

**POLİPİROL VE N-METİL
PİROLÜN TİO₂ İLE
NANOKOMPOZİT FİLM
OLUŞUMU VE KOROZYON
ÖNLEME ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Levent KAMER
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Murat ATEŞ

2014

T.C.

NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİPİROL VE N-METİL PİROLÜN TiO_2 İLE NANOKOMPOZİT FİLM
OLUŞUMU VE KOROZYON ÖNLEME ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Levent KAMER

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. MURAT ATEŞ

TEKİRDAĞ-2014

Her hakkı saklıdır

Doç.Dr. Murat ATEŞ danışmanlığında, Levent KAMER tarafından hazırlanan “Polipirol ve Türevlerinin Nano parçacıklar (Au, Zn, Nanokil, TiO₂) ile Nanokompozit film oluşumu ve Korozyon Önleme Etkilerinin İncelenmesi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Fizikokimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği kabul edilmiştir.

Juri Başkanı :Yrd. Doç. Dr. Tanju GÜREL

İmza :

Üye : Doç. Dr. Murat ATEŞ

İmza :

Üye :Yrd. Doç. Dr. Yelda Yalçın GÜRKAN

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PİROL VE N-METİL PİROLÜN TiO_2 İLE NANOKOMPOZİT FİLM OLUŞUMU VE KOROZYON ÖNLEME ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Levent KAMER

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Murat ATEŞ

Bu çalışmada Al1050 elektrot üzerine PiroL (PPy), N-Metil-Pirol (N-MPy) ve bunların TiO_2 nanopartikül ile oluşturulmuş nanokompozitlerinin elektrokimyasal yolla eldesi ile araştırılmıştır. Polimer ve nanokompozit malzemeler, kronoamperometri yöntemi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Modifiye polimer filmlerin redoks davranışları (ince film ve difüzyon kontrollü) olup olmadıkları araştırılıp, çok çeşitli metodlarla karakterizasyonları (CA, SEM-EDX, EIS, FTIR-ATR) gibi tekniklerle gerçekleştirilmiştir. Korozyon testlerinde elde edilen polimer ve nanokompozitlerin koruyucu özellikleri, açık devre potansiyeli, akım yoğunluğu-potansiyel ve empedans spektroskopisi yapılarak ölçülmüştür. Kaplanmış materyaller Taramalı elektron mikroskopu ve kameralı optik mikroskopta yüzey morfolojisi incelenmiştir. PPy, PPy/ TiO_2 , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/ TiO_2 filmlerin anti korozif davranışları %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde Tafel ekstrapolasyon yöntemi ve EES yöntemleriyle karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. PPy/ TiO_2 kaplamanın en yüksek koruma etkinliğine (KE=97.4) sahip olduğunu göstermiştir. Polimer ve nanokompozitlerin Al1050 elektrodun korozyon direncini arttırdığı göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Korozyon, Nanokompozit, İletken Polimer, Polipirol, TiO_2 , N-Metil-Pirol

2014, 120 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

A STUDY ON THE NANOCOMPOSITE FILM FORMATION WITH POLYPYRROLE
AND N-METHYL PYRROLE'S TiO₂ AND CORROSION AVOIDANCE EFFECTS

Levent KAMER

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Physical Chemistry Division

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Murat ATEŞ

In this study, pyrrole and poly (N-Methyl pyrrole) and their nanocomposites with TiO₂ nanoparticle were investigated on Al1050 electrode. Polymer and nanocomposite materials were prepared successfully by chronoamperometric method. Modified polymer film's redox behaviours (thin layer or diffusion controlled processes) were investigated and characterized by many techniques such as chronoamperometry (CA), scanning electron microscopy-energy dispersion X-ray (SEM-EDX), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and fourier transform infrared-attenuated transmission reflectance (FTIR-ATR) etc. Corrosion tests of polymer and nanocomposite films and protection properties of these materials were measured with open circuit potential, current density-potential and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Coated materials were examined by scanning electron microscopy (SEM) and camera optical microscope. Anti-corrosion behaviors of PPy, PPy/TiO₂, P(N-MPy) and P(N-MPy)/TiO₂ were studied by Tafel extrapolation and EIS methods in %3.5 NaCl solution. The highest protection efficiency (PE=97.4) was obtained as PPy/TiO₂ nanocomposite films. Therefore, polymer and polymer nanocomposite films electrodes were increased the corrosion resistance of Al1050 electrode.

Keywords : Corrosion, Nanocomposite, Conducting polymer, Polypyrrole, TiO₂, N-Methyl pyrrole

2014, 120 pages

ÖNSÖZ

Tez kapsamında PPy , PPy /TiO₂ , N-MPY ve N-MPY/TiO₂ nanokompozitleri Al 1050 elektrot üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Elektropolimerleşmeler, Al 1050 elektrot üzerine gerçekleştirilip, polimer film karakterizasyonları (FTIR-ATR, SEM-EDX ve EES) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlenen polimer ve nanokompozit filmlerin devre model uygulaması $R(CR(QR))$ devresinde teorik ve deneysel sonuçların en iyi şekilde örtüştüğü görülmüştür. Sonuç veriler, uluslararası bir dergiye yayınlanacak nitelikte olup bu çalışma Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Destek Birimi tarafından NKU. BAP.00.10.AR.12.09 nolu proje olarak desteklenmiştir. Tezin gerçekleştirilmesini sağlayan Namık Kemal Üniversitesi'ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2014

Levent KAMER

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİL DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGE DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1.GİRİŞ	1
2.KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1.İletken Polimerler	3
2.2.Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması	5
2.3.İletken Polimerlerde Doping İşlemi	7
2.4.Atlama (Hopping) Olayı.....	12
2.5.İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	12
2.5.1. Kimyasal Yöntemle İletken Polimer Sentezi.....	13
2.5.2. Elektrokimyasal Yöntemle İletken Polimer Sentezi.....	13
2.5.3. Elektrokimyasal ve Kimyasal Yöntem Birlikte Kullanılarak İletken Polimer Sentezi ..	14
2.6.Polipirolün Kimyasal Sentezi	15
2.7. Polipirol Kompozit, Blend ve Nanokompozitlerinin Sentezi.....	17
2.7.1. Polipirol Kompozit ve Blendlerinin Sentezi.....	17
2.7.2. Polipirol Nanokompozitlerinin Sentezi	21
2.8. Polipirolerin Uygulama Alanları	23
2.8.1. Antistatiklerde	24
2.8.2. Elektromagnetik Kaplamacılık	24
2.8.3. İletken Tekstiller ve Kumaşlar	25
2.8.4. Sensör ve Erişim Uygulamaları	26
2.8.5. Kapasitörler	26
2.8.6. Şarj Edilebilir Piller	27
2.8.7. Elektro-Metal Kaplamacılık	28
2.8.8. Katalizörler	29
2.8.9. Membranlar	29
2.8.10. Yakıt Hücreleri	30

2.9.Korozyon.....	31
2.10.Korozyonun Önemi	35
2.11.Korozyon Ve Çeşitleri	36
2.11.1.Genel korozyon	36
2.11.2. Galvanik ya da metal çifti korozyonu.....	36
2.11.3. Aralık (çatlak, conta, birikinti) korozyonu	37
2.11.4. Çukur korozyonu	39
2.11.5. Kabuk altı korozyonu	40
2.11.6. Filiform korozyonu.....	40
2.11.7. Seçimli korozyon.....	41
2.11.8. Taneler arası korozyon	41
2.11.9. Erozyonlu korozyon	42
2.11.10. Oyuk hasarları (kavıtasyon)	43
2.11.11. Stres korozyonu (gerilmeli korozyon çatlama).....	43
2.11.12. Yorulmalı korozyon.....	44
2.11.13. Hidrojen kırılabilirliği	44
2.11.14. Kaçak akım korozyonu	45
2.11.15. Mikrobiyolojik korozyon.....	45
2.12.Pasiflik.....	46
2.13. Pirol ve Türevlerinin Daha Önceki Korozyon Çalışmalarında Kullanımı	47
2.14. Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri	53
2.15.Korozyon Hızı Ölçüm Yöntemleri	54
2.15.1.Elektrokimyasal teknikler yardımı ile korozyon hızının ölçülmesi.....	54
2.15.2.Tafel ekstrapolasyonu yöntemi.....	54
2.15.3. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi	56
2.15.4. Potansiyodinamik metod	57
2.15.5. Dönüşümlü polarizasyon	58
2.15.6. Galvanik eşleşme.....	59
2.15.7. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	59
3.MATERYAL VE YÖNTEM	61
3.1. Kullanılan Malzemeler	61
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	64
4.1. PPy ,PPy /TiO ₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO ₂ nanokompozit filmlerinin kronoamperometrik kaplama görüntüleri	64
4.2. PPy ,PPy /TiO ₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO ₂ nanokompozit filmlerinin optik mikroskop görüntüleri	66

4.3. PPy , PPy /TiO ₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO ₂ nanokompozit filmlerinin kaplamalardan sonraki yüzey görüntüleri	68
4.4. PPy , PPy /TiO ₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO ₂ nanokompozit filmlerinin karakterizasyon yöntemleri.....	69
4.5. PPy , PPy /TiO ₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO ₂ nanokompozit filmlerinin UV-Vis görüntüleri	73
4.6. PPy , PPy /TiO ₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO ₂ Nanokompozit Filmlerinin Sem Görüntüleri	75
4.7. PPy , PPy /TiO ₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO ₂ nanokompozit filmlerinin FTIR görüntüleri	82
4.8. Elektrokimyasal Empedans -Spektroskopik Analiz Sonuçları.....	84
4.9. Al1050 üzerine yapılan PPy , PPy /TiO ₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO ₂ nanokompozit filmlerinin karakteristik özelliklerinin incelenmesi.....	87
4.10. Polimer ve Nanokompozit Filmlerin Korozyon Önleme Performansları.....	89
4.11. Kaplı olmayan Al 1050 , polimer ve nanokompozit filmlerin empedans grafikleri	97
4.12. Kaplı olmayan Al 1050 , polimer ve nanokompozit filmlerin tafel grafiklerinin karşılaştırılması.....	100
4.13. PPy , PPy/TiO ₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO ₂ nano-kompozitlerinin Eşdeğer devre uygulamaları	103
5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	108
6.KAYNAKLAR.....	110
TEŞEKKÜRLER.....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	120

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. İletkenliğin Band Modeline göre açıklanması.....	6
Şekil 2.2. İletkenlik cetveli (Roth ve Graupner 1993).....	7
Şekil 2.3. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri (Cowie 1991)	9
Şekil 2.4. Halka eksenini boyunca delokalize haldeki yüklerin hareketiyle ve zincirler arasındaki iyonik etkileşimle, polimer filmde yük taşınması	10
Şekil 2.5. Bir polipirol filminin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve yükseltgenmesine ait şematik gösterimi	11
Şekil 2.6. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması	12
Şekil 2.7. Pirolo monomerinin polimerizasyon mekanizması	16
Şekil 2.8. İletken polimerlerin kullanım alanlarının amaca göre gruplanması.....	23
Şekil 2.9. MnZn ferrite ve polimer partiküllerin metal kaplamak için kullanılan elektrokimyasal düzenek.....	25
Şekil 2.10. (a) poliamit ve (b) polipirol kaplı poliamitin mikroskopik resimleri (Gasana vd., 2006).	26
Şekil 2.11. İletken polimer kullanılan katı faz şarj edilebilir bir pilin konfigürasyonu	28
Şekil 2.12. MWCNT/PPy kompoziti ile hazırlanmış bir gaz sensörünün yapısı (Chen ve ark. 2007).	29
Şekil 2.13. Yakıt hücrelerinde kullanılan Si temelli membran-elektrot-şematik diyagramı ...	31
Şekil 2.14. Yük transfer reaksiyonları ve yük transfer işleminin oluşumundan sorumlu pasifleşmenin metal yüzeyinde oluşumu (Doğan 2006).	47
Şekil 2.15. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri	55
Şekil 2.16. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi.....	57
Şekil 2.17. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi.....	59
Şekil 2.18. Nyquist Diyagramı	60
Şekil 3.1. Alüminyum çubuk çalışma elektrodunun şekli	62
Şekil 3.2. İvium vertex potansiyostat cihazının fotoğrafı.....	63
Şekil 4.1. Py 'ün Al1050 elektrot üzerine 1.0 V sabit potansiyelde $[Py]_0 = 0.1$ M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M Okzalik asit/asetonitril çözeltili içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması	64
Şekil 4.2. Py/TiO ₂ 'nin Al1050 elektrot üzerine 1.0 V sabit potansiyelde $[Py]_0 = 0.1$ M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M Okzalik asit/asetonitril çözeltili içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması	64
Şekil 4.3. P(N-MPy) nin Al1050 elektrot üzerine 1.0 V sabit potansiyelde $[N-MPy]_0 = 0.1$ M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M Okzalik asit çözeltili içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması	65

Şekil 4.4. P(N-MPy)/TiO ₂ 'nin Al1050 elektrot üzerine 1.0 V sabit potansiyelde [N-MPy] ₀ = 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M Okzalik asit çözeltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması	65
Şekil 4.5. P(N-MPy) için 1.0 V sabit potansiyelde, [N-MPy] ₀ = 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M Okzalik asit çözeltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması sonrası kaplamanın kameralı optik mikroskop görüntüsü	66
Şekil 4.6. P(N-MPy)/TiO ₂ için 1.0 V sabit potansiyelde, [N-MPy] ₀ = 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 600 süre ile 0.5 M Okzalik asit çözeltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması sonrası kaplamanın kameralı optik mikroskop görüntüsü	66
Şekil 4.7. PPy için 1.0 V sabit potansiyelde, [Py] ₀ = 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M okzalik asit/asetonitril çözeltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması sonrası kaplamanın kameralı optik mikroskop görüntüsü	67
Şekil 4.8. PPy/TiO ₂ için 1.0 V sabit potansiyelde, [Py] ₀ = 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M okzalik asit/asetonitril çözeltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması sonrası kaplamanın kameralı optik mikroskop görüntüsü	67
Şekil 4.9. Monomerlerin Al1050 üzerine elektrokimyasal yöntemle kaplanması sonucu elde edilen kaplamaların toplu fotoğraf görüntüleri 1)PPy kaplama ; 2)P(N-MPy)/TiO ₂ kaplama ; 3)PPy /TiO ₂ kaplama ; 4) P(N-MPy) kaplama.....	68
Şekil 4.10. a) PPy kaplamanın fotoğraf görüntüsü b) P(N-MPy) / TiO ₂ kaplamanın fotoğraf görüntüsü c) PPy/TiO ₂ kaplamanın fotoğraf görüntüsü d) P(N-MPy) kaplamanın fotoğraf görüntüsü.....	69
Şekil 4.11. a) P(N-MPy) nin glassy karbon elektrot üzerine 0.0-1.6 V potansiyel aralığında, [N-MPy] ₀ = 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 10 mVs ⁻¹ tarama hızında, 0.1 M NaClO ₄ / ACN içerisinde, camısı karbon elektrot üzerine kaplaması sonrası monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs ⁻¹ arasında değişen tarama hızlarında alınmış kronoamperometrik kaplama grafiğinden elde edilmiş tarama hızı- akım yoğunluğu b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri.....	69
Şekil 4.12. a) P(N-MPy) /TiO ₂ nin glassy karbon elektrot üzerine 0.0-1.6 V potansiyel aralığında, [N-MPy] ₀ = 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 10 mVs ⁻¹ tarama hızında, 0.1 M NaClO ₄ / ACN içerisinde, camısı karbol elektrot üzerine kaplaması sonrası monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs ⁻¹ arasında değişen tarama hızlarında alınmış kronoamperometrik kaplama grafiğinden elde edilmiş tarama hızı-akım yoğunluğu b) tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri	70
Şekil 4.13. a) PPy nin camısı karbon elektrot üzerine 0.0-1.6 V potansiyel aralığında, [Py] ₀ = 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 10 mVs ⁻¹ tarama hızında, 0.1 M NaClO ₄ / ACN içerisinde, camısı karbon elektrot üzerine kaplaması sonrası monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs ⁻¹ arasında değişen tarama hızlarında alınmış kronoamperometrik kaplama grafiğinden elde edilmiş tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu b) tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri.....	71
Şekil 4.14. a) PPy/TiO ₂ nin glassy karbon elektrot üzerine 0.0-1.6 V potansiyel aralığında, [Py] ₀ = 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 10 mVs ⁻¹ tarama hızında, 0.1 M NaClO ₄ / ACN içerisinde, camısı karbon elektrot üzerine kaplaması sonrası monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs ⁻¹ arasında değişen tarama hızlarında alınmış	

kronoamperometrik kaplama grafiğinden elde edilmiş tarama hızı-akım yoğunluğu b) tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri	72
Şekil 4.15. PPy'nin 0.01 g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi	73
Şekil 4.16. PPy / TiO ₂ nanokompozitinin 0.01g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi	73
Şekil 4.17. PPy çözeltisinin 0.1 M monomer başlangıç konsantrasyonunda 0.5 M sulu okzalik asit içinde alınan UV-Vis görüntüsü.....	74
Şekil 4.18. PPy monomer %2 TiO ₂ çözeltisi 0.1 M monomer başlangıç konsantrasyonunda 0.5 M sulu okzalik asit içindeki UV-Vis görüntüsü	74
Şekil 4.19. Kaplanmamış Al 1050 elektrotunun 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	75
Şekil 4.20. Kaplanmamış Al1050 elektrotunun EDX görüntüsü	75
Şekil 4.21. PPy'ün Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	76
Şekil 4.22. PPy 'in Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.....	77
Şekil 4.23. PPy / TiO ₂ nanokompozitinin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	77
Şekil 4.24. PPy/ TiO ₂ nanokompozitinin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü	78
Şekil 4.25. P(N-MPy)' nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu a) 2500 kat büyütme b) 250 kat büyütme sonucu elde edilen SEM görüntüsü.....	79
Şekil 4.26. P(N-MPy)' nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.....	80
Şekil 4.27. P(N-MPy) /TiO ₂ 'nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu a) 5000 kat büyütme b) 2500 kat büyütme sonucu elde edilen SEM görüntüsü.....	80
Şekil 4.28. P(N-MPy) /TiO ₂ nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.....	81
Şekil 4.29. PPy'ün FTIR-ATR spektrumu	82
Şekil 4.30. PPy / TiO ₂ nin FTIR-ATR spektrumu.....	82
Şekil 4.31. P(N-MPy)' nin FTIR-ATR spektrumu	83
Şekil 4.32. P(N-MPy)/TiO ₂ nin FTIR-ATR spektrumu	84
Şekil 4.33. Al1050 elektrot üzerine yapılan PPy kaplamaların a) Nyquist b) Bode-magnitide c) Bode-faz d) Admitans grafiklerinin ilk 3 gün görüntüsü.....	85
Şekil 4.34. Al1050 elektrot üzerine yapılan PPy/TiO ₂ kaplamaların a) Nyquist b) Bode- magnitide c) Bode-faz d) Admitans grafiklerinin ilk 3 gün görüntüsü.....	86
Şekil 4.35. Al1050 elektrot üzerine yapılan P(N-MPy) kaplamaların 1.gün a) Nyquist b) Bode-magnitide c) Bode-faz d) Admitans grafiklerinin ilk 3 gün görüntüsü	86

