake, K., “Electrochemical synthesis of a polypyrrole thin film with supercritical carbon dioxide as a solvent”, *Langmuir*, 21: 12303-12308, (2005).
- [51] Mitsutoshi, J., Suguru, S., Hajimu, Y., Hideaki, I., Masato, S., Masa-aki, K., Hideo, Y., “Electrochemical polymerization of pyrrole in supercritical Carbon dioxide-in-water emulsion”, *Polymer*, 47: 1547–1554, (2006).
- [52] Suresh, L. S., Daniel, C., Weiss, R. A., Erkey, C., “Supercritical carbon dioxide aided preparation of conductive polyurethane–polypyrrole composites”, *J. of Supercritical Fluids*, 28: 233–239, (2004).
- [53] Suresh, L. S., Daniel, C., Weiss, R. A., Erkey, C., Kaya, I., “Synthesis of conductive elastomeric foams by an in situ polymerization of pyrrole using supercritical carbon dioxide and ethanol cosolvents”, *Synthetic Metals*, 123: 509-514, (2001).
- [54] Yuvaraj, H., Park, E. J., Gal, Y., Lim, K. T., “Synthesis and characterization of polypyrrole–TiO₂ nanocomposites in supercritical CO₂”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 313–314: 300–303, (2008).
- [55] Kurosawa, S., Teja, A. S., Kowalik, J., Tolbert, L., “Supercritical carbon dioxide processing of conducting composites of polypyrrole and porous crosslinked polystyrene”, *Polymer*, 47: 2997-3004, (2006)
- [56] Jun, J., Fedkiw, P. S., “Ionic conductivity of alkali-metal salts in sub- and supercritical carbon dioxide + methanol mixtures”, *J. Electroanal. Chem.*, 515: 113-122, (2001).
- [57] Wu, W. Z., et al., “Solubility of room-temperature ionic liquid in supercritical CO₂ with and without organic compounds”, *Chem. Commun.*, 1412-1413, (2003).
- [58] Li, Y. and Gufeng, H., “Effect of preparation conditions on the two doping structures of polypyrrole”, *Synthetic Metals*, 94: 127-129, (1998).
- [59] Yan, H., Sone, M., Sato, N., Ichihara, S., Miyata, S., “The effects of dense carbon dioxide on nickel plating using emulsion of carbon dioxide in electroplating solution”, *Surf. Coat. Technol.*, 182: 329-334, (2004).

- [60] Yan, H., Sone, M., Mizushima, A., Nagai, T., Abe, K., Ichihara, S., Miyata, S., “Electroplating in CO₂-in-water and water-in-CO₂ emulsions using a nickel electroplating solution with anionic fluorinated surfactant”, *Surface and Coatings Technology*, 187: 86-92, (2004).
- [61] Eisazadeh, H., “Studying the Characteristics of polypyrrole and its composites”, *World Journal of Chemistry*, 2(2): 67-74, (2007).
- [62] Su, W. and Iroh, J. O., “Effects of electrochemical parameters on the synthesis and properties of polypyrrole coatings on steel”, *Synthetic Metals*, 95: 159-167, (1998).
- [63] Deivanayaki, S., Ponuswamy, V., Mariappan, R., Jayamurugan, P., “Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ by chemical oxidative method”, *Optik*, (2012).

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Özkan GÖRMEZ

Doğum Tarihi: 03/01/1984

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2004-2009
Yüksek Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2009-

Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Arş.Gör.	ME.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2010-