

SULU DİETİLEN GLİKOL ORTAMINDA POLİPIROL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

¹Bircan HASPULAT, ²Özge ÇINAR, ³Handan KAMIŞ

^{1,2,3}Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, KONYA
¹bircanhaspulat@hotmail.com, ²ozge_cinar35@hotmail.com, ³hgulce@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 28.04.2014; Kabul/Accepted in Revised Form: 09.07.2014)

ÖZET: Bu çalışmada, polipirol(Ppy) sulu dietilen glikol çözeltisi ortamında pirolün kimyasal yükseltgenme polimerleşmesi yöntemi ile ilk kez sentezlenmiştir. Sentezlenen polimer Fourier transform infrared spektroskopisi(FTIR), UV-Görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi(UV-vis), taramalı elektron mikroskopu(SEM) analizleri ile yapısal ve morfolojik olarak incelenmiş ve dört nokta yöntemi ile elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Sentezlenen polipirolün homojen dağılımlı küresel yapıda olduğu ve elektriksel iletkenliğinin $3,64 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal polimerizasyon, Polipirol, Dietilen Glikol

Synthesis of Polypyrrole in Aqueous Diethylene Glycol Solution

ABSTRACT: In this study, the polypyrrole(Ppy) was synthesized firstly in aqueous diethylene glycol solution via chemical oxidative polymerization. Synthesized polymer was characterized by fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), UV-Vis absorption spectroscopy(UV-vis) and scanning electron microscopy(SEM) and electrical conductivity of the samples was measured by four point AC conductivity method. It was found that the synthesized Ppy has homogeneous spherical shaped and its electrical conductivity was $3.64 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$.

Key Words: Chemical polymerization, Polypyrrole, Diethylene Glycol

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bilim ve teknolojinin ilerlemesiyle yalıtkan özellikleriyle bilinen polimerlerin aynı zamanda çok iyi bir iletken olduğu da keşfedilmiştir ve konjuge yapıdaki organik maddelerden değişik koşullarda iletken polimerler sentezlenmiştir. İletken polimerlerin üretimlerinin kolay olmasının yanında, ekonomik ve teknolojik önemleri, kimyasal ve termal açıdan kararlı olmaları, elektriksel ve fiziksel özelliklerinden dolayı bilim adamlarının iletken polimerler üzerindeki araştırmaları gün geçtikçe artmaktadır (Bagheri ve ark., 2013). İletken polimerler yüksek elektron-boşluk çifti iletimi özelliğine sahip polimerlerdir (Ferrere ve diğ., 1997; Shaheen ve diğ., 2001).

Polipirol endüstriyel uygulamalar için umut vadeden iletken polimerlerden birisidir ve çevresel kararlılığı, çözünürlük özellikleri ve iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı ilgi çekmektedir (Zhang ve diğ., 2010; Li ve diğ., 2011). Polipirolün fiziksel, kimyasal ve elektriksel özelliklerinin iyi olmasından dolayı süperkapasitör (Shinde ve diğ., 2014; Zhang ve diğ., 2014), elektrokromizm (Coelho ve diğ., 2014), güneş hücreleri (Sookhakian ve diğ., 2014), fotokataliz (Zhang ve diğ., 2012; Duan ve diğ., 2013) gibi çok farklı uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca polipirolün sahip olduğu konjugasyon yapısı ve yüksek iletkenliği sayesinde fotokataliz reaksiyon sırasında elektron transferine yardımcı olabileceği de belirtilmiştir (Wang ve diğ., 2012).