Şekil 4.36. Al1050 elektrot üzerine yapılan P(N-MPy) /TiO ₂ kaplamaların a) Nyquist b) Bode-magnitudo c) Bode-faz d) Admitans grafiklerinin ilk 3 gün görüntüsü	87
Şekil 4.37. PPy ilk 3 gün için %3.5 NaCl çözeltisine karşı elde edilen Tafel grafikleri	89
Şekil 4.38. PPy/TiO ₂ nanokompozit filmi için ilk 3 gün % 3.5 NaCl çözeltisine karşı Tafel grafiği	91
Şekil 4.39. P(N-MPy)/TiO ₂ nanokompozit filmi için ilk 3 gün % 3.5 NaCl çözeltisine karşı Tafel grafiği	93
Şekil 4.40. P(N-MPy) nanokompozit filmi için ilk 3 gün % 3.5 NaCl çözeltisine karşı Tafel grafiği	95
Şekil 4.41. Kaplı olmayan Al1050 ve Al 1050 elektrot üzerine kaplanan PPy ve PPy/TiO ₂ kompozitlerinin 1.gün a) Nyquist b) Bode-magnitudo c) Bode-faz d) Admitans grafikleri	97
Şekil 4.42. Kaplı olmayan Al 1050 ve Al 1050 üzerine kaplanan P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO ₂ kompozitlerinin 1.gün empedans grafikleri	98
Şekil 4.43. Kaplı olmayan Al 1050 ve Al 1050 üzerine kaplanan P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO ₂ nanokompozit filmlerinin 1.gün tafel grafikleri	100
Şekil 4.44. Kaplı olmayan Al 1050 ve Al 1050 üzerine kaplanan PPy ve PPy/TiO ₂ nanokompozit filmlerinin 1.gün tafel grafikleri	102
Şekil 4.45. PPy filminin R(CR(QR)) eşdeğer devresi 1.gün için a) Nyquist b) Bode faz-Bode Magnitudo c) Admitans d)Kapasitans grafikleri	104
Şekil 4.46. PPy /TiO ₂ nanokompozit filminin R(CR(QR)) eşdeğer devresi 1.gün için a) Nyquist b) Bode faz-Bode Magnitudo c) Admitans d)Kapasitans grafikleri	104
Şekil 4.47. P(N-MPy) filminin R(CR(QR)) eşdeğer devresi 1.gün için a) Nyquist b) Bode faz-Bode Magnitudo c) Admitans d)Kapasitans grafikleri	105
Şekil 4.48. P(N-MPy) /TiO ₂ nanokompozit filminin R(CR(QR)) eşdeğer devresi 1.gün için a) Nyquist b) Bode faz-Bode Magnitudo c) Admitans d)Kapasitans grafikleri	105

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 1. Deneylerimizde kullandığımız Al 1050 serisinin alaşım değerleri.....	61
Çizelge 2: Polimer ve nanokompozitlerin monomersiz ortamda redoks davranışlarını gösteren tablo.....	72
Çizelge 3. Kaplanmamış Al elektrotunun EDX analizi içindeki elementlerin ağırlıkça yüzde tablosu	76
Çizelge 4. PPy ve PPy/TiO ₂ nanokompozitinin EDX analiz sonuçları.....	78
Çizelge 6. Al1050 üzerine yapılan PPy , PPy /TiO ₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO ₂ nanokompozit filmlerinin karakteristik özelliklerini gösteren tablo.....	88
Çizelge 7. PPy ilk 14 gün için %3.5 NaCl çözeltisine karşı elde edilen Tafel grafiklerinin sonuçları.....	90
Çizelge 8. PPy/TiO ₂ nanokompozit filmi için ilk 14 gün % 3.5 NaCl çözeltisine karşı Tafel tablosu sonuçları	92
Çizelge 9. P(N-MPy) /TiO ₂ nanokompozit filmi için ilk 3 gün % 3.5 NaCl çözeltisine karşı Tafel tablosu sonuçları.....	94
Çizelge 10. P(N-MPy) nanokompozit filmi için ilk 3 gün % 3.5 NaCl çözeltisine karşı Tafel tablosu sonuçları	96
Çizelge 11. Kaplı olmayan Al 1050 ve Al 1050 üzerine kaplanan P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO ₂ nanokompozit filmlerinin 1.gün tafel tablosu sonuçları	101
Çizelge 12. Kaplı olmayan Al 1050 ve Al 1050 üzerine kaplanan PPy ve PPy/TiO ₂ nanokompozit filmlerinin 1.gün tafel tablosu sonuçları	103
Çizelge 13. PPy , PPy /TiO ₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy) /TiO ₂) filmlerinin zamana bağlı çizilen devre parametreleri	106

SİMGELER VE KISALTMALAR

AC	: Empedans devrelerinde direncin eşdeğeri olarak empedans kavramı
ACN, CH ₃ CN	: Asetonitril
AFM	: Atomik güç mikroskopu
Al1050	: Alüminyum 1050 serisi elektrot
ANI	: Anilin
CA	: Kronoamperometri
C _{d1}	: Çift Tabaka Kapasitansı
C _{sp}	: Spesifik kapasitans
D	: Yoğunluk
DMF	: Dimetil formamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
ECP	: Elektronik İletken Polimerler
EDX	: Enerji dağılımlı X ışınları tablosu
EES	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
E _{kor}	: Korozyon potansiyel yoğunluğu
EKP	: Elektrokimyasal polimerisasyon
EQCM	: Elektrokimyasal quartz kristal microbalance
EW	: Eşdeğer ağırlık
FTIR-ATR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
I _{kor}	: Korozyon akım yoğunluğu
ITO	: İndiyum katkılı kalay oksit
Kb	: Bazlık sabiti
KFME	: Karbon fiber mikro elektrot
kPa	: Kilopaskal
MDAN	: 3,4-Metilendioksianilin
MWCNT	: Multiwall carbon nanotube
NMP	: N-metil pirolidin
N-MPy	: N-Metil Piyrol
P(MDAN)	: Poli(3,4-Metilendioksianilin)
PANI	: Polianilin
PEDOT	: Poli (3,4-etilen dioksitiyofen)

PEU	: Poli (eter üretan)
PMet	: Poli (3-metil) tiyofen
PPy	: Polipirol
PS	: Polistiren
PTh	: Politiyofen
PVA	: Polivinil alkol
PVP	: Polivinil fosfat
Q_{dl}	: Diferansiyel Kapasitans
RAIR	: Reflection İnfrared Spektroskopy
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
R_d	: Difüz Tabaka Direnci
R_f	: Film direnci
R_p	: Polarizasyon Direnci
R_{po}	: Por direnci
R_s	: Çözelti Direnci
S	: Siemens
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
TiO ₂	: Titanyum (IV) oksit
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Difraksiyon spektroskopisi
Z	: İmpedans
Z'	: Gerçek İmpedans
β_a	: Anodik tafel eğimi
β_c	: Katodik tafel eğimi
θ	: Faz Açısı

1.GİRİŞ

Metallerin yerine, yüksek iletkenlik ve mekanik özelliklere sahip; korozyona uğramayan, hafif ve ekonomik polimerlerin kullanılması her zaman ilgi çekmiştir. Sentetik metal olarak da adlandırılan, polimerlerin iletken sınıfında bulunan materyallerin kullanım alanlarının geliştirilmesi yaygın olarak araştırılmaktadır.

Polimerler metallerle kıyaslandığında; polimerlerin genellikle metallerden daha hafif ve ucuz olduğu, kolay şekil alabildiği fakat; iletken olmadıkları gözlemlenmiştir. Metallerin ise zor işlenebilen, ağır, pahalı olmalarının aksine iletkenlikleri yüksek maddeler olduğu bilinmektedir.

Polipirollerin farklı kimyasal ve fiziksel görünüşleri için yapılan araştırmalar, onların potansiyel teknolojik uygulamalarını meydana çıkarmıştır. Polipirol, polimer kimyası ve fiziğinde geniş bir aralıkta kullanılan tekniklerden kopolimerizasyon, blend ve kompozit ya da latex formu ve film oluşumunda elektrokimyasal yöntemlerin çok yönlülüğü, doplanmış halde bağlı olarak yüksek seviyedeki çevresel kararlılık, işlenebilirlik ve yüksek mekaniksel bütünlük gibi özellikleriyle, özel uygulamalar için kullanışlı materyallerin geliştirilmesi için oldukça uygun bir polimerdir.

Korozyon en genel anlamda malzemelerin çevre etkisiyle bozularak kullanılamaz hale gelmesidir. Ancak bu terim daha çok metal veya alaşımlarının buldukları ortam ile kimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerinin kaybetmesi olayı için kullanılır. Korozyon yaşamımızı bir çok açıdan oldukça etkilemektedir. Metalden yapılmış her şey korozyondan etkilenir ve bunun sonucunda da önemli ölçüde ekonomik kayıplara neden olur.

Metali korozyondan korumanın veya korozyonu yavaşlatmanın en genel yolu, metal üzerinde bir film oluşturma veya metali kaplamaktır. Metal üzerinde, metali korozif çevreden koruyan mükemmel bir film oluşturulduğu takdirde, metal yüzeyine ne oksijen ne de su giremeyeceğinden metal korozyondan korunmuş olur. Ancak maalesef, birçok kaplayıcı (boya, kaplama... gibi) mükemmel bir kaplama sağlamaz. İğne ucu kadar bir boşluk olsa dahi oradan oksijen difüzyonu ya da su girmesi ile korozyon başlar.

Yumuşak çelik üzerinde elektrokimyasal sentez yoluyla PPy filmi oluşturmuşlardır ve yumuşak çeliğin korozyon davranışlarını incelemiştirler. PPy filmi sulu oksalik asit çözeltisinden sabit yoğunlukta ($1A/cm^2$) akım uygulanarak elde edilmiş bu yolla elde edilen filmlerin yüzeyde tutunması oldukça kuvvetli ve polimer tabakasının düzgün olduğu belirtilmiştir. Yüzeyi PPy ile kaplı yumuşak çeliğin asidik sülfat çözeltilerinde korozyon

davranışları Elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile incelenmiş ve polipirolün çeliği koruduğu ve korozyon hızını 20 kat düşürdüğü saptanmıştır (B.N. Grgur ve ark. 1998).

İletken polimerler korozyona karşı koruyucu kaplama malzemesi olarak yıllardır kullanılmaktadır. Ancak kaplamalar sırasında temel sorun, gözenekli yapıda su tutulmasına bağlı olarak dayanıklılığın azalmasıdır. Bu çalışmada korozyona karşı dayanıklılığı artırmak için Al1050 elektrodu üzerine PPy ve N-MPy ile bu iletken polimerlerin TiO₂ kompozit malzemesiyle kopolimerleştirilerek geçirgenliği daha düşük bir kaplama yapılması amaçlanmıştır. Kaplamaların karakterizasyonları Uv-Vis analizleri , FTIR spektrumları ve EDX analizleriyle yapılmıştır. Kaplama sonrası korozyon davranışları % 3.5 luk NaCl çözeltisinde bekletilerek empedans ölçümleri ve korozyon testleri uygulanmıştır.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

2.1.İletken Polimerler

Küçük molekül birimlerin düzenli bir şekilde yan yana tekrarlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere polimer, polimerleri oluşturan küçük birimlere ise monomer denir. Optimal koşullar altında birçok küçük molekülün bir araya gelip birleşerek yüksek molekül ağırlıklı bileşikleri oluşturması işlemine de polimerizasyon denir.

Polimerler hafif, kolay işlenebilir, kimyasal açıdan inert ve elektriksel yalıtkanlığı yüksek olan maddelerdir. Elektriksel yalıtkanlığının yüksek olması ve kolay işlenebilir olması nedeniyle polimerler kabloların kılıflanmasında önemli bir yere sahip olmuştur (Saçak 2004).

Yapılan araştırmalar iletkenliğin n orbitallerindeki elektronlar sayesinde sağlandığını göstermiştir. 1960 yılının başlarında da Nata ve Luttinger tarafından ayrı ayrı sentezlenen siyah toz halindeki poliasetilenin iletkenliğinin olmadığı ve şekil verilmekte zorlanıldığı için kullanışlı olmadığı açıklanmıştır. 1978'de yükseltgenme işlemi ile iletkenlik özellik gösteren poliasetilen, Shirakawa ve Ikeda tarafından sentezlenmiştir. 1979'da polipirolün, 1982'de politiyofenin iletkenliği araştırılmıştır. 1982 yılında H. Letheby tarafından anilinin sülfürik asitle oksidasyonu sonucunda da iletken olan polianilin sentezlenmiştir.

Poliasetilen ilk sentezlendiğinde iletkenliği çok düşük olmasına karşın, pozitif katkılama sonucu polimer zincirindeki konjuge çift bağların üzerinde hata merkezleri oluşturularak iletkenlik artırılmıştır. H. Shirakawa tarafından Zeigler - Natta katalizörü kullanılarak metalik görünte de ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmleri hazırlanmıştır.

Bu poliasetilen filmleri iyot, flor veya klor buharlarına tutularak katkılandığında, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/cm düzeyine çıktığı gözlemlenmiştir (Shirakawa ve ark. 1977). Bu değer gümüş, bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. H. Shirakawa, A.J. Heeger ve A.J. Mac Diarmid iletken polimerlerle ilgili bu önemli çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır.

Poliasetilen filmleri ile yapılan bir çalışmada en yüksek iletkenlik değerinin iyot ile katkılama sonucu sağlandığı görülmüştür. Ancak bu filmler iyot ile katılanmış halde çok yüksek iletkenlik gösterse de oksijen ve neme karşı dayanıklı değildir ve çabucak bozunmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmalar oksitlenmeye karşı kararlı olan halkalı yapıya

sahip polianilin, polipirol, politiyofen gibi iletken polimerler üzerinde yoğunlaşmıştır (Uzun 2006). İletken polimerler; polimere metal parçacıklarının katılmasıyla elde edilebildiği gibi polimerin karbon parçacıklarıyla doldurulmasıyla da elde edilmektedir. Metal parçacıklarının polimere katılmasıyla iletkenlik metal faz üzerinden sağlanmış olur. Polimerin içinde uygun bir tuz çözülüp iyonik iletkenlikten yararlanarak da iletken polimer hazırlanabilmektedir. Bu yöntemlerde iletkenlik sağlanırken polimerin kendisi iletkenliğe katılmaz, polimer sadece iletkenliği sağlayan parçacıklar için bağlayıcı faz olarak rol alır (Yılmaz 2008).

Yapılarındaki değişiklik nedeniyle iletken polimerler genellikle "sentetik metal" ya da "organik metal" olarak adlandırılmıştır. Doymamış yapılarda (ikili ve üçlü bağlı bileşiklerde) metalik iletkenliğin asıl nedeni; n bağlarındaki elektronlardır. Bu elektronlar sayesinde de iletkenlik sağlanmaktadır. Doymuş yapılarda ise g elektronlarının uyarılıp zincir boyunca taşınması yüksek enerji gerektirdiği için (yaklaşık 7-10 eV kadar) bu bileşikler yalıtkan özellik gösterirler (Aydın 2002).

Metallerin yerine, yüksek iletkenlik ve mekanik özelliklere sahip; korozyona uğramayan, hafif ve ekonomik polimerlerin kullanılması her zaman ilgi çekmiştir. Sentetik metal olarak da adlandırılan, polimerlerin iletken sınıfında bulunan materyallerin kullanım alanlarının geliştirilmesi yaygın olarak araştırılmaktadır. Polimerlerin iletkenlik gösterebilmeleri için, zincir boyunca elektronların taşınmasını sağlayacak aktif merkezlerin bulunması şarttır. Bu koşul konjuge (ardışık) çift bağlara sahip polimerlerde sağlanır. Elektronların taşınması, redoks polimerleri üzerinde yer alan birbirine komşu redoks bölgeleri arasında elektron alışverişi şeklinde gerçekleşir. Polimer zincirinin düzlemine dik olarak bulunan p orbitallerinin örtüşmesi ile oluşan n bağları elektronca zenginliği sağlarlar. Bu elektronlar delokalizedirler yani bağlardan herhangi birisine değil tüm zincire aittirler. Bu serbest elektronlar polimerin iletkenliğini sağlarlar. Ancak tek başına konjuge n-bağ sisteminin bulunması yeterli olmamaktadır. Dopingleme işlemi ile iletkenliğin artırılması gerekmektedir. Dopingleme işleminin tersinir olması, polimerin yükseltilmiş ve indirgenmiş halleri arasında geçişi mümkün kılmaktadır. Bu özellik, iletken grubunda yer alan polimerlerin uygulama alanlarında çeşitlilik sağlamaktadır. Bu tersinir dönüşümün en önemli sonucu ise iletkenlik değerinin geniş bir aralıkta (iletkenlik ve yalıtkanlık için sınır değerler) arasında istenilen düzeye uygulanabilmesidir.

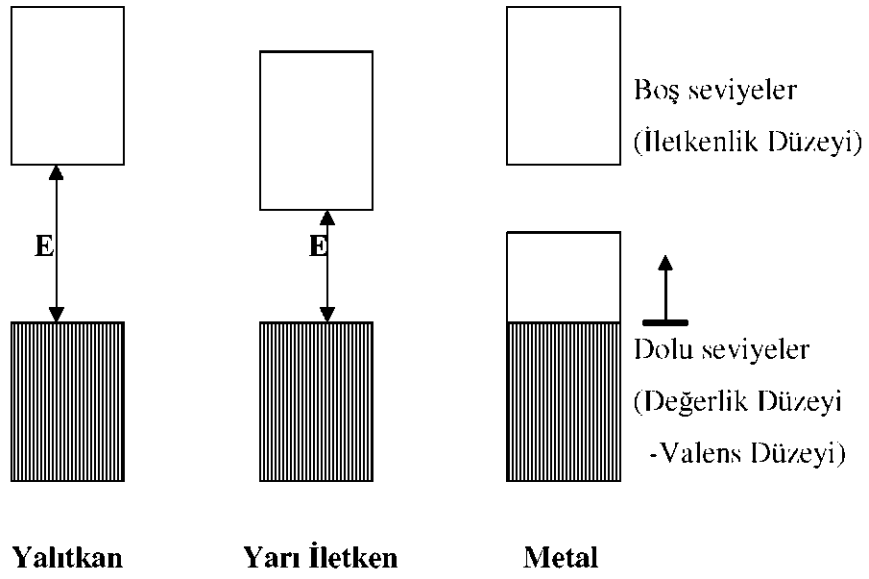
Çoğunlukla, p-tipi yarı iletken olarak da düşünülen bu tür polimerler, yükseltgenerek, polaronlar ve bipolaronlar meydana getirilir. Bu sırada ana zincir üzerinde "hol" yoğunluğunun artması sağlanır. Artı yüklü boşluğa atlayan bir elektronun yerinde oluşan

boşluğa başka bir elektron atlayacaktır ve bu şekilde elektron-hol çiftinin yer değiştirmesi sayesinde elektrik akımı iletilir. Polimerin yükseltgenmesi sırasında, gözenekli yapıya sahip polimer matris içerisinde, elektrostatik olarak tutunan anyonlar, genellikle dopant işlevi görürler. Bu nedenle anyonun (dopantın) türü iletkenliğe doğrudan etki eder. Dopingleme işlemi ile yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Polimere elektron verilirse bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşerek, band eşik enerjisini düşürebilirler. Yarı iletkenlerle aynı bant yapısına sahip iletken polimer grubunda, valans bant ile iletim bandı arasındaki enerji aralığı genellikle 1-2 eV civarındadır (Chandrasekhar 1999).