Ppy hem kimyasal (Kang ve diğ., 2000; Ferenets ve diğ., 2007; Joshi ve diğ., 2011) hem de elektrokimyasal (Lu ve diğ., 2006; Moreno ve diğ., 2008; Ding ve diğ., 2012) yöntemlerle kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Biswass ve arkadaşları polipirolü amonyum peroksidisülfat (APS) ile kimyasal yükseltgenme polimerleşmesi yöntemiyle toluen ortamında sentezlemişlerdir (Biswass ve diğ., 2013). Başka bir çalışmada ise polipirol kimyasal polimerleşme yöntemiyle poli(stiren-ko-metakrilat asit) kabuk çekirdek yapısında $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ yükseltgeyici olarak saf su ortamında sentezlenmiştir (Carrillo ve diğ., 2013). Sentezlenen yapının spektroskopik ve morfolojik karakterizasyonunun yanı sıra elektriksel iletkenliği de ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Ppy elektrokimyasal polimerleşme yöntemiyle de çeşitli ortamlarda farklı iletken yüzeyler üzerine kaplanmıştır (Park ve diğ., 2008; Turhan ve diğ., 2011; Du ve diğ., 2013).

Ppy dietilen glikol çözelti ortamında kimyasal yükseltgenme polimerleşme yöntemiyle ilk defa bu çalışmada sentezlenmiştir. Sentezlenen Ppy taramalı elektron mikroskopisi (SEM), fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve ultraviyole spektroskopisi (UV) ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Elektriksel iletkenliği Dört Nokta AC iletkenlik ölçme yöntemi ile belirlenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Malzemeler (Materials)

Pirol (Merck, %99), dietilen glikol (Merck, %99) ve APS (Merck, %98) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın temin edildiği gibi sulu çözeltileri hazırlanarak kullanılmıştır.

Polipirolün sentezi (Synthesis of polypyrrole)

Polipirolün kimyasal yöntemle sentezinde yükseltgeyici reaktif olarak APS kullanılmıştır. Polimerleşme yükseltgen/monomer oranı 1:1 (m:m) olan ortamda gerçekleştirilmiştir. Bir beher içerisinde hazırlanan 100 mL 1 M dietilenglikol (digol) çözeltisi üzerine, 50 mL 0,4 M APS ve 50 mL 0,4 M pirol çözeltileri aynı anda yavaş yavaş ilave edilmiştir. Bu çözelti, 30 saniye manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra beherin ağzı parafilmle kapatılıp 30 dakika boyunca oda sıcaklığında polimerleşmeye bırakılmıştır. Polimerleşme süresi tamamlandıktan sonra elde edilen polimer vakum altında süzüldükten sonra ortamda bulunan safsızlıkları uzaklaştırmak için saf su ile çözelti renksizleşinceye kadar yıkanmıştır. Son olarak elde edilen polimer 24 saat boyunca 40°C'de vakum altında kurutulmuştur. Sentezlenen polipirolün yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

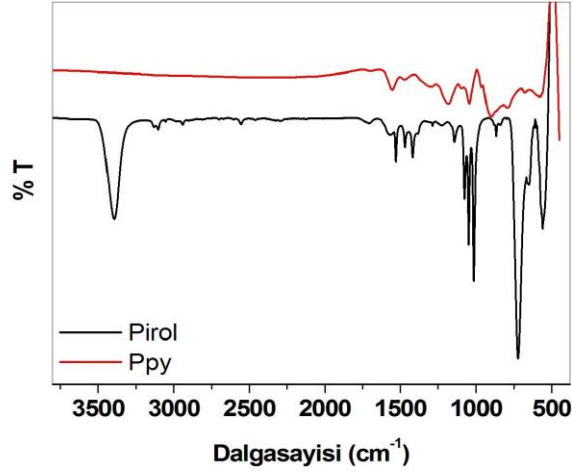
Karakterizasyon (Characterization)

Polimerleşme ortamında kullanılan ultra saf suyun üretimine Millipore Direct Q cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen polipirolün morfolojik yapısının incelenmesinde FEI Quanta250 FEG SEM kullanılmıştır. Polipirolün optik absorpsiyon spektrumu HITACHI U-0080D UV-görünür bölge spektrofotometresi ve FTIR spektrumu Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı ile kaydedilmiştir. Sentezlenen polipirolün elektriksel iletkenliği ise ENTEK dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür.

BULGULAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ (RESULTS and DISCUSSIONS)

Polipirolün FTIR sonuçları (FTIR results of polypyrrole)

Sentez sonucunda elde edilen Ppy'ün yapısal karakterizasyonu FTIR spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 1'de pirol ve polipirole ait FTIR spektrumları görülmektedir.

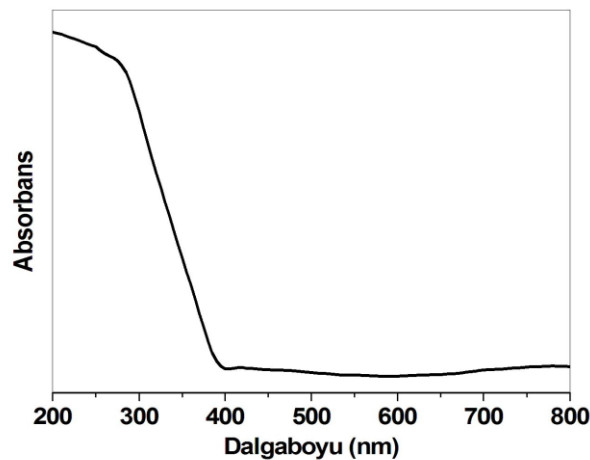


Şekil 1. Sentezlenen polipirole ve pirole ait FTIR spektrumları-*FTIR spectra of Ppy and pyrrole*

Şekil 1’de verilen FTIR spektrumdaki 1566 cm^{-1} dalga sayısındaki pik benzen ve pirol halkalarına ait konjuge C=C çift bağlarının titreşimleridir (Li ve diğ., 2013). 1185 cm^{-1} dalga sayısındaki pik C-N gerilme titreşimine 1045 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise =C-H gerilme titreşimlerine aittir (Cheng ve diğ., 2008). Spektrumda görülen 1468 cm^{-1} dalda sayısındaki pik polipirolün simetrik ve antisimetrik halka gerilme modlarına bağlı karakteristik pikidir ve pirolün polimerleşmesine kanıttır (Duan ve diğ., 2013). 905 ve 1310 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler ise C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir (Çetiner ve diğ., 2010). Pirolde yaklaşık olarak 3400 cm^{-1} bölgesinde görülen bant karakteristik -N-H- gerilmelerine aittir. Bu verilere göre polipirolün FTIR spektrumunu pirolünki karşılaştırıldığında polimerleşmenin gerçekleştiği ve farklı bir yapının oluştuğu belirlenmiştir.

Polipirolün UV-Vis. absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi (Investigation of polypyrrole by using UV-Vis. Absorpsiyon Spectroscopy Method)

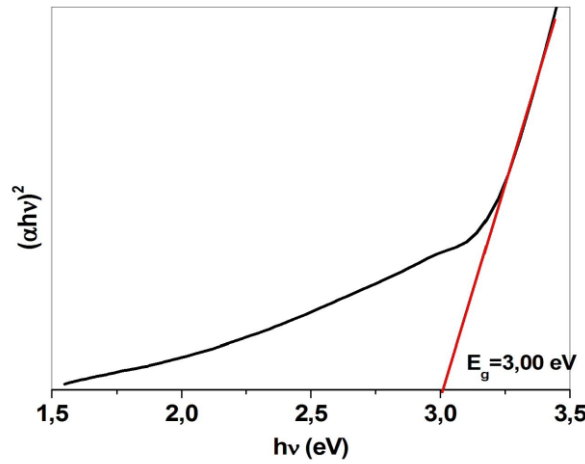
Polipirolün optik geçişlerini incelemek amacıyla UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. UV-Vis absorpsiyon spektrumu direkt olarak katı yüzeyden kaydedilmiştir. Şekil 2’de polipirole ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu görülmektedir.



Şekil 2. Sentezlenen polipirolün UV-Vis absorpsiyon spektrumu-*UV-vis absorption spectrum of polypyrrole.*

Şekil 2'den de açıkça görüldüğü gibi, sentezlenen polipirolün UV-Vis absorpsiyon spektrumunda 200 ile 400 nm arasında omuz şeklinde bir absorpsiyon bandı vardır. Bu absorpsiyon bandı Ppy için karakteristiktir ve Ppy halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık geldiği bilinmektedir (Yalçınkaya ve diğ., 2010).

UV-Vis. absorpsiyon spektrumu verileri kullanılarak bir elektronunun valans bandından iletkenlik bandına geçmesi için gerekli olan enerji (E_g) değeri, $\alpha hv = B(hv - E_g)^n$ eşitliğinden hesaplanabilir (Pankove, 1971). Bu eşitlikte α absorpsiyon katsayısı, $h\nu$ foton enerjisi, E_g malzemenin optik bant boşluğu değeri, B malzeme katsayısı, n eğer direkt geçiş söz konusu ise 2, direkt geçiş değil ise $1/2$ 'dir. $h\nu$ 'ye karşılık αhv^2 'nin grafiğine çizilen teğetin x eksenini kestiği nokta okunarak E_g belirlenir. Sentezlenen polipirolün optik bant boşluğu 3,00 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 3).



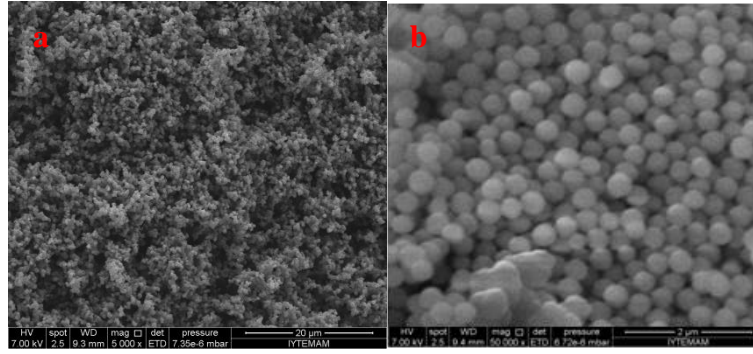
Şekil 3. Bant boşluğu hesaplama – Band gap calculation

Polipirolün polimerinin elektriksel iletkenliği (Electrical conductivity of polypyrrole)

Kimyasal polimerleşme yöntemi ile sentezlenen polipirolün iletkenliği dört nokta iyöntemi ile ölçülmüştür. Ölçümler üç kez yapılmış ve elektriksel iletkenlik değeri olarak bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Öncelikle toz halinde olan polimer yüksek basınç altında sıkıştırılarak disk hazırlanmış ve diskin kalınlığı mikrometre yardımı ile ölçülmüştür. Hazırlanan diskin iletkenlikleri dört nokta iletkenlik ölçer cihazı ile oda sıcaklığında ölçülmüştür. Bu ölçüm sonunda sentezlenen polipirolün iletkenliği $3,64 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ değerinde bulunmuştur. Literatürde farklı sentez koşullarında sentezlenen polipirolün elektriksel iletkenlik değerleri 10^{-6} Scm^{-1} ile 10 Scm^{-1} arasında değişen değerlerde olduğu görülmüştür (Omastova ve diğ., 2004; Karimian ve diğ., 2012, Carrillo ve diğ., 2013; Du ve diğ., 2013). Bu değerler yarıiletkenlik seviyesi değerindedir (Singh ve diğ., 2006). Bu çalışma sonucunda sentezlenen polipirolün elektriksel iletkenliği literatür ile kıyaslandığında elektriksel iletkenlik değerinin iletken polimerler düzeyinde olduğu belirlenmiştir.

Polipirolün SEM analizleri (SEM Analysis of polypyrrole)

Sentezlenen polimerin morfolojik yapısının incelenmesi için SEM fotoğrafları alınmıştır. Polipirole ait 5000 kat ve 50000 büyütme ile çekilmiş SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4a ve Şekil 4b'de görülmektedir. SEM fotoğraflarından da açıkça görüldüğü gibi sentezlenen polipirolün yapısı küreseldir ve bu küresel yapılar oldukça homojen dağılım göstermektedir.