Bu özellikleri sebebiyle sayısız uygulama alanında kendine yer bulan iletken polimer grubu elektronikte yoğun olarak çalışılan bir materyal durumuna gelmiştir. Daha hafif daha küçük devre elemanları üretimi, elektromanyetik radyasyon önleyici (EMI shielding) kaplamalar, fotoelektrokimyasal sistemler gibi alanlarda yoğun olarak araştırılan bir konu haline gelmiştir. Elektrokimyasal yöntemle yüksek saflıkta polimerler sentezlendikçe, yarı iletken polimerler elektronik devrelerin yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Yakın bir zamanda elektronik devrelerin temel parçaları olan transistörler ve fotodiyotlar iletken polimerlerden yapılabilecektir. Elektriksel alanda, bant yapısının değiştirilebiliyor olması, görünür bölgede absorpsiyon davranışlarını da değiştirdiğinden, elektrokromik cihazların yapımında kullanılmalarını da mümkün olmuştur.

2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

İletkenlik, elektronların serbestçe hareket etme özelliği olarak açıklanır. Ancak elektronlar belli enerji seviyelerinde hareket ederler ve bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Her enerji düzeyinin ise kendine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Yalıtkanlarda bu enerji düzeyleri tam boş veya tam dolu olduğundan iletkenlik sağlanamazken, metallerde bu seviyeler tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik söz konusudur.



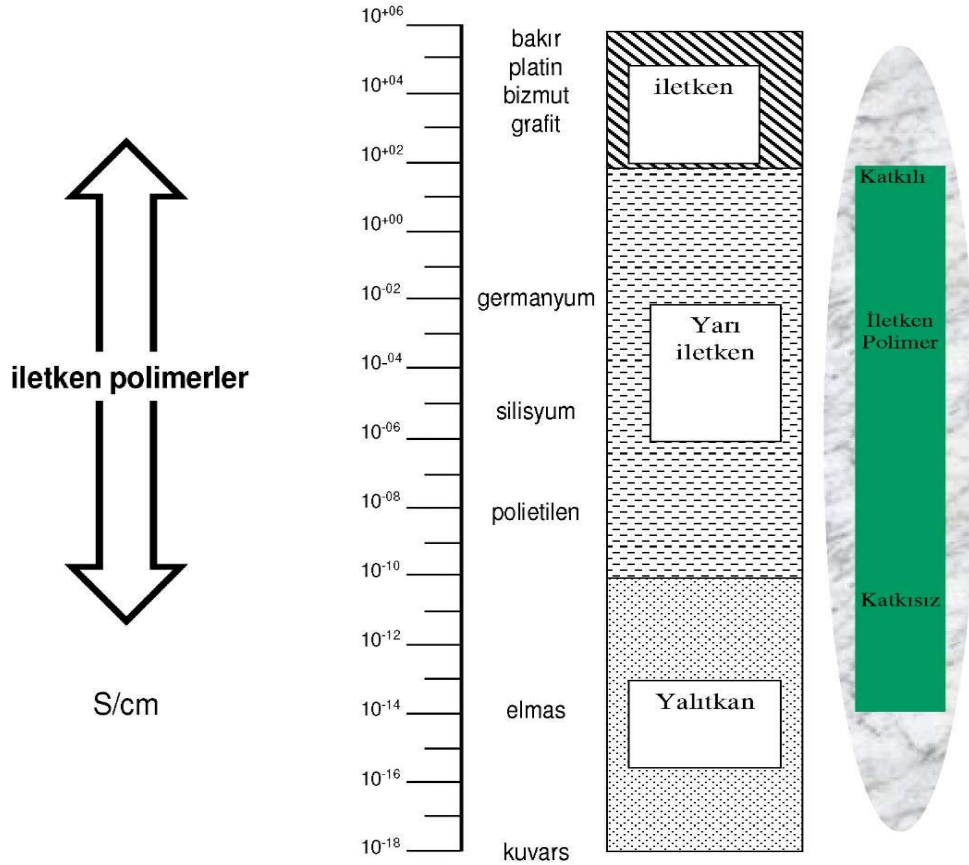
Şekil 2.1 İletkenliğin Band Modeline göre açıklanması

Bir veya daha çok elektron tarafından işgal edilen en yüksek enerji düzeyine valens (değerlik) düzeyi, komşu daha yüksek boş düzey de iletkenlik düzeyi olarak adlandırılır. Bu iki enerji düzeyi arasındaki geçişi sağlamak için gerekli enerjiye band eşik enerjisi adı verilmektedir. Eğer bir madde de enerji bandlarının biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise elektronlar iletkenlik bandına geçebilmek için yeterli enerjiye sahip değilse madde yalıtkindir. Yarı iletkenlerde ise band eşik enerjisi yalıtkinden daha küçük olduğundan, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik düzeyine geçebilirler ve band içerisinde hareket ederek iletkenliği sağlarlar. Metallerde ise değerlik düzeyi ile bunun üstündeki boş enerji düzeyi üst üste gelip elektronlar kolayca hareket edebileceğinden iletkenlik elde edilmiş olur.

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir. Fotokimyasal yöntemle elde edilen polimerlere fotoiletken polimerler denir ve bu polimerlerde iletkenlik fotokimyasal yöntemle gerçekleşmektedir. Konjuge polimerler normal hallerinde yalıtkindirler ve yükseltgen veya indirgen madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle yarışacak düzeyde iletken polimerler elde edilir (Randriamahazaka ve ark. 2005). Böyle özelliklere sahip konjuge polimerlerin

kompozitlerinin de ilgi çekmesinin nedeni her bir bileşenin tek başına elde etmesi zor olan bu özellikleri kombine edebilme yeteneğidir (Gemeay ve ark. 2005).

Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik 1.0×10^{-7} S/cm ile 1.0×10^2 S/cm aralığında değişir. Şekil 2.2 'deki iletkenlik cetvelinde çeşitli maddelerle birlikte iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir.



Şekil 2.2. İletkenlik cetveli (Roth ve Graupner 1993).

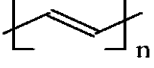
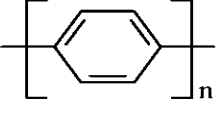
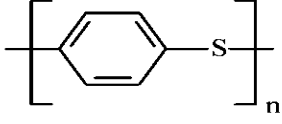
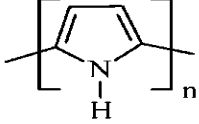
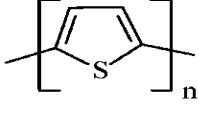
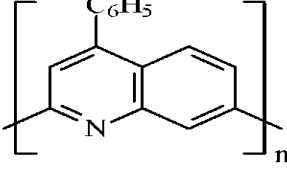
2.3.İletken Polimerlerde Doping İşlemi

Polimerler yalıtkan materyaller olduklarından dolayı elektriksel yalıtkanlığın sağlanmak istendiği elektrik kablolarının kaplanması gibi alanlarda kullanılırlar. Kolay işlenebilmeleri, esnek ve estetik olmaları, hafiflik ve kimyasal açıdan inert olmaları nedeniyle de diğer materyallere göre avantajları vardır. Elektriksel iletkenliğin istendiği uygulamalarda ise metaller tercih edilir. Fakat metaller ağır, pahalı ve korozyona çabuk uğrayabilen

materyallerdir. Bu yüzden bu iki materyalin özelliklerini birleştirip tek bir materyalde toplamak ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur.

Polimerleri iletken hale getirmek için, polimere metal tozu eklenerek ya da polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iletkenlik sağlamak mümkündür. Ancak her iki yöntemde de polimer kendi yalıtkanlığını korur iletkenliği ise diğer bileşen sağlar. Bir polimerin kendisinin iletkenliği doğrudan elektronlar üzerinden iletebileceği ilk kez, poliasetilenin klor, brom ve iyot buharlarıyla doplanarak iletkenliğinin artırıldığı gösterilmesiyle anlaşılmıştır.

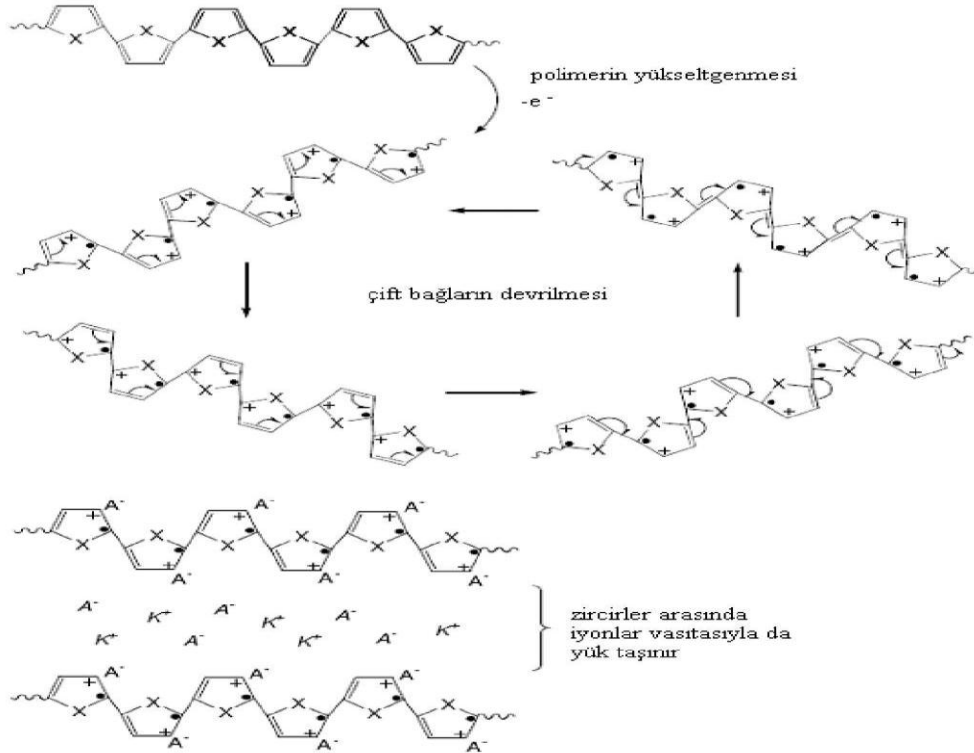
Sentezlenen polimer, doping yardımıyla daha büyük bir iletkenliğe erişir. Bu iletkenlik, metallerin gösterdiği iletkenliğe yakındır. Yarı-iletken fiziğinde "doping" terimi, küçük miktardaki dopant türlerinin taşıyıcı madde içerisinde bir yer işgal ettiğinde (yani doping halinde), dopant türleri içermediği hale göre daha fazla iletken olduğu işlevini ifade eder. Konjuge polimerlerdeki (polipirol gibi) doping işlemi ise aslında polimerin kısmen yükseltgenmesiyle (nadiren indirgenmesiyle) meydana gelen bir yük değişimi reaksiyonudur. Yani, polimerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya bir yükseltgen reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif yüklü hale gelir ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına elektron verilebilir. Bu işlemler sırasıyla yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-tipi doping, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-tipi doping olarak isimlendirilir. Polimerik bir maddeye verici (donör) veya alıcı (akseptör) bir maddenin ilave edilmesi de doping yapmanın başka bir tanımıdır.

Polimer	Yapısı	Doping Yöntemi	İletkenliği (S cm ⁻¹)
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF ₅ , I ₂ , Li, K)	500-1,5x10 ⁵
Poli (p-fenilen)		Kimyasal (AsF ₅ , Li, K)	500
Poli (p-fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF ₅)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil- kinolin)		Elektrokimyasal Kimyasal (Sodyum naftalür)	50

Şekil 2.3. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri (Cowie 1991)

Doping olayını anlamak için polipirol örneği göz önüne alındığında; X⁻ ile gösterilen anyonların (örneğin ClO₄⁻) polipirolün içine doğru olan hareketi elektro-nötralite prensibi ile gösterilebilir. Buna göre, polimerin yükseltgenmesi neticesinde meydana gelen pozitif yüklere eşlenik olarak, negatif yüklü anyon polimer zincirine doğru hareket eder. Polimerin tek başına yüklü kalması mümkün olmadığından meydana gelen bu hareket, difüzyon şeklinde gerçekleşir. Meydana gelen olay "doping" olayıdır. Bunun tersi olayda, polimer pozitif yük kaybettiğinde, negatif yüklü iyonlar da polimer zincirinin yapısından uzaklaşmaktadır. Anyonun yapıdan ayrılması olayı "undoping" olarak adlandırılmaktadır.

Doping olayı neticesinde polimerin iletkenliği artar. Y¼k taşıma mekanizması teorilerine g¼re bunun nedeni, bir çizgi boyunca delokalize haldeki y¼klerdir (şekil 2.4). Y¼kseltgenmiř haldeki polimer pozitif y¼k kazanmıştır ve bu durumda monomer birimleri arasındaki y¼k taşınımı (elektron hareketi) ok daha kolay olmaktadır. Doping sonrası kendine yer edinmiş negatif y¼kl¼ iyonlar, zincirler arası y¼k taşınmasına da destek sağlamaktadır (iyonik iletkenlik).

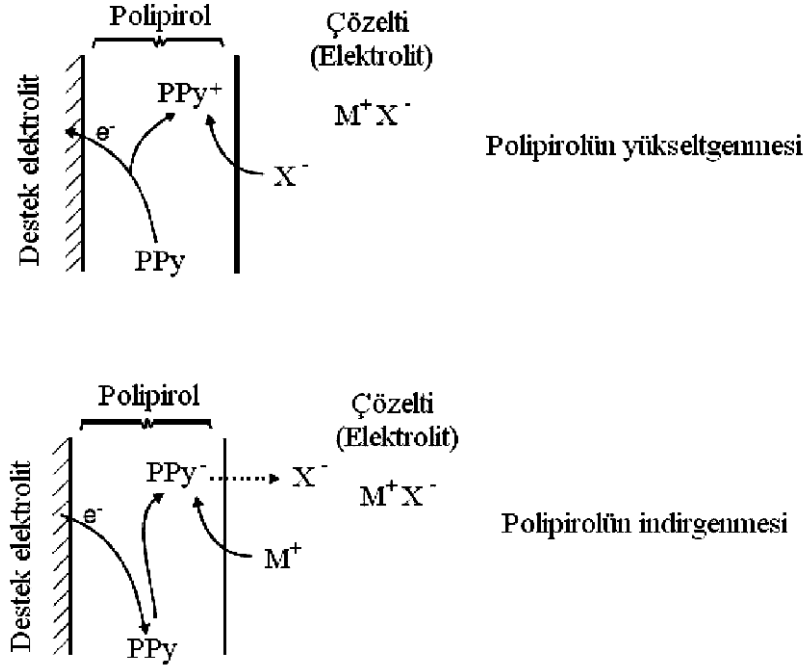


şekil 2.4. Halka eksenini boyunca delokalize haldeki y¼klerin hareketiyle ve zincirler arasındaki iyonik etkileşimle, polimer filminde y¼k taşınması

Polimerlere aşağıdaki tekniklerle doping işlemi uygulanabilir:

- ❖ Gaz fazında doping
- ❖ çözelti ortamında doping,
- ❖ Elektrokimyasal doping,
- ❖ Radyasyon kaynaklı doping,
- ❖ İyon değişimi dopingi.

Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında doping işleminde, polimerler vakum altında dopantın buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında doping işlemi ise; doping maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile mümkün olabilir. Elektrokimyasal doping ise Şekil 2.5 'de şematik olarak gösterilmiştir.



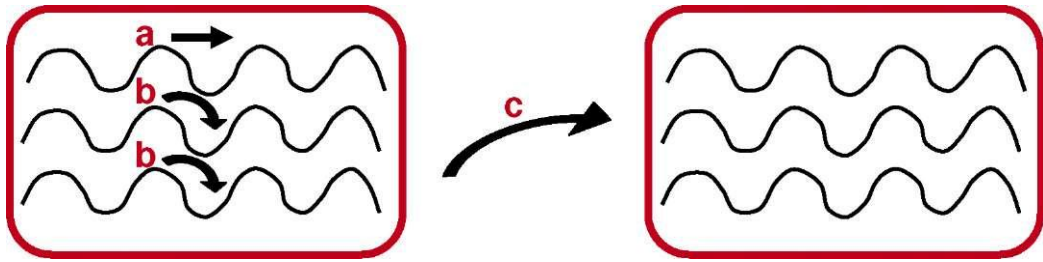
Şekil 2.5. Bir polipirol filminin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve yükseltgenmesine ait şematik gösterimi

Polimerin iskelet yapısına doping yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda küçük ama önemli bir değişme sağlar. Bu değişme ile üç yük boşlukları (odacıkları)'ndan birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak isimlendirilir.

2.4. Atlama (Hopping) Olayı

İletken polimerlerde polimer zincirindeki elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktör daha vardır. Buna atlama "hopping" olayı denilmektedir. Polimer zincirindeki elektronik yükün hareketi üç şekilde meydana gelmektedir :

1. Kristal bir yapıda zincir üzerinde
2. Kristal bir yapıda zincirden zincire
3. Amorf bir bölgede zincirden zincire



Şekil 2.6. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması

2.5. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler aşağıdaki yöntemlerle sentezlenebilirler:

- 1) Kimyasal polimerleşme yöntemi
- 2) Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi
- 3) Elektrokimyasal ve kimyasal yöntem birlikte kullanılarak iletken polimer sentezi
- 4) Polimer-metal kompleksleri (Koordinasyon polimerleri)'nin hazırlanması
- 5) Fotokimyasal polimerleşme yöntemi
- 6) Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi yöntemi
- 7) Piroliz yoluyla polimerleşme yöntemi
- 8) Diğer polimerleşme yöntemleri

2.5.1. Kimyasal Yöntemle İletken Polimer Sentezi

Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde monomer uygun bir çözücüde çözülüp, bir yükseltgen, indirgen madde veya katalizör kullanılarak polimerleştirilir. Yükseltgen veya indirgen madde genellikle bir asit, baz veya tuzdur. Bu yöntemde; istenilen miktarda ve ucuz bir maliyetle ürün elde edilebilmesinin yanında yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi eksik yönleri de vardır. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken noktalar ise polimerleşme sırasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesi, uygun doping maddesi veya katalizör kullanılmasıdır.

Bu yöntemle yapılan bir çalışmada 1.5 naftelen disülfonik asit dopant anyon olarak kullanıldığı ortamda, amonyum persülfat oksidantı ile polipirol sentezlenmiştir. İletkenlik değeri de yaklaşık 1 S cm^{-1} düzeyinde belirlenmiştir (Liu ve Wan 2001).

2.5.2. Elektrokimyasal Yöntemle İletken Polimer Sentezi

Elektrokimyasal polimerleşme aslında daha önce denenmiş fakat üzerinde fazla durulmamış bir yöntemdir. Bu yöntemde; monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon veya radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik veya radikalik bir polimerleşme sağlanmış olur. Polimerleşme çözeltide olabileceği gibi elektrot üzerinde de olabilir. Elektrot üzerinde polimerleşme olduğunda elde edilen polimer iletken değilse polimerleşme devam etmez ama iletken ise polimerleşme devam eder.