Şekil 4. Polipirole ait a) 5000 kat b) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri-SEM images of polypyrrole (a)x5000, b)x50000)

Polipirolün morfolojisini sentez koşulları çok etkilemektedir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda Ppy küre (Deivanayaki ve diğ., 2013), poroz (Omastova ve diğ., 2004), plaka (Wang ve diğ., 2011) gibi bir çok farklı morfolojik yapılarda sentezlenmiştir. Ancak morfolojideki en büyük problemlerden biri morfolojik yapının (topaklanma) aglomerasyon göstermesidir. Bu sorun sentez koşullarını değiştirerek aşmaya çalışılmaktadır. Bu çalışmada ise polipirol sentezi dietilen glikol ortamında gerçekleştirilerek topaklanma azaltılmaya çalışılmıştır ve farklı boyutlarda küresel yapılar elde edilmiştir.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Polipirol literatürde farklı ortamlarda ve farklı yöntemlerle sentezlenmiştir. Kimyasal yükseltgenme polimerleşme yöntemiyle sentezlenen polipirolün iletkenliğinin ve morfolojisinin çözücü ortamına, dopant türüne, reaksiyon sıcaklığına, monomer derişimine ve yükseltgen türü ve derişimine göre kontrol edilebildiği bilinmektedir (Omastova ve Micusik, 2011; Jadhav ve diğ., 2013; Bai ve diğ., 2014). Bu çalışmada, Ppy yükseltgen olarak APS ve çözücü ortamı olarak sulu dietilen glikol çözeltisi varlığında kimyasal yükseltgenme polimerleşmesi yöntemiyle ilk defa sentezlenmiştir. Sentezlenen polipirolün spektroskopik analizi için FTIR spektroskopisi ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Ppy ile polipirolün FTIR spektrumları karşılaştırılarak ve polimerizasyonun gerçekleştiği belirlenmiş ve polimerin yapısal analizi yapılmıştır. Katı polipirolün UV-Vis absorpsiyon spektrumundan yararlanılarak elde edilen verilerin kullanılması ile çizilen grafik yardımıyla bant boşluğu enerjisi hesaplanmış ve sentezlenen polimerin yarıiletken düzeyinde olduğu belirlenmiştir. Polipirolün morfolojik karakterizasyonu ise SEM yöntemiyle incelenmiştir. SEM görüntüsü ile yapının küresel olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, sulu dietilen glikol ortamında kimyasal polimerleşme yöntemi ile küresel yapıda ve iletken Ppy sentezlenmiştir. Sentez yönteminin kolaylığı ve topaklanmanın az olması, dietilen glikol ortamında sentezlenen polipirolün yapısal özelliklerine çözücü etkisinin önemini açıklamaktadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Yazarlar finansal desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK/2209A/2013/1) teşekkür ederler.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Bagheri, H., Ayazi, Z., Naderi M., 2013, "Conductive polymer-based microextraction methods: A review", *Analytical Chimica A*, Cilt 767, ss. 1–13.
- Bai, Y., Xu, Y., Wang, J., Gao, M., Wang, J., 2014, "Interface effect on the electropolymerized polypyrrole films with hollow micro/nanohorn arrays", *Applied Materials&Interfaces*, Cilt 6, ss. 4693-4704.
- Biswas, S., Dutta, B., Bhattacharya, S., 2013, "Dependence of the carrier mobility and trapped charge limited conduction on silver nanoparticles embedment in doped polypyrrole nanostructures", *Journal Applied Physics*, Cilt 114, ss. 143701.