Elektrokimyasal polimerleşme sistemi elektroliz hücresi, elektrotlar, elektrolit, monomer ve çözücüden oluşur. Sistemde çalışma elektrodu, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç tür elektrot vardır. Elektrot akımı verilmeye başlandığında elektrotta tepkime başlar. Tepkime hızını ve elde edilen polimerin mol kütlelerini etkilediği için, burada difüzyon çok önemlidir. Elektrokimyasal polimerleşmede karıştırma, polimer zincirlerinin yeteri kadar büyümeden elektrottan uzaklaşmasına, hatta polimerleşmenin tamamen durmasına sebep olabilir. Bu yöntemde öncelikle hücre içine konulan monomer çözeltisinin uygun bir voltamogramı alınır ve daha sonra sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilir.

Elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmenin diğer yöntemlere göre bazı üstünlükleri vardır. Bunları şöyle sıralayabiliriz: Elektrokimyasal yöntemle tek basamakta polimer elde edilebildiği gibi yüzeyde toplanan polimer destek materyaline ihtiyaç olmaksızın film halinde yüzeyden elde edilebilmektedir. Ayrıca farklı elektrolitlerde hazırlanan filmler

farklı özelliklere sahip olmaktadır. Örneğin farklı jel elektrolitler kullanılarak elektrokimyasal redoks süperkapasitörler üretilmiş ve bu kapasitörlerin kulombik etkinliklerinin yaklaşık %100 olduğu ve bu değerın sıvı elektrolit kullanılan kapasitörlere kıyasla çok iyi olduğu belirlenmiştir (Tripathi ve ark. 2006).

Elektrokimyasal polimerleşmede sabit potansiyel ve akım uygulaması, polimerleşmenin başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilmesi mümkündür. Bu sebeple kimyasal yöntemle kıyasla daha saf ürünler elde etmek mümkündür (Syed ve Dinesan 1991). Bu tür polimerleşmede dikkat edilmesi gereken olaylar şunlardır:

- ✚ Elektrot, monomerin indirgenme veya yükseltgenme potansiyeline kadar, yani çalışma potansiyeli aralığında reaksiyon vermemeli ve bozunmamalıdır.
- ✚ Eğer ortam organikse, iletkenliği sağlamak için kullanılan destek elektrolit monomerin indirgenme veya yükseltgenme potansiyel aralığında reaksiyon vermemelidir.
- ✚ Kullanılan elektrolit (çözücü) yine bu aralıkta reaksiyon vermemeli ve bozulmamalıdır.

Elektrokimyasal polimerleşmede çalışma elektrodu olarak; karbon, altın ve platin elektrotlar kullanılır. Referans elektrotlar olarak ise; sulu ortam için doymuş kalomel elektrot (SCE), susuz ortam için de Ag/AgCl elektrot kullanılmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme için genellikle aprotik ve polimere uygun çözücüler kullanılır. Bunun yanında iletkenliği artırmak için destek elektrolit eklenir ve polimerleşme bu sayede sağlanır. Örneğin; asetonitril çözücüsüne uygun tuzlar tetraetilamonyum tetrafloroborat ($\text{Et}_4\text{NF}_4\text{B}$), tetrabutilamonyum tetrafloroborat ($\text{Bt}_4\text{NF}_4\text{B}$), sodyum tetrafloroborat (NaBF_4), sodyum perklorat (NaClO_4), lityum perklorat (LiClO_4), tetrabutil iyodür (Bt_4I)'dür. Yapılan bir çalışmada; polipirol ve PPy-TiO₂ kompoziti, 1M LiClO₄ tuz çözeltisi sulu ortamda hazırlanarak elektropolimerleştirilmiş ve iletkenliği 16.0 S cm⁻¹ elde edilmiştir (He ve Shi 2006).

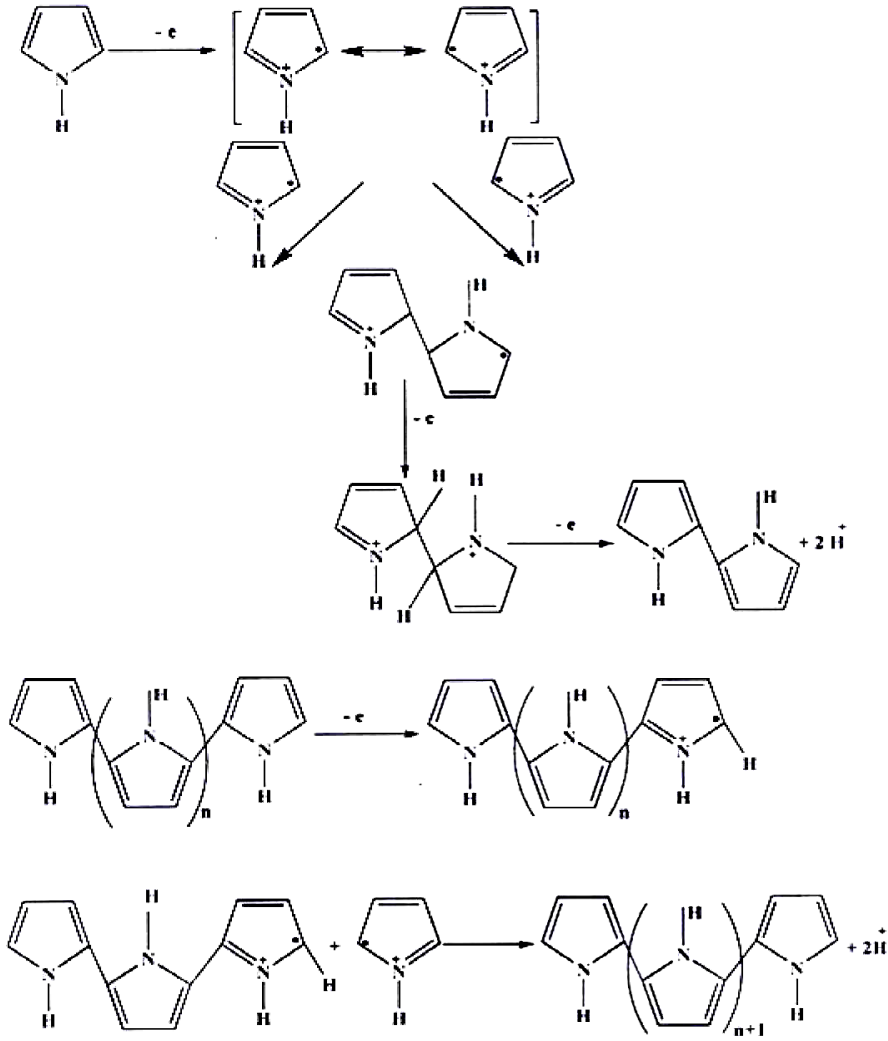
2.5.3. Elektrokimyasal ve Kimyasal Yöntem Birlikte Kullanılarak İletken Polimer Sentezi

Bu yöntemin aslında elektrokimyasal yöntemden pek farkı yoktur. Ancak kullanılan monomer önce bir kimyasal işleme tabii tutularak dimer, trimer haline veya iki monomerin birbirine bağlanmasından oluşan yeni bir monomere dönüştürülür. Sonra elektrokimyasal

işlem uygulanır. Monomere ön kimyasal işlem eğer monomer yüksek oksitlenme potansiyeline sahipse ya da ardışık kopolimer elde etmek için yapılır. Örneğin yapılan bir çalışmada önce kimyasal bir yöntem ile hazırlanan oligopirol ve tiyofen-pirol-tiyofen oligomerlerinin, elektropolimerizasyon prosesinin anahtar basamakları olan elektrokimyasal özelliklerini hızlı elektrokimya, flaş fotolizi ve puls radyolizi teknikleri ile incelemişlerdir. Bu çalışmaların sonucu olarak, polimer formasyonundaki reaksiyonlar, x-dimerizasyonu, karbon-karbon polimer formasyonu ve çiftlenme pozisyonlarının doğası üzerine tartışılmıştır (Audebert ve ark. 1999).

2.6.Polipirolün Kimyasal Sentezi

Son yıllarda, iletken polimerler kimyacılar ve fizikçiler tarafından en sık çalışılan materyaller olmuşlardır. PPy, katı faz cihazları ve elektronikler gibi çok sayıda alanda kullanılabilmesine olanak sağlayan fiziksel ve elektriksel özellikler, nedeniyle en çok çalışılan polimerlerden biridir (Wise ve ark. 1998). PPy ile ilgili son yirmi yıldır özellikle, işlenebilirliği ve kararlılığı gibi fiziksel özelliklerini ilerletmek amacıyla çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 2.7. Piyrol monomerinin polimerizasyon mekanizması

Piyrol siyahları genellikle hidrojen peroksit içeren asetik asit, demir klorür, nitrik asit, kinonlar ya da ozon ortamında hazırlanırlar. Asitle ya da peroksit başlatıcılarla kimyasal olarak hazırlanan materyallerin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ ile $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ civarlarındadır (Gardini 1973, Salmon ve ark. 1982, Nalwa ve ark. 1985). Bu başlatıcılarla hazırlanmış polipiyroler bromür ve iyodür gibi halojenik elektron vericilerle doplanarak, iletkenlikleri 10^{-5} Scm^{-1} 'e kadar kararlılığını koruyabilmektedir (Salmon ve ark. 1982). Düşük iletkenliğe sahip polipiyroler polimer halkası içinde yüksek yüzdeye sahip piyrol halkaları içerisine hem oksijenin hem de hidrojenin dağılmasıyla asit ya da peroksit başlatıcılarla elde edilmektedir. Kimyasal yöntemle, oksidasyonla polimer üretirken piyrolün aromatik

özelliklerinin geliştirilmesini duraklatır. Polipirolün burada üstünlüğü düşük oksidasyon potansiyeline sahip olmasıdır (Chen ve ark. 2005, Zhou ve ark. 2005). Piyol en kolay yükseltgenen monomerlerden biridir ve yükseltgenme için çok çeşitli yükseltgenler kullanılabilir. Ayrıca polipirollar iletken basamakta direkt olarak elde edilebilirler çünkü oksidant tuzlar dopant olarak etki eder ve aynı anda polimer oksidasyonu meydana gelir.

2.7. Polipirol Kompozit, Blend ve Nanokompozitlerinin Sentezi

2.7.1. Polipirol Kompozit ve Blendlerinin Sentezi

Polimer blendler ya da kompozitlerle, fiziksel özelliklerin ilginç kombinasyonlarına sahip yeni materyaller üretilebilir. Üç iletken polimer olan polianilin (PANI), politiyofen (PTH) ve polipirol (PPy) arasında bir karşılaştırma yapıldığında PANI temelli absorbantlar tekstil ürünleri üzerine biriktirilirken ve polialkil tiyofen çok iyi çözünürlük ve erime özelliklerine sahipken, polipirol yalıtkan polimerlerle çok kolay blend oluşturabilmektedir. PPy, yüksek iletkenlik ve iyi çevresel kararlılığı yanında zayıf mekaniksel özelliklere sahip bir polimerdir. Bu özellikleri PPy'yi bir kompozit yapısında kullanarak mesela, iyi mekaniksel özellikleri olan poli-N vinil karbazol (Biswas ve Roy 1993, Sacak ve ark. 1998) polistiren (PS) (Rubenstein ve Park 1991), polivinilimidazol (PVI) (Küçükyavuz ve ark. 1999), polivinil fosfat (PVP) (Davey ve ark. 1999), polivinil alkol (PVA) (Makhlouki ve ark. 1992, Campomanes ve ark. 1999, Chen ve ark. 1999), polivinil metil keton (PVMK) (Wang ve Fernandez 1992) ve bunun gibi yalıtkan polimerlerle kompozit hazırlanarak kullanım alanı genişletilebilir. İletken kompozit filmler, yüzeyi düzgün yalıtkan polimer film kaplı elektrot üzerinde pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu (Marchant ve ark. 1998) ya da demir ya da bakır klorür oksidantlarını içeren polimerin pirol buharına maruz bırakılmasıyla hazırlanmıştır (Chakraborty ve ark. 1998, Bleha ve ark. 1999). Her durumda iletken kompozit filmlerin mekaniksel özellikleri kırılğan bir yapıya sahip PPy'den çok daha iyidir. Bir başka çalışmada PPy-hekzaflorofosfatın (PPy-PF₆) elektrokimyasal polimerizasyonu üzerine sıcaklığın etkisi çalışılmıştır (Yoon ve ark. 1999).

Klasik iletken polimerler genellikle çözünmez ve eritilemez özelliktedir. Yukarıda bahsedilen yöntemlerin yanı sıra, ticari polimerlerle elde edilen blok ve grafit kopolimerlerin çözünürlüğü arttığı için ticari ve iletken polimerleri içeren blok ve grafit kopolimerlerin sentezlerini geliştirmek konusunda da çalışmalar bulunmaktadır (Nazal ve Street 1985, Hallensleben ve Stanke 1995, Stanke ve ark.1993, Stanke ve ark. 1995, Kalaycioglu ve ark. 1998).

a, æ - diamin polidimetilsiloksan (DA-PDMS) ve polipirol blok kopolimeri Serik tuzu/DA-PDMS redoks sistemi kullanılarak pirolün polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Kopolimerlerin özellikleri DA-PDMS/Pirol/Ce₄(NH₄)₂(NO₃)₆ oranları değiştirilerek optimize edilebilmektedir. Düşük iletkenliğe sahip kopolimerler DMF ve aseton gibi çözücülerde çözünebilmektedir. Fakat yüksek iletkenliğe sahip kopolimerler çözünebilir özellikte değildir. Genellikle yüksek iletkenliğe sahip (4000 S/cm) bir blok kopolimer özel polimerizasyon şartlarında sentezlenebilir. Kopolimerin kimyasal yapısı ve yüzey morfolojisi yüksek iletkenlik elde etmede oldukça önemlidir (Kızılcın ve ark. 2006).

İnce yapraklar halindeki polipirol graft kopolimer/kil nanokompozitleri hazırlanmış suda çözünebilir poli(stiren sülfonik asit-copirol) metil stiren (P(SSA-co-PMS)) kil nanokompoziti üzerinde pirolün yerinde polimerleştirilmesiyle ya da (PSSA-g-PPy)/kil blendleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. PSSA-g-PPy/kil nanokompozitindeki kil oranı arttıkça, kompozitin iletkenliğinin azaldığı gözlemlenmiştir. Termal dedoplama sıcaklığının da, PSSA-g-PPy/kil nanokompoziti içerisindeki kil bileşimi arttıkça daha yüksek sıcaklığa kaydığı belirlenmiştir (Bae ve ark. 2005).

Yapılan bir çalışmada, multi-walled karbon nanotüpleri (MWCNTs) ve polipirol (PPy) kompozitleri, buhar fazı polimerizasyonu ile sentezlenmiş ve FTIR ve Raman spektroskopileri, termal gravimetrik analiz, X-ray kırınım çalışmaları ve taramalı elektron mikroskopisi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Kompozitin NH₃ buharına karşı gaz hassasiyeti oda sıcaklığında incelenmiştir. Kompozitin NH₃'e karşı hem MWCNTs ve PPy'den daha hassas davrandığı bulunmuştur. Ayrıca, NH₃ buharı 12500 ppm'e kadar yüksek derişimde iken bile kompozitin cevabının tersinir olduğu bulunmuştur. Kompozitin morfolojisi ve elektrotla bağlantısı ile ilişkili olan, kompozitin hazırlanmasında kullanılan yükseltgenme materyali ve dopantların gaz hassasiyeti karakteristikleri üzerine çok fazla etkisi olduğu belirlenmiştir (Chen ve ark. 2006).

Glukoz tayininde kullanılmak üzere yine PPy ile PVS (polivinilsülfanat)'ın kompoziti hazırlanmış ve glukoz oksidaz enzimi (GOD), polipirol-polivinilsülfanat (PPy-PVS) kompozit film üzerine glutaraldehit ile çapraz bağlama yöntemi ile immobilize edilmiştir. Kompozit film indiyum-kalay-oksit (ITO) kaplı cam tabakası üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen kompozit filmler galvanostatik elektrokimyasal yöntem, elektriksel iletkenlik, UV-vis spektroskopisi, FTIR ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. Çapraz bağlı enzim ve polimer filmin gözenekli morfolojisi yüksek enzim yüklemesi ve kullanım süresinin yükselmesi, enzim elektrodun kararlılığı ve cevap

süresinin hızlanmasını sağlamıştır. Glukozun farklı derişimlerinin fonksiyonu olarak amperometrik cevap ölçülmüştür. Glukozun 1-50 mM derişim aralığında, artan derişimle akımın arttığı gözlenmiştir (Gade ve ark. 2006).

Kim ve arkadaşları, nano kalınlıkta polipirol tabakalarını (~5 nm) yerinde kimyasal polimerizasyon yoluyla buharda büyümüş karbon fiberler (VGCF) üzerine sentezlemişlerdir. Pirolün farklı derişimleri kullanılarak biriktirilen PPy tabakalarının kalınlıkları kontrol edilmiştir. SEM ve STEM (taramalı transmisyon emisyon mikroskopisi) kullanılarak PPy tabakaların kalınlık ve yüzey morfolojileri incelenmiştir. VGCF üzerine kaplanan PPy'nin pseudokapasitif davranışı dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Daha sonra PPy/VGCF kompozitleri aktif karbonla (AC) çeşitli oranlarda karıştırılmıştır. PPy/VGCF/AC kompozit elektrotlar için yarı hücre testleri ile spesifik kapasitans ve güç kapasitesi özellikleri çalışılmıştır. Bu çalışmanın sonucu olarak, 10 nm altındaki kalınlıklarda PPy nano tabakaların yüksek pseudokapasiteye ve hızlı tersinirliğe sahip olduğu belirlenmiştir. %60 PPy/VGCF ile %25 AC karışımı ile oluşturulan PPy/VGCF/AC kompozit elektrodu en yüksek güç kapasitesini göstermiştir (Kim ve ark. 2006). Bir başka çalışmada, polivinilklorür (PVC) matriks içerisinde pirolün katı faz fotopolimerizasyonu ile elektriksel olarak iletken filmler hazırlanmıştır. Elde edilen polipirol/PVC blendlerinin yapı, elektrokimyasal ve termal özellikleri ve morfolojileri karakterize edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen blend, halojenizasyon yüzünden polipirolün konjugasyonunu kaybetmesi nedeniyle düşük iletkenlik ve zayıf elektroaktiviteye sahiptir. Soğuk yüzey mikrografları iki ayrı faz oluştuğunu ve termogravimetrik analiz, blendin düşük termal kararlılıkta olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, deneysel testlerin UV ışığı kullanarak katı faz içerisindeki PPy formasyonunun reaksiyon mekanizmasını önermişlerdir (Rinaldi ve ark. 2005).

İletken polimerlerin toz dolgu maddeleri olarak hazırlanması ile polikarbonat-polipirol karışık matriks membranların gaz ayırım özelliklerinden faydalanmıştır. Elektriksel olarak iletken dolgu maddeleri iki ana sentez yolu olan elektrokimyasal ve kimyasal metotlarla elde edilmiştir. Polikarbonat-polipirol sistemlerinin geçirgenlik özellikleri büyük ölçüde sentez metoduna ve membran hazırlama şartlarına bağlıdır. Mağara tipi kanallardan oluşan polikarbonat matriks içerisine polipirolün elektrokimyasal olarak elde edilmesi ile oluşan PPy/PC kompozitinin kimyasal olarak hazırlanmış saf PPy ve PC polimerlerinden ve PPy/PC kompozitine kıyasla yüksek oranda geçirgen olduğu bulunmuştur (Hacarlioglu ve ark. 2003).

İletken tekstil ürünleri olan pamuk, viskos gibi selüloz temelli fiberler polipirolün yapıya gömülmesiyle hazırlanmıştır. Polipirolün kimyasal buhar fazı biriktirilmesi, elektroiletken kompozitler üretilmesi için uygun bir prosestir. Gaz ve sıvı faz prosesleri ile hazırlanmış iletken viskoz üzerinde karşılaştırmalı morfolojik ve yapısal analizler yapılmıştır. Farklı metotlarla hazırlanan materyallerin yapılarında, kalorimetrik ve elektriksel niteliklerinin önemli ölçüde farklı olduğu gözlemlenmiştir. Gaz fazında hazırlanan kumaşlar fiber yapısı üzerinde yüksek derecede tek tip polipirol kaplaması göstermiştir. Polipirol-selüloz kaplanmış kompozit tekstil ürünleri ışık etkisi ve yıkama testlerinde iyi performans göstermiştir (Dall'Acqua ve ark. 2006). Direkt metanol yakıt hücresinde kullanılmak üzere, nafyon/polipirol kompozit membranı yerinde kimyasal polimerizasyonla hazırlanmıştır. Kompozit membranın mekaniksel ve termal özellikleri, nafyonun polar fazı ve pirolün ikincil amonyum grupları arasındaki iletişim nedeniyle artmıştır. Ayrıca kompozit membranın sorpsiyon özellikleri iki transport şekli olan proton iletkenliği ve metanol köprüsünden etkilenmektedir. Hücre performansının optimizasyonu polipirol partiküllerinin membranın karşı tarafı üzerine dağılımına bağlıdır. Polipirol partikülleri iç bölgelerden daha çok yüzeye yakın olduğunda relatif proton iletkenliği ve relatif metanol geçirgenliğindeki fark en büyüktür. Sonuç olarak N/P 003 özel şartlar altında nafyondan daha yüksek performansa sahiptir (Park ve ark. 2006).

Yine metanol yakıt hücresi için geliştirilen bir kompozit membran olan poli (eter eter keton)/polipirol kompozitleri elde edilmiştir. Polipirol, poli(eter eter keton) içerisinde metanol direncini arttırmak için polimerleştirilmiştir. Kompozit membranın özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Kompozit membran çok iyi proton iletken kapasiteye (25 °C; 0.05-0.06 S/cm) ve iyi metanol direncine (25°C; $5.3 \cdot 10^{-7} - 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) sahiptir. Metanol difüzyon katsayısı saf sülfatlanmış poli (eter eter keton) membrana kıyasla azdır. Kompozit membranlar, direkt metanol yakıt hücrelerinde çok iyi potansiyel kullanım göstermektedir (Li ve ark. 2006).

Yapılan bir çalışmada, PPy ve PAN gibi iletken polimerlerle modifiye edilmiş mikroporlu polietilen (PE) membranlar hazırlanmıştır. İletken polimerler, gaz fazında pirolün oksidatif polimerizasyonu ya da anilinin sulu ortamda polimerizasyonu ile PE membranlar üzerinde biriktirilmiştir. Kompozit membranlar, porlar içerisine iletken polimerlerin kaplanmasıyla elektrolit çözeltisinde düşük dirence sahiptir. Modifiye membranların iletkenliğinin, hidroklorik asit ya da sodyum hidroksit çözeltilerinin derişimlerine bağlılığı alternatif ve direkt elektrik akımları kullanılarak çalışılmıştır. Kompozit membranların asit, tuz ve baz çözeltilerine karşı difüzyon geçirgenliği de çalışılmıştır (Tishchenko ve ark. 2002).

2.7.2. Polipirol Nanokompozitlerinin Sentezi

Yeni inorganik/organik nanokompozitleri geliştirilmesi konusundaki ilgi, bu materyallerin geniş bir alanda kullanılıyor olmasından dolayı son yıllarda oldukça büyümüştür (Asefa ve ark. 2000 , Boury ve Corriu 2000 , Giannelis 1996). Sıra dışı özellikleri ile tercih edilen bu kompozitler optikler, iyonikler, elektronikler ve mekanikler gibi birçok dalda kullanılırlar. Bu hibrit materyalleri elde etmek üzere birçok yöntem literatürde bulunmaktadır.

Mravcakova ve çalışma arkadaşları, Montmorillonit/polipirol (MMT/PPy) nanokompozitlerini, %15 PPy kütle yüklemesiyle, oksidant ve anyonik yüzey aktif içeren sulu çözeltilerde Montmorillonit (MMT) ya da organo-modifiye Montmorillonit (oMMT) varlığında pirolün yerinde polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. SEM görüntüleri MMT/PPy kompozitlerinin morfolojilerinin MMT'den açıkça farklı olduğunu göstermiştir. X-Ray fotoelektron spektroskopisi oMMT/PPy nanokompozitlerin yüzeylerinin nispeten organik yapı gösterirken MMT-PPy nanokompozitlerinin MMT'ce zengin yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. MMT'nin alkil amonyum klorür ile organik modifikasyonu nedeniyle polipirolün oMMT üzerinde oluşması, oMMT/PPy (1.1 S cm^{-1}) ve MMT/PPy ($3.1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)'nin iletkenlik değerlerine bakıldığında MMT'ye göre daha etkili olduğu belirtilmiştir (Mravcakova ve ark. 2006).Yapılan bir başka çalışmada ise, polipirol/nano- Y_2O_3 iletken polimerlerini kimyasal polimerizasyon ile sentezlemişlerdir. Kompozit, TEM, X-ray difraksiyon, FTIR, UV-vis absorpsiyon spektroskopisi, X-ray fotoelektron spektroskopisi ve elektriksel iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki Y_2O_3 nanopartiküller polipirol tarafından kaplanmıştır. Ayrıca, Y_2O_3 nanopartiküller, kompozit iletkenliği ve yüzey yapısı içinde değişikliklere neden olmuştur. Termal analiz ise kompozitin, saf polipirolde daha iyi termal kararlılık gösterdiğini bulmuştur (Cheng ve ark. 2006).

Ballav ve Biswas yaptıkları bir çalışmada MoO_3 ile polianilin ve polipirol kompozitlerini, MoO_3 'ün sulu çözeltisinde amonyum vanadat (AV)/ H_2SO_4 oksidant sisteminde monomerin polimerizasyonu yoluyla hazırlamışlardır. PANI ve PPy'nin ve bunların PANI- MoO_3 ve PPy- MoO_3 kompozit sistemlerinin FTIR spektrumları analizleri incelenmiştir. Termogravimetrik analizler $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar takip edilmiş ve termal kararlılık $\text{MoO}_3 > \text{PANI-MoO}_3 > \text{PANI}$ ve $\text{MoO}_3 > \text{PPy-MoO}_3 > \text{PPy}$ şeklinde elde edilmiştir. PANI- MoO_3 ve PPy- MoO_3 kompozitlerinin diferansiyel termal analizleri (DTA) bu kompozitlerin oksidatif bozunma karakteristiklerinin meydana gelişini göstermiştir. Kompozitlerin XRD

taramaları MoO₃ içerisine PANI ve PPy dağıldıktan sonra kalan MoO₃' ün kristal özelliğini desteklemektedir. Kompozitlerin iletkenlikleri 10⁻¹ ve 10⁻³ cm olarak belirlenmiştir (Ballav ve Biswas 2006). Polipirole metal biriktirme çalışmaları da yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada, galvanostatik metotla, polipirol ve demirin birlikte biriktirilmesi ile elde edilen yeni bir kompozitin sentezi, yapısı ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Nanokompozitin manyetik özellikleri üzerine elektrokimyasal biriktirme prosedürlerinin (voltaj ve elektrolitlerin derişimi) etkisi incelenmiştir (Chipara ve ark. 2006).

Altın nanopartiküller içeren polipirol filmler (PPy/Au) camsı karbon elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Au kolloidler elde etmek üzere, sitrat/tamic asit indirgenme/yükseltgenme sistemi ile kloroaurat ortamı kullanılmıştır. PPy/Au filmler taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve Raman spektroskopisi ile incelenmişlerdir. Aynı zamanda, PPy/Au filmlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV) ve AC impedans ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Deneysel sonuçlar PPy/Au kompozitinin PPy'den çok daha yüksek iletkenlik ve daha iyi kararlılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir. PPy matrisinde biriktirilmiş Au nanopartiküllerinin etkisi incelenmiştir. (Chen ve ark. 2006).

Trueba ve arkadaşları Pt, Ru ve Ir partikülleri içeren farklı kalınlıklardaki polipirol filmleri, paslanmaz çelik yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirmişlerdir. Bu işlemler esnasında iki farklı yaklaşım kullanılmıştır; (i) anyonik metal kompleksi içeren çözeltide polimerin elektrokimyasal biriktirilmesi ve ardından potansiyodinamik ve galvanostatik indirgenmesi, (ii) önceden sentezlenmiş polipirol filmlerine, metal kompleks çözeltilerinden metallerin galvanostatik olarak sentezlenmesidir. Elde edilen tabakaların yüzey morfolojisi ve kompozisyonu SEM ve XPS çalışmaları ile incelenmiştir. Modifiye elektrotların hidrojen değişimi reaksiyonu için aktivitesi potansiyodinamik metotla (0.5 mVs⁻¹) 0.05 M H₂SO₄ çözeltisinde test edilmiştir (Trueba ve ark. 2006).

Haseko ve arkadaşları dönüşümlü potansiyel puls tekniği ile bakır substratı herhangi bir kimyasal ve elektrokimyasal muameleye tabi tutmadan tek tip Ni/PPy kompozitini substrat üzerine biriktirmişlerdir. Tek tip kompozit filmin oluşumu üzerine puls potansiyelinin, puls frekansının ve elektroliz zamanının etkisi çalışılmıştır. Bu filmler çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında sentezlenmiş kompozit filmler substrata çok güçlü adhezyon gösterdiği ve nemli çevreye karşı polimer katılmamış saf nikelten çok daha iyi korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir (Haseko ve ark. 2005).

2.8. Polipirollerin Uygulama Alanları

Konjuge polimerlerin n-sistemleri, büyük ölçüde kimyasal ya da elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenmelerine bağlıdır. Bu durum, polimerlerin elektriksel ve optiksel özellikleri üzerinde önemlidir. Polimerlerin yükseltgenme ve indirgenmelerinin kontrol edilebiliyor olması bu özelliklerinin de kontrol edilebilmesini sağlar. Bu reaksiyonlar tersinir olduğu için, elektriksel ve optiksel özelliklerin yüksek doğrulukla ve sistematik olarak kontrol edilebilmesine imkan tanımaktadır. Bu yolla polimeri bir anda iletken ya da yalıtkan yapabilmek bile mümkündür. Bu polimerler için iki ana uygulama grubu mevcuttur .

GRUP 1	GRUP 2
Elektromanyetik kaplamacılık	Kimyasal biyokimyasal ve termal sensörler
Elektrostatik materyaller	Moleküler elektronikler
İletken yapışkanlar	Elektriksel göstereimler
Döngülü yazılı tabelalar	Şarj edilebilir piller ve katı elektrolitler
Yapay sinirler	İlaç dağıtım sistemleri
Antistatik kaplamalar	Optik bilgisayarlar

Şekil 2.8. İletken polimerlerin kullanım alanlarının amaca göre gruplanması

İlk grup iletkenliğini ana özelliği olarak kullanır. İkinci grupta ise polimerin elektroaktivitesi kullanılır.

Polipirollerin farklı kimyasal ve fiziksel görünüşleri için yapılan araştırmalar, onların potansiyel teknolojik uygulamalarını meydana çıkarmıştır. Polipirol, polimer kimyası ve fiziğinde geniş bir aralıkta kullanılan tekniklerden kopolimerizasyon, blend ve kompozit ya da latex formu ve film oluşumunda elektrokimyasal yöntemlerin çok yönlülüğü, doplanmış halde bağıl olarak yüksek seviyedeki çevresel kararlılık, işlenebilirlik ve yüksek mekaniksel bütünlük gibi özellikleriyle, özel uygulamalar için kullanışlı materyallerin geliştirilmesi için oldukça uygun bir polimerdir. İletken polimerler son yıllarda artan beklentilere cevap verebilen bir alan olmuştur. Polipirollerin bazı uygulama alanları aşağıda kısaca anlatılmaya çalışılmıştır.

2.8.1. Antistatiklerde

Antistatik davranış gösteren polimere ilgi oldukça fazladır. Örneğin; mikroelektronik endüstrisi paketleme için antistatik plastikleri kullanmaktadır (Kuhn 1998). Çünkü mikroelektronik cihazlar elektrik deşarjlarına karşı kırılgandırlar. Aynı zamanda, elektronik bileşenler tersinmez zararlardan korunmalıdır. Tekstilde, kağıt ve fotoğraf endüstrisinde elektrik şoklarının tehlikesinde, yangın ve patlamalara yol açabilen elektrostatik yüklenmelerden antistatik plastiklerden yararlanılarak korunulabilir. Bu plastikler öncelikle karbon siyahı ya da iyonik olarak etkide bulunan antistatik maddelerdir.

Karbon siyahının dezavantajı geçirgenliğinin olmaması ve yüksek süzme eşığıdır. Polipirol ve diğer iletken polimerler elektronik endüstrisinin antistatik ihtiyaçlarını karşılayabilir ve ayrıca geçirgen iletken kaplamalar üretilmesinde kullanılabilir (Hacarlioglu ve ark. 2003, Chen ve ark. 2006).

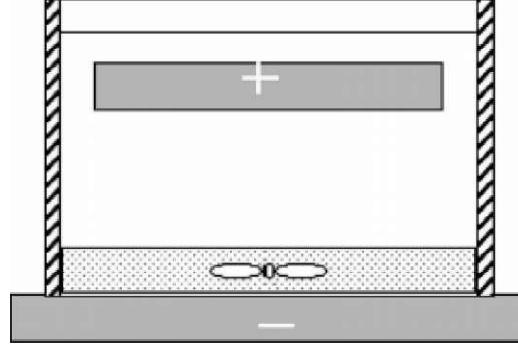
Antistatik uygulamalarda gerek duyulan elektiksel iletkenlik çok yüksek değildir. Bu amaçla birçok blend ve iletken kompozitler üretilmeye devam etmektedir. Bu uygulamalar için ihtiyaç duyulan yüzey iletkenliği 10^{-1} ve 10^{-3} S cm⁻¹ aralığındadır. İnce plastik yaprak üreten birçok kimyasal şirketleri iletken polimer kaplı filmler üretmektedirler.

2.8.2. Elektromagnetik Kaplamacılık

Elektromanyetik radyasyon kaplamacılığı için gerek duyulan iletkenlik aralığı için antistatik uygulamalarda gerek duyulan iletkenlik aralığından daha zor şartlar gerekir (Kaynak 1996). Bununla birlikte, polipirol ya da diğer iletken polimerler için yaklaşılan iletkenlik seviyesinde uygulamalar vardır. Bunlardan biri, radar dedeksiyonunu engellemek için mikrodalga radyasyonunun absorpsiyonudur. Doplanmış polipirol filmlerinin elektiksel iletkenliğinin mikrodalgaların geçişi, kırılması ve absorblanması üzerine önemli etkileri vardır. Düşük derecede doplanmış yarı iletken filmler yüksek geçirgenliğe sahipken yüksek derecede doplanmış iletken filmler yüksek kırma özelliğine sahiptir. Orta iletkenlikte olan polipirol numuneleri de yüksek absorpsiyon gösterirler (Kaynak 1994).

İletken polipirolerin kullanımında, elektrik kablolarının alan düzeltici etkileri önemlidir (Ouyang ve Li 1996). Yüksek gerilim güç kabloları yalıtkan yüzeyler ve iletken metaller arasında karbon yüklenmiş polimerlerdir. Bu iletken yüzeyin rolü yalıtkan yüzeyde alan heterojenliğini sağlamaktır. Polipirol kompozit ve blendleri bu alanda karbon siyahı yüklü polimerlerin yerine kullanılabilir.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, karbon siyahı, karbon fiber, nikel kaplı grafit fiber, metal tozları ya da metalik partikül dolgularla hazırlanan iletken kompozitler sentezlenmektedirler. Yapılan bir çalışmada MnZn ferrite (MZF) ve Ni-MZF manyetik partiküller üzerine kaplanmış polipirol (PPy)'ün fiziksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla aşağıdaki sistem kullanılmıştır (Yavuz ve ark. 2005). Bu sistem Şekil 2.9 'de göstermiştir.

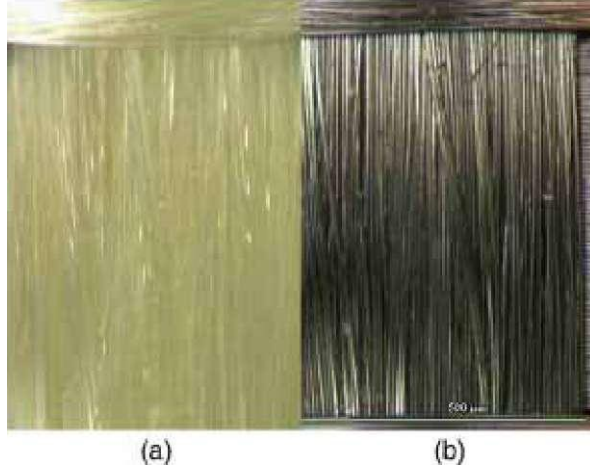


Şekil 2.9. MnZn ferrite ve polimer partiküllerin metal kaplamak için kullanılan elektrokimyasal düzenek

2.8.3. İletken Tekstiller ve Kumaşlar

Polipirollerin elektiksel ve kaplama özellikleri ile kombine edilmiş tekstil ürünlerinin fiziksel özelliklerinden yararlanılan birçok uygulama vardır (Hakansson 2006). Polipirol kaplanmış kumaşlar mükemmel özellikler gösterirler. Bu yönde patlama şartlarına ve mikrodalgalara karşı kılıf gerektiren elbiselerin kullanıldığı uygulamalarda, statik yüklerin neden olabileceği yanıcı çözücülerin parlaması gibi durumlarda polipirol kaplanmış filtrelerin kullanımı oldukça etkilidir. Diğer önemli bir uygulama alanı da radar absorpsiyon levhaların kullanıldığı askeri cihazlardır. Bu kumaşların mikrodalgaya verdiği cevap yakın infrared ve radar tespitini bertaraf eden kamuflaj sahasında da oldukça uygundur. Tekstil ürünlerinin aynı zamanda farklı reçinelerin fiber katkılı kompozit yapıları üzerine de çalışmaları vardır.

Miliken şirketi polipirollerin bu alanda kullanımı naylon, pamuklu polyester ya da cam fiberler gibi kumaşlar üzerine polipirolün kimyasal biriktirilmesi konusunda metot geliştirmede öncü olmuştur (Gregory ve ark . 1989, Kuhn 1992 , Kuhn 1995). Gasana ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada poliaramit, polipirol ile kaplanarak tekstil elektrotların uygulamaları için geliştirilmeye çalışılmıştır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. (a) poliaramit ve (b) polipirol kaplı poliaramitin mikroskopik resimleri (Gasana vd., 2006).