- Carrillo, I., Sanchez, E., Fierro, J.L.G., Raso, M.A., Acción, F., Enciso, E., Redondo, M.I., 2013, "Conductivity and long term stability of polypyrrole poly(styrene-co-methacrylic acid) core-shell particles at different polypyrrole loadings", *Thin Solid Films*, Cilt 539, ss. 154–160
- Cheng, Q., He, Y., Pavlinek, V., Li, C., Saha, P., 2008, "Surfactant-assisted polypyrrole/titanate composite nanofibers: Morphology, structure and electrical properties", *Synthetic Metals*, Cilt 158, ss. 953–957.
- Coelho, E.C.S., Nascimento, V.B., Ribeiro, A.S., Navarro, M., 2014, "Electrochemical and optical properties of new electrochromic and fluorescent nitrobenzoyl polypyrrole derivatives", *Electrochimica Acta*, Cilt 123, ss. 441–449.
- Çetiner, S., Karakas, H., Ciobanu, R., Olariu, M., Kaya, U., Unsal, C., Kalaoglu, F., Sarac, A.S., 2010, "Polymerization of pyrrole derivatives on polyacrylonitrile matrix, FTIR–ATR and dielectric spectroscopic characterization of composite thin films", *Synthetic Metals*, Cilt.160, ss.1189–1196.
- Deivanayaki, S., Ponnuswamy, V., Mariappan, R., Jayamurugan P., 2013, "Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composites by chemical oxidative method", *International Journal for Light and Electron Optics*, Cilt 124, ss. 1089-1091.
- Ding, B., Lu, X., Yuan, C., Yang, S., Han Y., 2012, "One step electrochemical composite polymerization of polypyrrole integrated with functionalized graphene/carbon nanotubes nanostructured composite film for electrochemical capacitors", *Electrochimica Acta*, Cilt 62, ss. 132-139.
- Du, X., Hao, X., Wang, Z., Ma, X., Guan, G., Abuliti, A., Ma, G., Liu, S., 2013, "Highly stable polypyrrole film prepared by unipolar pulse electro-polymerization method as electrode for electrochemical supercapacitor", *Synthetic Metals*, Cilt 175, ss. 138–145.
- Duan, F., Zhang, Q., Shi, D., Chen, M., 2013, "Enhanced visible light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ via modification with polypyrrole", *Applied Surface Science*, Cilt 268, ss. 129–135.
- Ferenets, M., Harlin, A., 2007, "Chemical in situ polymerization of polypyrrole on poly(methyl methacrylate) substrate", *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp. 5324-5328.
- Ferrere, S., Zaban, A., Gregg, B.A., 1997, "Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives", *Journal Physics Chemistry B*, Cilt 101, ss. 4490-4493.
- Jadhav, N., Vetter, C.A., Gelling, V.J., 2013, "The effect of polymer morphology on the performance of a corrosion inhibiting polypyrrole/aluminum flake composite pigment", *Electrochimica Acta*, Cilt 102, ss. 28-43.
- Joshi, A., Gangal, S.A., Gupta, S.K., 2011, "Ammonia sensing properties of polypyrrole thin films at room temperature" *Sensors and Actuators B: Chemical*, Cilt 156, ss. 938-942.
- Kang, H.C., Geckeler, K.E., 2000, "Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: effect of the preparation technique and polymer additive", *Polymer*, Cilt 41, ss. 6931-6934.
- Hossein Karimian, Mohammad Reza Moghbeli, 2013, "Conducting Poly(styrene-co-divinylbenzene)/Polypyrrole PolyHIPE Composite Foam Prepared by Chemical Oxidative Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, Cilt 127, ss. 804-811.