2.8.4. Sensör ve Erişim Uygulamaları

Kimyasal ve biyolojik kullanımlar için iletken polimerler kullanılarak birçok sensör geliştirilmiştir. İmmobilizasyon prensipleri, spesifik gaz ya da çözeltilerdeki iyonların tespiti polipirollerin sensör olarak kullanımında önem taşımaktadır. Ardışık nükleiklerin virüs antibadileri ve ilaçlarının tutuklanması için sensörler medikal teşhiste kullanılabilir (Zhang ve ark. 2006, Cheng ve ark. 2006, Zanganeh 2007). Nem ve gaz sensörleri de aynı zamanda çalışılmıştır (Su ve Huang 2006, Jang ve Bae 2006).

Biyosensörler, seçici cevap veren enzim kullanımını gerektirir. Pirolün polimerizasyonu pH değerlerini ılımlı şartlarda tutabilmek için sulu ortamda gerçekleştirilir. Bu şartlarda enzimler elektrot üzerinde şekillenen polimerin büyüyen filmi içinde tutulur. Bu şartlar özellikle glikoz sensörü oluşturulurken glukoz oksidaz enzimine uygulanır (Chen ve ark. 2006).

Mikroerişim düzeneklerinde kullanılan, bazı özel şartlarda polipirolün elektrokimyasal kaplanması boyunca hacimdeki değişiklikler de çalışılmıştır (Otero ve ark. 1995). Bu sistemler, elektrokemopozisyon cihazları gibi davranış gösterirler. Bunların hareketleri, uygulanan elektriksel potansiyel ile kontrol edilebilir (Beator ve ark. 1992).

2.8.5. Kapasitörler

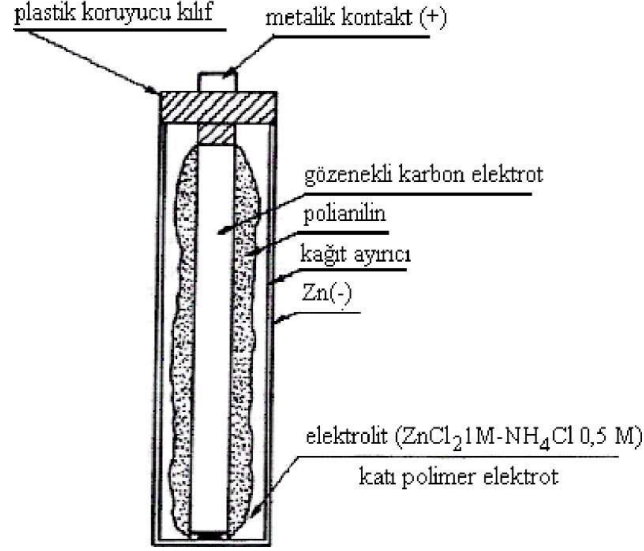
Kapasitörler, bir elektrolit içerisindeki iyon hareketi ile oluşan elektriksel iletkenliğe ihtiyaç duyar. Sıvılar mikroporlar içerisine nüfuz etme ve elektrot yüzeyinin her tarafını

kaplama eğilimi içerisindedir. Böylece elektrolitik kapasitörlerde sıvı iletkenler kullanılır fakat iyonik iletkenliğin sonucu olarak, kapasitör bileşenleri polarizasyon etkilerine maruz kalır. Bundan dolayı, sıvı iyonik iletkenler yerine katı elektronik iletkenleri kullanmak daha avantajlıdır. İletken polimerler bu uygulamalarda elektrolit olarak kullanılır ve çok daha yüksek iletkenlik sağlayarak çok daha az yüksek frekans kaybı olan cihazların üretilmesini sağlar. Bu polipirolün porlarda in-situ olarak polimerleştirilmesi ile başarılabılır, böylece elektrotla sözü edilen iletişim, oksidantın varlığı ile sağlanır. Matsushita (Kdoh 1993) bu cihazları piyasaya sürmüştür. Bunlar, manganez nitratin pirolizi ile alüminyum yaprak üzerine MnO_2 ' nin ince bir tabaka halinde kaplanması ile ve daha sonra PPy'nin kimyasal olarak oluşturulması ile üretilmiştir.

2.8.6. Şarj Edilebilir Piller

Polipirolün elektrokimyasal metotlarla tersinir olarak doplanması ve dedoplanması, polipirolü şarj edilebilir pillerin yapımı için elektroaktif materyal adayı yapmaktadır. Pil tasarımcılarının bir kısmı iletken polimerleri kullandıklarını açıklamışlardır (Wang ve ark. 2005). Aktif polimer elektrot, hücrenin hem anodu hem katodu olabilir. İletken polimerlerin anot olarak kullanılması poliheterosiklikle negatif yüklerin verilmesindeki zorluklardan dolayı çok kullanışlıdır.

Bir polipirol pil geliştirilmiş ve BASF ve VARTA Batterie AG tarafından test edilmiştir. Tetrafloroborat ile doplanmış polipirolün elektrokimyasal senteziyle pozitif elektrot yapılmıştır. PPy, lityum karşı elektrotu ile kullanıldığında 3.5 V hücre voltajı, 360 Wh/kg teorik enerji yoğunluğu (hazırlanan hücre yoğunluğu daha düşük olmasına rağmen) yakalanmıştır (Naarman ve Kuntstoffe 1986). İletken polimerle hazırlanmış pil sisteminin konfigürasyonu, kuru pillere benzer. Şekil 2.11 'de Zn/katı polimer elektrolit/PAN pilinin konfigürasyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.11. İletken polimer kullanılan katı faz şarj edilebilir bir pilin konfigürasyonu

2.8.7. Elektro-Metal Kaplamacılık

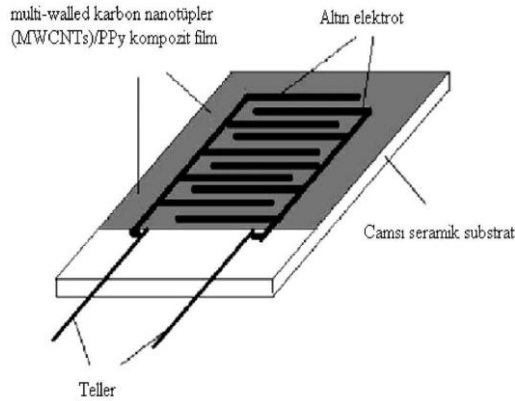
Yalıtkan materyallerin metal filmler ile yüzey kaplaması elektronik cihazlar ve araba üretimi gibi endüstride oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Yalıtkanların metalle kaplanmasında iletken polimerlerin ön kaplayıcı olarak kullanılabilmesi ihtimali (Gotterfield ve ark. 1992) geleneksel metal katalizör kullanımının pahalı olması ya da toksik reaktiflerin kullanımı bu arada gerçek teknolojiler ile alakalı problemleri minimize edebilir. Elektronik endüstrisi için çok çeşitli iletken polimer filmlerin plastik yüzeylere kaplanması ile yazılı dönüşümlü tabelalarda hazırlanabilir. Kaplama monomerik pirolün oksidant ile doyurulmuş alt tabakaya direkt polimerizasyonu ile meydana gelir. Polipirol yüzey daha sonra bakırın elektro kaplanması için elektrot olarak kullanılır (Beator ve ark. 1992). PPy yüzeyin çok sağlam olmasından dolayı bakır polipirol yüzeye çok iyi yapışır. Alman şirketlerinden Schering ve Blarberf, ticari uygulamalar için bu uygulamayı birbirlerinden bağımsız olarak geliştirmişlerdir. Diğer taraftan, Toyota Şirketi otomobillerdeki plastik yüzeyleri elektrokaplama metodu ile metal kaplamayı tasarlamışlardır.

2.8.8. Katalizörler

Kimyasal endüstride polipirollerin kullanım alanı çok geniştir. Polipirollere metalik, oksit partiküller ve redoks merkezlerinin immobilizasyonu tanımlanmıştır ve alkoller gibi organik maddelerin katalitik yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarında kullanılmaktadırlar (Turek ve ark. 2005). Redoks merkezleri ya da moleküle takılı redoks gruplarının immobilizasyonu sonucu elde edilen materyaller kimyada redoks ya da asit katalizörleri olarak oldukça kullanışlıdır.

2.8.9. Membranlar

Kimyasal ayırım alanında, gaz ayrımları çok geniş bir potansiyel uygulama alanını oluştururlar. Membranlardan, gaz transport prosesinde elektronik olarak iletken polimerler çok iyi seçicilik gösterirler (Park ve ark. 2006). Çünkü polimerler doping seviyeleri değiştirilerek çeşitlendirilebilirler. Doping seviyesi değiştirilen membranların seçiciliği, dayanıklılığı ve akış performansı onun mikro yapısına bağlıdır. Yapılan bir çalışmada polipirollerle hazırlanmış membranların gaz ayırım sistemleri için oldukça ümit verici olduğunu göstermiştir (Şekil 2.12) (Chen ve ark. 2007). Oksijeni havadan ayırmak için kullanılan membranlar da geliştirilmiştir. Geçirgenlik, polimer matriks içindeki birkaç °A boyutundaki kanal ve çatlaklarla sağlanmaktadır.



Şekil 2.12. MWCNT/PPy kompoziti ile hazırlanmış bir gaz sensörünün yapısı (Chen ve ark. 2007).

Free standing filmler gaz-gaz ayrımları ve iyon elekleri olarak kullanılması için arzu edilen porositelerde hazırlanmışlardır (Sanches ve ark. 1990). Dopant anyonlar uygun bir

şekilde seçildiği takdirde, elektrokimyasal olarak biriktirilmiş PPy filmler bazı iyonları diğer metotlara göre onlarca kat daha fazla iyi geçirirler. PPy temelli membran yapmak için bir diğer imkan ise ikinci bir ticari membran ile kombine ederek performansını arttırmaktır. Böylece PPy filmler, alumina ya da polikarbonat bir alt tabaka üzerine biriktirilerek gaz ve sıvı ayrımları için dayanıklı seçici geçirgen membranlar üretilebilir (Liang ve Martin 1991, Feldheim ve Eliot 1992).

2.8.10. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücresi sistemlerinin sayısız üstünlüklerinden dolayı (enerji yoğunluğu ve şarj edilebilme özellikleri) Silisyum (Si) temelli mikrofabrikasyon teknikleri son zamanlarda çalışılmıştır (Stanley ve ark. 2005 , Hayase ve ark. 2004 , Moore ve ark. 2005 , Min ve ark. 2006). Maliyetinin ve boyutlarının düşmesini sağlayan diğer elektronik bileşenlerle (sensörler) integrasyon kapasitesine rağmen yakıt hücrelerinin mikrofabrikasyonu hala çalışılan bir konudur (Nguyen ve Chan 2006). Yapılan bir çalışmada Si temelli yakıt hücresi iletken polipirol (PPy) ve Nafyon kompozit filmi hazırlanmıştır ve katalizör nanopartiküllerine ev sahibi materyal olarak kullanılmıştır.

Katalizör destek tabakası olarak kullanılacak iletken polimer filmler, polianilin (PAN) (Mascaro ve ark. 2004 , polipirol (PPy) (Bouzek ve ark. 2001, Rajesh ve ark. 2003) ve politiyofen (PTh) (Giacomini ve ark. 2001) 'dir. Bu polimerlerin porozlu yapısı, iyi elektron iletkenliği, yüksek termal kararlılık ve katı yapı üzerinde kolayca şekillenebilmesi bu materyalleri çok çekici ve elektrokimyasal olarak kaplanan soy metal katalizörleri için çok elverişli ev sahibi materyaller yapmaktadır. Ayrıca polistirensülfonat ile doplanmış PPy yüksek yüzey alanı ve iyi elektriksel iletkenliği ile proton transferinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Qi ve Pickup 1998).

Başka bir çalışmada da nanokatalizör partikülleri ile desteklenmiş elektronik ve iyonik olarak iletken PPy ve Nafyon kompozit filmi PPy'nin iletkenliği ve nafyonun proton transfer özellikleri kullanılarak hazırlanmıştır (Feng ve ark . 2007). (Şekil 2.13).

- Çevreye yayılan ürünün neden olduğu kirlilik ve zararlı etkiler,
- Ürünün yanıcı olması durumunda yangın veya patlama tehlikesi, şehir suyuna karışması durumunda salgın hastalık tehlikesi,
- İşletmenin durması sırasındaki ekonomik kayıplar,
- Korozyona uğrayan malzemenin değiştirilmesi için harcanan işçilik.

Metali korozyondan korumanın veya korozyonu yavaşlatmanın en genel yolu, metal üzerinde bir film oluşturma veya metali kaplamaktır. Metal üzerinde, metali korozif çevreden koruyan mükemmel bir film oluşturulduğu takdirde, metal yüzeyine ne oksijen ne de su giremeyeceğinden metal korozyondan korunmuş olur. Ancak maalesef, birçok kaplayıcı (boya, kaplama... gibi) mükemmel bir kaplama sağlamaz. İğne ucu kadar bir boşluk olsa dahi oradan oksijen dıfuzlenmesi ya da su girmesi ile korozyon başlar.

İletken polimerleri, iletken bir madde ekmeden elektrik akımını ileten polimer şeklinde tanımlayabiliriz. İletken polimerler ilk defa 1970 yılında elde edilmiştir. Bunların oluşma koşullarının bulunması, elektronik aletlerin üretiminde, anahtar devrelerinin, doldurulabilir batarya ve sensörlerin yapımında ve korozyon inhibitörü olabilme özelliğine sahip olmaları nedeniyle teknolojik gelişmelerde ilerlemelere yol açmıştır. İletken polimerler mekanik özellikleri ile metallerin, elektronik ve optik özellikleri nedeniyle yarı iletkenlerin, ayrıca polimerlerin sahip olduğu işlenme özeliğine sahip olmaları nedeniyle üç farklı malzemenin özelliğini kendinde toplamıştır. Bu nedenle malzeme ile uğraşan bilim adamlarına yeni ufuklar sunmaktadır.

İlk çalışmalar pirol, tiyofen, anilin ve bunların türevleri olan bileşiklerin kimyaca inert olan altın, platin, grafit, camsı karbon gibi elektrotlar üzerinde anodik oksidasyonla elektropolimerizasyonu üzerinedir. Oluşan filmlerin bazı özel mekanik ve elektronik özelliklere sahip olması bunların teknolojik açıdan çok yararlı olabilecekleri fikrini doğurmuştur. Gerçekten de yukarıda sayılan malzemeler üzerinde homojen ve yapışkan bir iletken polimer film oluşturulabilmektedir. Bu filmler oksitlenmiş halde oldukça yüksek elektronik iletkenliğe sahiptirler. Kalınlıkları istenirse elektrokimyasal yoldan kontrol edilebilmekte, istenirse indirgenmiş hale ve dolayısı ile daha az iletken hale getirilebilmektedir. Yükseltgenip indirgenebilmeleri ve bazen izolator gibi davranabilmeleri onların korozyon inhibitörü gibi kullanılacakları fikrini doğurmuştur.

Teknikte korozyonunun önlenmesi önemli olan metallerin başında demir, alüminyum, bakır ve çinko gibi metaller gelir. Sulu ortamda termodinamikçe kararlı olmayan bu

metallerin üzerinde elektrokimyasal yoldan iletken polimer biriktirilmesi bazı problemler yaratmaktadır.

En büyük zorluk monomerlerin oksidasyon potansiyellerinin metallerin standart potansiyellerinin daha üzerinde olmasıdır. Örneğin $Fe^{2+}/Fe = -0.41 V$; $Zn^{2+}/Zn = -0.76 V$ (N.H.E). Pirol 0.7 V'da (S.C.E), tiyofen/asetonitril ortamda gümüş tele karşı +1.6 V'ta oksitlenir. Sonuçta daha monomer oksitlenmeden, metal anodik olarak çözünür. Çözüm, elektropolimerizasyonu yavaşlatmadan elektroliz koşullarını ayarlayarak metal çözünme hızını yavaşlatmaktır. Bu konudaki çalışmalar yeni başlamış olup monomerleri suda çözüdüğü için daha çok polianilin ve polipirolle yumuşak çelik üzerindeki kaplamalar incelenmiştir (De Berry 2005 , Nagels ve ark. 1992 , Kinlen ve ark. 1999 , Kinlen ve ark. 1998 , Camalet ve ark. 1996 , Nguyen ve ark . 1998 , Sazou ve ark. 1997 , Bernard ve ark . 1999 , Skotheim ve ark. 1986 , Beck ve ark. 1994 , Ferreira ve ark . 1996 , Zaid ve ark. 1999 , Aeiych ve ark. 1999).Tiyofen suda çözünmez. Bu nedenle soy olmayan metaller üzerinde politiyofen kaplama ile ilgili çok az çalışma vardır (Fangi ve ark. 2000). Günümüzde çeliğin atmosferik koşullardaki korozyonu ve korozyondan korunması üzerine pek çok çalışma yapılmasına rağmen hala çözülmesi gerekli önemli bir problemdir. Endüstriyel uygulamalarda çeliği korumak için yapılan başlıca işlem polimerik boyalarla boyamadan önce yapılan ve çevre için sakıncalı olduğu belirlenen fosfatlama ve kromatlama işlemidir. Metalleri korumak amacı ile standart olarak yapılan birden fazla kaplama tekniği vardır. Uygulanan işlemlerde genellikle ilk adım kromat veya molibdatlarla yüzeyde koruyucu oksit katmanının oluşturulmasıdır. İkinci adım metal malzemeyi katodik olarak koruyacak korozyon inhibitörü içeren (örneğin çinko ile zengin) bir primer uygulamasıdır. Üçüncü adım ise primeri korumak amacı ile bir engel filmi oluşturmak amacıyla poliüretan, akrilik boya veya benzeri ile boyamaktır. Kromatlar çok etkilidirler ama bunların çevre yönünden zararları vardır. Polimerik boyanın çözücüsü sağlık açısından zararlı olan organik çözücülerdir. Çevre koruması açısından sanayide yeni etkin ve zehirleyici olmayan kaplama teknikleri geliştirilmelidir. Otomotiv sanayiine de kolayca adapte olabileceği için sulu ortamda elektropolimerizasyon zehirli kimyasalları elimine etmek için denenmesi düşünülen bir yoldur.

Bu yolun avantajları şunlardır.

- Sulu çözeltilerin kullanılması çevre açısından daha az zararlı olduğu gibi, atıkların işlenmesi problemi ortadan kalkar. Maliyet düşer.

- Polimerin oluşumu ve kaplanma tek basamakta olabilecek bir işlemdir.
- Elektropolimerizasyon normal koşullarda yani oda sıcaklığında düşük akım yoğunluğu veya potansiyelde gerçekleştirilebilir.
- Kaplamanın özellikleri, akım yoğunluğu, monomer tipi, monomer konsantrasyonu, elektrolit tipi, elektrolit konsantrasyonu, reaksiyon ortamı pH'sı ve reaksiyon süresi değiştirilebilir.

2.10.Korozyonun Önemi

Korozyon, metalik malzeme kullanılan her alanda beklenen doğal bir olaydır. Sebep olduğu maddi kayıplar yanında çevreyi kirleten, insan hayatını tehlikeye sokan bir değişimdir. Korozyon olayı endüstrinin her dalında kendini gösterir. Atmosfer şartlarına açık tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıtlar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular, depolar ve birçok makine parçası korozyon olayı ile karşı karşıyadır. Bütün bu yapılar korozyon sebebiyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir. Günümüzde korozyon kontrolü çok önemli bir konu olduğu halde pratikte yeteri kadar üzerinde durulmamaktadır. Bununla birlikte korozyon endüstriyel yatırım ve üretim maliyetlerini etkileyen en önemli faktördür. Korozyon nedeni ile ülkeler malzeme, enerji, emek ve bilgi kaybına uğramaktadırlar. Korozyonun doğrudan sebep olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon sebebiyle ortaya çıkan diğer kayıpların da dahil edilmesi gerekir. Korozyonun sebep olduğu dolaylı kayıplar beş maddede toplanabilir:

- **Tesisin servis dışı kalması:** Korozyon sonucu meydana gelen arızanın tamiri için geçen süre içinde tesis devre dışı kalarak üretim durabilir. Örneğin bir doğal gaz borusunun veya ana su borusunun korozyon sebebiyle bir kaç gün devre dışı kalması ile meydana gelen kayıplar hesap edilemeyecek kadar büyüktür. Ayrıca söz konusu tesiste işletmedeki duraklamadan kaynaklanan prestij kaybı da korozyonun sebep olduğu kayıp olarak hesaba katılmalıdır.

- **Ürün kaybı:** Bir deponun, tankın veya boru hattının korozyon sonucu delinmesi halinde, olayın farkına varılıncaya kadar geçen süre içinde ürün kaybı söz konusu olur. Bu kayıplara korozyon kaybı olarak bakmak gerekir. Ürün kaybının yanında çevre kirlenmesi ve eğer ürün yanıcı bir madde ise yangın tehlikesi de vardır. Örneğin benzin istasyonlarındaki yakıt tanklarının delinmesi sonucu yeraltına pek çok yakıt kaçağı olmaktadır.

- **Ürün kirlenmesi:** Çözünen korozyon ürünleri, elde edilen kimyasal madde içine karışarak kirlenmesine sebep olur. Özellikle gıda, ilaç ve sabun gibi ürünlere pas bulaşması ile kalitesi bozulur. Örneğin kurşun borular, içme suyu içine zehirli kurşun bileşiklerinin karışmasına sebep olur.

- **Boya ve kaplamalar:** Metalleri korozyondan korumak üzere kullanılan boyalar, kalay ve çinko ile yapılan kaplamalar da korozyon kaybı olarak kabul edilmelidir. Üretilmekte olan boyaların büyük bir kısmı korozyonu önlemek amacı ile kullanılmaktadır.

e) **Korozyon için alınan aşırı önlemler:** Çoğu zaman korozyon hızının ne büyüklükte olacağı başlangıçta tam olarak bilinemediği için, tasarım sırasında gerektiğinden daha kalın malzemeler veya çok pahalı malzemelerin kullanılması yoluna gidilmektedir (Azazi 2007).

2.11.Korozyon Ve Çeşitleri

Çeşitli ortamlarda değişik etkilerle ve mekanizmalarla oluşan korozyon olayları birbirinden farklıdır. Pratik olarak birbirinden ayırt edilebilen 15 ayrı korozyon çeşidi bilinmektedir. Bu korozyon çeşitlerinin oluş nedenleri ve karakteristik özellikleri şu şekilde açıklanabilir.

2.11.1.Genel korozyon

Geniş bir yüzey ya da bütün yüzeyin her yanında kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimenin aynı biçimde yürümesi ile metal yüzeyinde her tarafta eşdeğer ölçüde oluşan korozyon çeşididir. Korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı miktarda azalır. Atmosferde bırakılan metal genellikle uniform olarak korozyona uğrar. Mekanik açıdan en az zararlı olan korozyon çeşididir. Çünkü metal delinmeden ve kırılmadan uzun süre işletmede kalabilir.

Genel korozyonu önlemek amacıyla aşağıdaki işlemler uygulanır:

- Boyama,
- inhibitör,
- Katodik koruma,
- Kaplama.

2.11.2. Galvanik ya da metal çifti korozyonu

Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırılırsa aralarında bir potansiyel farkı oluşur. Bu iki metal birbirlerine bir iletkenle bağlandıklarında ya da birbirlerine temas ettirildiklerinde oluşan potansiyel farkı dolayısıyla elektronlar birinden diğerine doğru akar. Korozyon hızı, anot ve katot bölgeleri arasındaki potansiyel farkına ve devrenin toplam direncine bağlıdır.

Galvanik korozyonun pratikte etkili olması aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

Çevrenin Koroziflik Derecesi: Metallerin içinde bulunduğu çevre ne derece korozif özellikte ise galvanik etki daha şiddetle kendini gösterir. Bu durum atmosferik korozyonda daha belirgindir. Deniz atmosferinde galvanik etki daha hızlı bir korozyona neden olur. Eğer kuru bir atmosfer söz konusu ise galvanik korozyon olmaz.

Metaller Arası Mesafe: Galvanik korozyon, iki metalin birbirine bağlandığı noktada en şiddetli olarak kendini gösterir. Mesafenin etkisi çözeltinin iletkenliğine bağlıdır. Elektrolit direnci fazla ise korozyon olayı hemen bağlantı yakınında oyuk şeklinde kendini gösterir. Eğer çözelti iletkenliği yüksek ise korozyon olayı daha geniş bir alana dağılacaktır.

Katot / Anot Yüzey Oranı: Büyük bir katot ile küçük bir anottan oluşan bir galvanik hücrede anot kısa sürede yıpranır, katot /anot oranının büyük oluşu anot akım yoğunluğunun büyümesine ve küçük bir bölgeden fazla miktarda madde kaybına neden olmaktadır. Örneğin bakır plakaları çelik perçin ile tutturulmasında, çelik perçinler kısa sürede parçalanır. Kaplama yapılmış bir malzemede, kaplamanın ufak bir hasar görmesi durumunda büyük katot- küçük anot etkisi görülür ve kaplamanın hasar gördüğü yerde malzeme delinmeye kadar gidebilir.

Galvanik korozyonla savaşmak ya da korozyonu azaltmak için çeşitli yollar izlenir ya da uygulamalar yapılır. Bu uygulamaları şu şekilde sıralayabiliriz:

- Galvanik dizide birbirine yakın metaller seçilir.
- Küçük anot - büyük katot etkisinden kaçınılmalıdır.
- Ortamın korozifliğini azaltmak için ortama inhibitor eklenebilir.
- Her iki metale karşı anodik davranan üçüncü bir metal kullanılabilir (katodik koruma).
- Anodik parçalar kolay değiştirilebilecek biçimde tasarlanır ya da daha uzun dayanması için daha kalın yapılır.

Bu uygulamalardan bazen bir tanesi yeterli olurken bazen birkaç tanesini uygulamak gerekebilir.

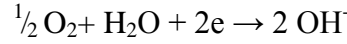
2.11.3. Aralık (çatlak, conta, birikinti) korozyonu

Korozif ortamda metal yüzeyindeki yarıklar, aralıklar içinde ya da metal yüzeyindeki örtülmüş yerlerde şiddetli yerel korozyon olur. Özellikle korozyona karşı dayancı oksit katmanı ya da pasif katmana bağlı olan metaller ya da alaşımlar aralık korozyonuna daha fazla duyarlıdırlar. Aralık korozyonuna neden olan birikintiler kum, kir, korozyon ürünleri ve

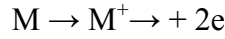
diğer birikintiler olabilir. Birikinti yüzeyi kapatıcı olarak etkir ve altında durgun ortam oluşturur. Metal ve metalik olmayan yüzeylerin değme yerlerinde aralık korozyonu olabilir. Conta, ağaç, plastik, cam, beton, asbest, vaks, tekstil gibi maddeler aralık korozyonuna sebebiyet verebilir.

Bir aralığın korozyona neden olabilmesi için sıvının içine girebileceği kadar geniş, ama, durgun bir bölge sağlayabilecek kadar da dar olmalıdır. Bu nedenle aralık korozyonu, genellikle santimetrenin binde biri genişliğindeki aralık ya da daha küçük delikçiklerde olur.

Yakın zamana kadar aralık korozyonun, aralık içinde ve onun ortamı arasında metal iyonu ya da oksijen derişiminin farkından kaynaklandığı sanılıyordu. Ancak yapılan çalışmalar bunun asıl neden olmadığını göstermiştir. Aralık korozyonunun mekanizmasını aydınlatmak için, hava içeren deniz suyu içine daldırılmış perçinlenmiş iki levha düşünölsün .Çözeltinin temas ettiği yüzeylerde çözelti içinde bulunan oksijen derişimine bağılı olarak, belirli bir hızda oksijen indirgenmesi gerçekleşir.



İki plakanın birbirine bağılı olduğu bölgede de başlangıçta çözelti içinde bulunan oksijen kullanılarak oksijen indirgenmesi olur. Buna karşılık bir metal elektronlarını vererek iyonlaşır.



Bu olay aralık içindeki oksijen bitinceye kadar devam eder. Bu dar bölge içine dışardan oksijen difüzyonu oldukça güçtür. Çatlağın hemen dışında oksijen indirgenmesi devam ederken çatlakta yalnızca metal yükseltgenmesi olur. Bu reaksiyonlar sonucu çatlak içinde metal iyonları derişimi gittikçe artar. Bu pozitif yüklü iyonlar çatlak içine dışardan klorür iyonlarının difüzlenmesine neden olur. Çatlak içinde oluşan metal klorür bileşığı de aşağıdaki reaksiyonla hidroliz olarak pas oluşturur.



Böylece çatlak içinde klorür derişimi artarken aynı zamanda pH değerinde düşme görülür. Bu durum çatlak içindeki korozyon hızının daha da artmasına neden olur. Çatlak dışındaki çözeltinin oksijen derişimi ne kadar fazla ise, çatlak içindeki korozyon hızı o derece yüksek olur.

Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın

çevresindeki bölgeler ise katot olur. Korozyonun en etkili olduğu bölge, çatlağın katot bölgesine yakın olan ağız kısmıdır. Milimetrenin binde biri kadar küçük bir çatlak bile korozyonun başlaması için yeterlidir.

Aralık korozyonunu önlemek için ya da korozyonunu azaltmak için aşağıdaki yöntemler uygulanır ya da işlemler yapılır.

- Perçin ve cıvata ile birleştirmeler yerine lehim kullanılır.
- Kaplar, tam boşaltma sağlayabilecek bir tasarımda yapılmalıdır. Keskin köşelerden ve durgun bölgelerden kaçınılmalıdır. Tam boşaltma yıkama ve temizlemeyi kolaylaştırır ve kabın dibinde çökelmeleri önler.
- Donanımlar sık sık denetlenmeli ve çökelekler sık sık uzaklaştırılmalıdır.
- Mümkün ise, proses sırasında asılı tanecikler (süspansiyonlar) uzaklaştırılmalıdır.
- Boru hatlarında ortamın her yerde aynı olmasına dikkat edilmelidir.
- Mümkün olduğu kadar teflon gibi absorblayıcı olmayan katı contalar kullanılmalıdır.

2.11.4. Çukur korozyonu

Metal yüzeyinde bazı noktalarda, çeşitli noktalarda başlayan korozyon olayının o noktalarda mikro çukurlar haline dönüşmesi ve gittikçe büyümesi olayıdır. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot metal yüzeyinde açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe derinleşerek metalin o noktada kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur korozyonu çok tehlikeli bir korozyon türüdür.

Çukur korozyonu, metal yüzeyinin herhangi bir noktasında oluşan bir anodik reaksiyon ile başlar ve otokatalitik reaksiyonlar hızlı bir şekilde gelişir. Çukur korozyonu sadece durgun çözeltiler içinde meydana gelebilir. Genellikle borularda, tank tabanlarında, akış hızının azaldığı bölgelerde kendini gösterir. Çukur korozyonuna etki eden başlıca etmenler şunlardır:

Metalürjik farklılık: Bazı metaller özellikle pasifleşebilen metaller çukur korozyonuna dayanıksızdır. Örneğin paslanmaz çelikler, normal çeliklere göre çukur korozyonuna daha az dayanıklıdır.

Çözelti içinde klorür iyonu bulunması: Klorür iyonu, oksitle kaplanmış metal yüzeyinde adsorplanarak yüzeyde bulunan metal oksitlerini metal klorür halinde çözeltiliye çeker. Böylece klorür iyonları çukur korozyonunu hızlandırır.

Çözelti hızının azalması: Çukur korozyonu genelde durgun bölgelerde etkili olur. Eğer çözelti hızı fazla ise çukur korozyonu gelişme ortamı bulamaz.

Çukur korozyonunu önlemede, aralık korozyonu için önerilen yöntemler uygulanır. Çukur korozyonuna uğramış ya da uğrama eğilimli olan malzemeler kesinlikle fabrika ya da donanım için kullanılmamalıdır.

2.11.5. Kabuk altı korozyonu

Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan bir kabuk altında meydana gelen korozyona kabuk altı korozyonu denir. Bu korozyon türü kabuk altının rutubetli olması ve kabuk altının yeterince oksijen almadığı durumlarda gerçekleşir. Kabuk altında sıvı hareketi olmadığından çatlak korozyonuna benzer bir ortam oluşturulmuş olur. Kabuğun altı anot olarak korozyona uğrarken, kabuk çevresi katot olarak korunur.

2.11.6. Filiform korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Filiform korozyonu, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir. Bu korozyon türüne kabuk altı korozyonu da denilmektedir. Korozyon olayı kabuk altında bir solucan hareketine benzer şekilde hareket eder. Bir filiform diğer bir filiformu kesmez. Kesişme halinde yansıma yaparak yoluna devam eder.

Filiform korozyonu mekanizması çatlak korozyonun oluşum mekanizması gibidir. Korozyon kaplamanın zayıf bir noktasından başlar. Bu noktada kabuk altına atmosferden oksijen ve su girişi olur. Kaplama su geçirmediği takdirde korozyon olayı olmaz. Korozyonun başladığı noktada oksijen konsantrasyonu maksimumdur ve korozyonun yürüdüğü yönde gittikçe azalır. Korozyon sonucu metal hidroksiti ve hidrojen iyonları oluşur. Böylece uç kısımda korozyonun devamı için uygun bir ortam (düşük oksijen konsantrasyonu ve düşük pH) sağlanmış olur. Bu nedenle korozyon olayı uç noktadan ileriye doğru hareket eder.

Emaye ve lak kaplamalar içine korozyon inhibitörlerin katılması filiform korozyonların doğası ve yayılması üzerine bağlı olarak az etkimektedir.

2.11.7. Seçimli korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tür korozyona en iyi örnek pirinç alaşımıdır. Çinko bakırdan önce yükseltgenerek korozyona uğrar ve uzaklaşır. Bu seçimli korozyona özel olarak dezinfikasyon denir. Benzer olay diğer alaşımlarda da gözlenir. Alaşımlardan seçimli olarak alüminyum, demir, kobalt, krom ya da diğer elementler uzaklaşır.

Pirinç, yaklaşık %70 bakır ve %30 çinkodan oluşan bir alaşımdır. Başlangıçta sarı renkli olan bu alaşım, çinkonun korozyonundan sonra gittikçe bakır kırmızısı rengini alır. Alaşım poröz bir yapı kazanarak mukavemetini kaybeder. Alaşım içinde çinko oranı arttıkça alaşımın seçimli korozyona dayanıklılığı azalır. Çözeltinin durgun olduğu bölgeler dezinfikasyona daha elverişlidir.

Dezinfikasyon olayı eskiden yalnızca çinkonun çözünerek uzaklaşması ve alaşımın içinde bulunan bakırın iskelet halinde kalması şeklinde açıklanmaktaydı. Son zamanlarda dezinfikasyon korozyonunun mekanizması şu şekilde açıklanmaktadır. Alaşım yüzeyinde çinko ve bakırın her ikisi de çözünerek korozyona uğrar. Çinko çözeltide iyonları halinde kalırken, bakır katodik indirgenme ile yeniden metal haline geçer. Bu olay çözelti içinde oksijen olmadan da yürüyebilir. Bakır iyonları çinkonun korozyonunu hızlandırır. Böylece korozyon olayı sadece yüzeyde kalmaz. Poröz yapı oluşturacak şekilde derinlere doğru ilerler.

Dezinfikasyon korozyonunu önlemek için en uygun yol, alaşım içindeki çinko yüzdesini %15'in altında tutmaktır. Eğer pirinç içine %1 oranında kalay katılacak olursa korozyon direnci artar. Az miktarda arsenik, antimon veya fosfor katkısı inhibitör etkisi yapar.

Sık rastlanan diğer bir seçimli korozyon olayı da, grafitizasyon denilen gri dökme demirde oluşan korozyondur. Gri dökme demir içinde %2-4 oranında karbon bulunur. Dökme demir içinde grafit katot ve demir anot olur. Böylece bir galvanik korozyon olayı gerçekleşir. Demir çözünür ve grafit iskelet halinde kalır. Beyaz dökme demir içinde karbon serbest halde bulunmaz. Bu nedenle beyaz dökme demirde grafitizasyon olayı meydana gelmez.

2.11.8. Taneler arası korozyon

Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Eritilmiş bir metalin katılaşması veya katı halde bulunan herhangi bir ısıtma işlemi tabii tutulması sırasında metal atomu kristallerinin sınır bölgelerinde korozyon açısından zayıf bazı bozukluklar meydana gelebilir. Metal korozif bir ortama

girdiğinde taneler arası korozyon olayı meydana gelir. Bunun en tipik örneği paslanmaz çeliktir. Bu çelikler yüksek sıcaklıkta ısıtılırsa veya kaynak yapılırsa, çelik içindeki karbon ile krom reaksiyona girerek krom karbür bileşiğini (Cr_3C_2) oluşturur. Bu bileşik taneler arasındaki sınırlarda birikerek bu bölgeleri korozyon açısından dayanıksız hale getirir.

Taneler arası korozyon, taneler arasında bulunan herhangi bir safsızlıktan, örneğin bir alaşım elementinin daha fazla bulunması nedeniyle de oluşabilir. Örneğin alüminyum içinde bulunan az miktarda demir, taneler arası korozyona neden olabilir. Çünkü alüminyum içinde çelik çok az çözünür, bu nedenle taneler arasında birikir. Yine buna benzer olarak, paslanmaz çeliklerde taneler arası sınır bölgelerinde krom miktarı çok azdır. Bu bölgeler krom azlığından taneler arası korozyona dayanıksızdır. Taneler arası korozyon bakımından 18-8 paslanmaz çelik çok özel bir durum gösterir. Bu çelik normal hallerde korozyona çok dayanıklı olduğu halde, 500- 800 °C'a ısıtıldığında korozyona duyarlı hale gelir. En şiddetli sıcaklık etkisi 650 °C'ta bir saat bekletildiğinde gösterilir. Bunun nedeni bu sıcaklıkta kromun son derece azalmasıdır. Paslanmaz çeliklerde en az %12 oranında krom bulunmalıdır.

Taneler arası korozyon olayına daha çok kaynak yapılan bölgenin sınır çizgilerinde rastlanır. Bu olaya kaynak çürümesi denir. Kaynak yapılan bölgede sıcaklık yükselir ve taneler arasında krom karbür çökeltisi oluşur. Sıcaklığın etkili olduğu bölgeler korozyon bakımından duyarlı hale gelir. Kaynak sırasında yalnız sıcaklığın yüksekliği değil, sıcaklığın etkime süresi de önemlidir. Bu süre kaynak yapılan malzemenin kalınlığına da bağlıdır. Örneğin ince levhalar kısa sürede kaynak edilip kısa sürede sıcaklığını kaybeder. Bu süre krom karbür bileşiğinin oluşması ve taneler arasında birikmesi için yeterli olmaz. Dolayısıyla bu durumda kaynak çürümesi olayı da meydana gelmez.