- Li, Q., Zhang, C., Li, J., 2011, "Photocatalytic and microwave absorbing properties of polypyrrole/Fe-doped TiO₂ composite by in situ polymerization method", *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt 509, ss.1953–1957.
- Li, Q., Zhang, C., Li, J., 2013, "Photocatalytic and microwave absorbing properties of polypyrrole/Fe-doped TiO₂ composite by in situ polymerization method", *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt 509, ss. 1953-1957.
- Lu, G., Li, C., Shi, G., 2006, "Polypyrrole micro- and nanowires synthesized by electrochemical polymerization of pyrrole in the aqueous solutions of pyrenesulfonic acid", *Polymer*, Cilt 47, ss. 1778-1784.
- Moreno, J.S., Panero, S., Scrosati, B., 2008, "Electrochemical polymerization of polypyrrole-heparin nanotubes: Kinetics and morphological properties", *Electrochimica Acta*, Cilt 53, ss. 2154-2160.
- Omastova, M., Trchova, M., Pionteck, J., Prokes, J., Stejskal, J., 2004, "Effect of polymerization conditions on the properties of polypyrrole prepared in the presence of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate", *Synthetic Metals*, Cilt 143, ss. 153-161.
- Omastova, M., Mucusik, M., 2011, "Polypyrrole coating of inorganic and organic materials by chemical oxidative polymerisation", *Chemical Papers*, Cilt 66, ss. 392-414.
- Pankove, J.I., *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.
- Park, H., Kim, K., Lee, S., Park, D., Hong, Y., Joo, J., 2008, "Electrochemical polymerization of polypyrrole (PPy) and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) using functionalized single-wall carbon nanotubes", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Cilt 313–314, ss. 72–76.
- Turhan, M.C., Weiser, M., Jha, H., Virtanen, S., 2011, "Optimization of electrochemical polymerization parameters of polypyrrole on Mg–Al alloy (AZ91D) electrodes and corrosion performance", *Electrochimica Acta*, Cilt 56, ss.5347–5354.
- Shaheen, S.E., Brabec, C.J., Sarıçiftçi, N.S., Padinger, F., Fromherz, T., Hummelen, J.C., 2001, "2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells", *Applied Physics Letters*, Cilt 78, pp. 841-843.
- Shinde, S.S., Gund, G.S., Dubal, D.P., Jambure, S.B., Lokhande, C.D., 2014, "Morphological modulation of polypyrrole thin films through oxidizing agents and their concurrent effect on supercapacitor performance", *Electrochimica Acta*, Cilt 119, ss. 1–10.
- Singh, N., Prasad, A., Sinha, R.K., 2006, "Synthesis, characterization and conducting properties of complex salts and heterobimetallic coordination polymers of the cyanodithioimidocarbonato ligand", *Inorganic Chemistry Communications*, Cilt 9, ss. 1058-1062.
- Sookhikian, M., Amin, Y.M., Baradaran, S., Tajabadi, M.T., Moradi Golsheikh, A., Basirun, W.J., 2014, "A layer-by-layer assembled graphene/zinc sulfide/polypyrrole thin-film electrode via electrophoretic deposition for solar cells", *Thin Solid Films*, Cilt 552, ss. 204–211.
- Wang, X., Yang, C., Liu, P., 2011, "Well-defined polypyrrole nanoflakes via chemical oxidative polymerization in the presence of sodium alkane sulfonate", *Materials Letters*, Cilt 65, ss. 1448-1450.
- Wang, B., Li, C., Pang, J., Qing, X., Zhai, J., Li, Q., 2012, "Novel polypyrrole-sensitized hollow TiO₂/fly ash cenospheres: Synthesis, characterization, and photocatalytic ability under visible light", *Applied Surface Science*, Cilt 258, ss. 9989-9996.
- Yalçınkaya, S., Tuken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., 2010, "Electrochemical synthesis and corrosion behaviour of poly(pyrrole-co-o-anisidine-co-o-toluidine)", *Current Applied Physics*, Cilt10, ss. 783-789.
- Zhang, C., Li, Q., Li, J., 2010, "Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composite by in situ polymerization method", *Synth. Met.* Vol. 160, pp.1699–1703.
- Zhang, S., Chen, Q., Wang, Y., Guo, L., 2012, "Synthesis and photoactivity of CdS photocatalysts modified by polypyrrole", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 37, ss. 13030-13036.
- Zhang, X., Zeng, X., Yang, M., Qi, Y., 2014, "Investigation of a Branchlike MoO₃/Polypyrrole Hybrid with Enhanced Electrochemical Performance Used as an Electrode in Supercapacitors", *Applied Materials&Interfaces*, Cilt 6, ss.1125–1130.