2.11.9. Erozyonlu korozyon

Bir metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınması olayına erozyon korozyonu denir. Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon olayı yanında erozyon da meydana gelir. Bu durum korozyon hızının da artmasına neden olur. Bunun nedeni oluşan korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir. Erozyonlu korozyonun tipik bir görünüşü vardır. Akış yönünde gözle görülen oyuklar ve dalga biçiminde yuvarlak oluklar oluşur.

Erozyonlu korozyon bir çok metalde görünmekle birlikte, bu korozyona en duyarlı metal bakır ve bakır alaşımlarıdır. Erozyon korozyonunda yüzey temiz halde olup hiçbir

korozyon ürünü görünmez. Kural olarak erozyon korozyonu etkisi, boruların bükülen yerlerinde, akış rejiminin bozulduğu bölgelerde görülür. Isı değiştiricilerinde akışkanın borulara giriş bölgelerinde, pompalarda sıvı hızının arttığı yerlerde, valilerde erozyon korozyonu sıkça görülür. Eğer sıvı katı partikül taşıyorsa veya hava kabarcıkları varsa erozyon korozyonu şiddeti artar.

Pasifleşme özelliği olan metaller erozyonlu korozyon olayına çok duyarlıdır. Örneğin alüminyum, kurşun ve paslanmaz çelik böyledir. Bu metallerin yüzeyinde erozyon etkisinde kalan bölgelerde pasifleşme tabakası oluşmaz ve metal korumasız kalan bölgelerde şiddetli korozyona uğrar. Erozyon korozyonu ile ilgili hasarları en aza indirmek ya da önlemek için aşağıdaki işlemler uygulanır.

- Erozyon korozyonuna daha dayanıklı malzemeler kullanmak
- Tasarımı iyi yapmak
- Koroziyon ortamının değiştirilmesi
- Malzemeyi kaplamak
- Katodik koruma uygulamak

2.11.10. Oyuk hasarları (kavitasyon)

Oyuk hasarları (kavitasyon), erozyonlu korozyonun özel bir şeklidir. Akışkan içinde bir gaz veya buhar kabarcığının bulunması halinde, bu basınçlı gaz metal yüzeyi üzerinde bulunan herhangi bir engel nedeniyle patlayarak o bölgede yıpranmaya neden olabilir. Bu olay genelde hidrolik türbinlerde, gemi pervanelerinde ve pompa paletlerinde ortaya çıkar.

Oyuk hasarları (kavitasyon) olayının mekanizması şu şekilde açıklanabilir: Normal hızdaki akışlardan çok yüksek olan akış hızlarında bazı bölgelerde vakum oluşabilir. Bunun sonucu olarak sıvı buharlaşabilir veya sıvı içinde bulunan çözünmüş gazlar ayrışır. Böylece sıvı içinde düşük basınçlı gaz kabarcıkları meydana gelir. Bu kabarcıklar akış hızının azaldığı bölgelerde genellikle metal yüzeyine yakın bir yerde sönerler. Bu olay metal yüzeyinde kuvvetli bir emiş yaparak metalin oyulmasına neden olurlar. Genel olarak oyuk hasarlarından (kavitasyon), erozyonlu korozyonu önlemek için uygulanan işlemleri uygulayarak korunabilir.

2.11.11. Stres korozyonu (gerilmeli korozyon çatlaması)

Koroziyon ortamında bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması çabuklaşır. Metal yüzeyinde bulunan herhangi bir çukur veya çatlak

gerilim altında duyarlı hale gelerek korozyonun başlaması için uygun bir ortam yaratır. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, stres altında iken kabuk oluşturamaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur.

Bu tip korozyona saf metallere çok alaşımlar duyarlıdır. Burada önemli olan yalnızca çekme gerilmesidir. Basınç gerilmesinin korozyonu artırıcı etkisi yoktur. Korozif ortam stres korozyonun oluşmasına yardımcı olur. Örneğin amonyaklı ortamda bakır ve bakır alaşımları, klorürlü ortamlarda paslanmaz çelikler, nitrat çözeltileri içinde karbon çeliğinin stres korozyonu daha şiddetli şekilde yürür. Stres korozyonu taneler arası yapıda olabileceği gibi taneler üstü yapıda da olabilir. Stres korozyonunu önlemek için, ya stres korozyonuna dayanıklı malzeme kullanılmalı ya da korozif ortam etkisiz hale getirilmelidir. Stres korozyonunun en çok bilinen şekli, kazanlarda rastlanan kostik kırılabilirliktir. Buhar kazanlarında kazan besleme sularının korozif etkinliğini azaltmak amacıyla suların alkali karakterde olması istenir. Bazı perçin boşluklarında kostiğin buharlaşması sonucu konsantrasyon artışı meydana gelir, bu bölgelerde çatlak oluşabilir.

2.11.12. Yorulmalı korozyon

Periyodik olarak yükleme - boşaltma şeklinde etkiyen dinamik bir stres altında bulunan bir metal zamanla yorulur. Yorulmuş halde bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisi ile çatlayabilir. Yorulma ve korozyonun birlikte etkisi metalin kısa sürede çatlamasına neden olur. Korozyon olayı yorulma etkisi ile birlikte yürürse, parçalanma olayı yalnız başına yorulma, veya yalnız başına korozyon nedeniyle meydana gelen parçalanmadan daha kısa sürede gerçekleşir. Korozyon söz konusu olmadan, yalnızca yorulma etkisi ile bir çok çeliğin çekme dayanımı normal dayanım değerinin yarısına kadar düşebilir. En büyük düşüş, tatlı su, tuzlu su ve rutubetli hava etkilerinin görülmesi halinde görülür. Düşük alaşımlı birçok süper kalite çelikler adi karbon çeliğinden yorulmalı korozyona daha az dayanıklıdır. Yorulmalı korozyonun önlenmesinde ya korozyona daha dayanıklı malzeme kullanılmalı ya da ortam koşulları iyileştirilmelidir. Bu amaçla inhibitörler veya katodik koruma düşünülebilir. Yorulmalı korozyonun etkisinin azaltılmasında tasarım aşaması da önemlidir.

2.11.13. Hidrojen kırılabilirliği

Bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Bunlar metal yüzeyinde adsorbe edilir. Yüzeyde toplanan atomların bir kısmı $H+HV \rightarrow VH_2$ şeklinde birleşerek hidrojen molekülü oluşturularak ortamdan uzaklaşır.

Hidrojen atomların bir kısmı da metal bünyesine girerek metal içindeki boşluklara yerleşir. Daha sonra da bu hidrojen atomları hidrojen molekülü oluşturarak büyük bir hacim artışına neden olur. Hidrojen molekülünün metal içinden difüzyon imkanı olmadığından metal boşluklarında büyük bir basınç yaparak metalin çatlamasına neden olur. Hidrojen atomu yalnız aşırı katodik koruma uygulamasında değil çeşitli olaylarla da meydana gelebilir. Örneğin, elektroliz veya ıslak elektrotlarla yapılan kaynaklarda oluşabilir.

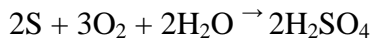
2.11.14. Kaçak akım korozyonu

Bu tür korozyon olayına yeraltı ve sualtı yapılarında sıkça rastlanır. Herhangi bir doğru akım kaynağından yeraltına kaçan akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin bir yeraltı treni veya bir kaynak makinası çevrede bulunan metalik yapılar üzerinde korozyona neden olabilir. Boru hattı zeminden daha iletken olduğu için kaçak akımlar boru hattına girmeyi tercih ederler. Akımın boru hattına girdiği bölgeler katot, akımın borudan çıktığı bölgeler anot olur ve korozyona uğrar.

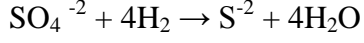
Kaçak akım korozyonunu önlemek için, öncelikle kaçak akımların yapıya girmesinin önlenmesi gerekir. Kaçak akım etkisi altında kalan bölgelere direnç konularak, kaçak akımların bu metal yoluyla taşınması sağlanır. Özellikle raylı taşıt araçlarından çevreye kaçan akımların çevredeki boru hatları üzerindeki korozyonunu önlemek için, boru hattı ile ray arasına ayarlanabilen bir direnç konularak kaçak akımların kontrollü bir şekilde bu metalik bağ üzerinden geçmesi sağlanabilir. Bu yolla hem korozyon önlenmiş hem de gereksiz akım sarfiyatı azaltılmış olur.

2.11.15. Mikrobiyolojik korozyon

Mikrobiyolojik korozyon, bazı mikroorganizmaların korozyon hızını artırması ile olur. Mikroorganizmanın gelişmesi sürecinde asitler ve sülfürler oluşur. Bu bileşenler korozyon hızını artırır. Bazı hallerde mikroorganizmanın kendisi elektrokimyasal reaksiyona katılır. Sülfür bileşikler bakteriler tarafından elementsel kükürt veya sülfata kadar oksitlenebilir. Bazıları da bunun tersi reaksiyonu gerçekleştirir. *Thiobacillus thio oxidans* gibi bazı aerobik bakteriler, her çeşit sülfür bileşimini ve elementsel kükürdü sülfata oksitler. Reaksiyon sonucu sülfürik asit oluşur.



An aerobik bakterilerden olan *desulfovibrio* bakterisi sülfatı indirger. Bu tür bakteriler hidrojeni kullanarak sülfat iyonlarını sülfür haline indirger.



Oluşan sülfür iyonları H_2S haline dönüşerek korozyon hızını artırıcı etki yapar. Bu nedenle mikrobiyolojik korozyon ürünlerinde daima sülfür bileşiklerine rastlanır. Normal de korozyon olayının rastlanmadığı yerlerde mikrobiyolojik korozyona çok ender rastlanır.

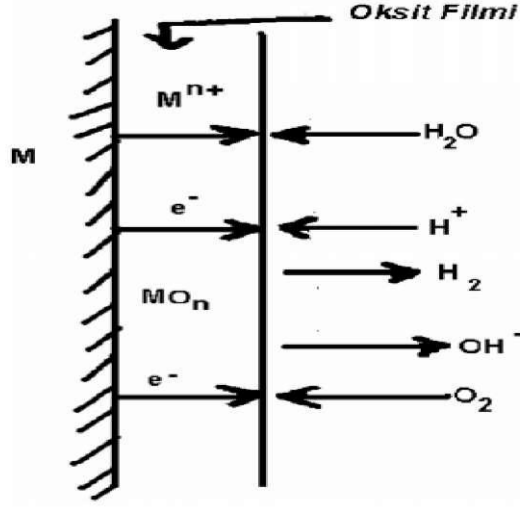
Mikrobiyolojik korozyonu önlemek için, pH derecesinin değiştirilmesi, aralıklı olarak dezenfeksiyon yapılması veya organo metalik metal bileşikleri kullanarak mikro canlıların öldürülmesi yoluna gidilir. Ancak bir çok mikroorganizma bu zehirleyicilere çok kısa zamanda adapte olabilir.

2.12.Pasiflik

Bir metal veya alaşımın termodinamik açıdan elektron vermesi gereken bir ortamda korozyona karşı direnç göstermesine pasiflik denir. Diğer bir ifade ile pasiflik; iyon haline gelen metalin, yüzeyinden uzaklaşıp çözelti içine karışmak yerine oksijenle birleşerek yüzeyde çökelp, metal ile ortam arasındaki bağlantıyı keserek korozyonun daha fazla sürmesinin önlenmesi şeklinde tanımlanabilir.

Bir metalin bulunduğu ortamda potansiyeli kritik bir büyüklüğün üzerine çıktığı zaman (anodik bir potansiyel uygulayarak ya da ortama yükseltgeyici ekleyerek) korozyon hızı önemli miktarda azalıyorsa metal "pasifleşiyor" denir. Basitçe; bir metalin bazı çevre koşullarında elektrokimyasal ve kimyasal tepkime verme yeteneğini yitirmesi olarak tanımlanabilir.

İndirgeme için gerekli elektronlar oksit/çözelti ara yüzüne difüzyon veya tünelleme yoluyla oksit boyunca ilerleyerek ulaşırlar. Oksitlenme reaksiyon hızı metal iyonunun oksit tabakası kalınlığı boyunca yavaş hareketi ile sınırlanmıştır. Oksit tabakası boyunca oluşan elektriksel alanın büyüklüğü metal iyonunu göçe zorlayan faktördür. Elektriksel alan ne kadar büyükse M/MO ara fazında oluşan M^{n+} iyonu o kadar hızlı olarak MO/çözelti ara fazına gider. Oksit tabakası oksitle suyun doğrudan teması sonucunda hidroksit tabakası olarak büyümeye devam eder veya çözelti içinde oluşup oksit filmi üzerinde birikir.



Şekil 2.14. Yük transfer reaksiyonları ve yük transfer işleminin oluşumundan sorumlu pasifleşmenin metal yüzeyinde oluşumu (Doğan 2006).

Metal veya alaşımın korozyon direnci, oksit filminin elektronik ve iyonik iletkenliğine bağlıdır. Örneğin demir oksit gibi bazı oksitler göreceli olarak iyi elektronik iletken ve zayıf iyonik iletkenlerdir. Buna rağmen alüminyum oksidin hem iyonik hem de elektronik bakımından iletkenliği düşüktür. Bu ise, demirin alüminyuma göre korozyon direncinin daha düşük olmasına sebep olur.

Pasif örtünün kararlılığı metal yüzeyine iyi tutunması, ince olması ve düşük çözünme hızına sahip olması gibi bazı koşullara bağlıdır. Yapısı ne olursa olsun bu örtü, metali korozyon a neden olan ortamdan korur niteliktedir ve bu sayede krom- nikel çelikleri, krom çelikleri, bakır-nikel ve titan alaşımları gibi pasifleşme eğilimi yüksek olan malzemeler, korozif etkisi fazla olan oksitleyici ortamlarda güvenilir şekilde uzun süre kullanılabilirler (Uysal 2006).

2.13. Piro ve Türevlerinin Daha Önceki Korozyon Çalışmalarında Kullanımı

B.N.Gurgur ve arkadaşları (1998) yumuşak çelik üzerinde elektrokimyasal sentez yoluyla polipiro filmi oluşturmuşlardır ve yumuşak çeliğin korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Polipiro filmi sulu oksalik asit çözeltisinden sabit yoğunlukta ($1A/cm^2$) akım uygulanarak elde edilmiş bu yolla elde edilen filmlerin yüzeyde tutunması oldukça kuvvetli ve polimer tabakasının düzgün olduğu belirtilmiştir. Yüzeyi polipiro ile kaplı yumuşak çeliğin asidik sülfat çözeltilerinde korozyon davranışları Elektrokimyasal impedans

spektroskopisi tekniği ile incelenmiş ve polipirolün çeliği koruduğu ve korozyon hızını 20 kat düşürdüğü saptanmıştır (B.N. Grgur ve ark. 1998).

Çeliğin korozyonu üzerine inhibitör etkileri bilinen tri etil amin ve alil amin içeren sulu okzalat çözeltisinden galvanostatik yöntemle çelik üzerinde polipirol filmleri oluşturmuşlardır. Bu sentezler farklı pH'larda tekrarlanılarak bu aminlerin polimerizasyon mekanizması üzerine etkileri incelenmiştir. Bu aminlerin pH üzerine etki ettikleri ve dolayısıyla çelik yüzeyinde pasif film oluşumu için geçen süreye (indüksiyon süresi) etki ettikleri ve elde edilen filmlerin daha homojen oldukları ve yüzeye daha kuvvetli tutundukları saptanmıştır (Wencheng Su ve ark. 1999).

Platin elektrotlar üzerinde galvanostatik yöntemle polipirol ve politiyofen filmler oluşturmuş ve bu filmlerin difüzyon davranışları incelemiştir. Bu amaçla elektrot materyale sabit bir akım uygulanmış ve zamanla polimer filmin içerisindeki iyon konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak elektrotun potansiyelindeki değişim bir referansa karşı takip edilmiş buradan da difüzyon hızları belirlenmiştir. Difüzyon katsayılarını iyon büyüklüğü ile ilgili olduğu ve 25°C de $\text{NaSbF}_6 < \text{N}(\text{Bu})_4\text{BF}_4 < \text{NaClO}_4 < \text{LiAsF}_6$ sırasına göre azaldığı saptanmıştır. Her iki polimer de dopinglenmeleri halinde, dopinglenmedikleri koşullara göre daha büyük difüzyon katsayısına sahiptir (F. Mohammad 1999).

Okzalik asit çözeltisinden galvanostatik yöntem ile çelik substratlar üzerinde polipirol filmler oluşturmuş ve bu işlem ortam pH'sı NaHCO_3 ile 1-10 arasında farklı değerlere ayarlanarak farklı sürelerde akım uygulamış, her bir uygulama için yüzey SEM, RAIR, XRD teknikleri ile inceleyerek mekanizmayı aydınlatmaya çalışmışlardır. Akım uygulanmaya başlandığı anda yüzeyde $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ filminin oluşmaya başladığı ve yüzeyin pasifleştiği saptanmıştır. Polipirol oluşum potansiyeline ulaşıldığında bu demir okzalat tabakasının yükseltgenerek bozunması ile açılan yüzeyde aynı anda polipirol filminin oluştuğu zamanla yüzeyin tamamen polipirol ile kaplandığı belirlenmiştir (Su Wecheng ve ark. 2000).

Okzalik asit ve pirol içeren sulu ortamdan galvanostatik yöntemle düşük karbonlu çelik üzerinde polipirole ve poli (N-metil pirol) filmleri oluşturmuş ve bu filmlerle kaplı çeliklerin korozyona karşı dayanımlarını test etmişlerdir. Bu amaçla NaCl içeren korozif test çözeltisi kullanılmış ve EIS ve DC polarizasyon tekniklerinden yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre polipirol korozyon potansiyellerini önemli oranda yükseltirken korozyon akımını ve korozyon hızını düşürmüştür. Polarizasyon eğrileri polipirolün çeliğin anodik çözünmesini azalttığını göstermiştir. EIS ölçümleri sonucunda polipirol-pasif film

kompozitinin çeliğin korozif ortamla temasını önlediğini ve yük transfer mekanizmasına etki ettiğini böylelikle korozyonun yavaşlatıldığını göstermiştir. Poli (N-metil pirol) kaplamanın daha düşük bir korozyon direnci sağlayabildiği yine bu ölçümlerden elde edilen sonuçlardan birisidir (Jude O.Iroh ve ark. 2000).

Polipirol ve poli (N-metil pirol) kaplamaları çelik üzerinde galvanostatik yöntemle oluşturmuş ve bu filmlerin karakterizasyonu SEM, XRD ve FTIR teknikleri kullanılarak yapmışlardır. Daha sonra filmle kaplı çeliklerin korozyon dayanımları ise DC polarizasyon tekniğinden yararlanılarak 1M NaCl çözeltisi içerisinde belirlenmiştir. Sentezin ilk aşamasında meydana gelen $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ pasif tabakasının bozunmadan yüzeyde kalması halinde bu tabakanın üzerinden gelişen polipirol filmlerini yüzeyde tutan adhezyon kuvvetlerinin azaldığı belirlenmiştir. Polipirol kaplamaların poli(N-metil pirol) kaplamalara oranla daha iyi koruma sağladığı ve kaplamaların adhesif özelliklerini ve korozyon performanslarının sentez sırasındaki elektrokimyasal parametrelere ve pH'ya bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir (Wencheng Su ve ark . 2000).

Galvanostatik yöntem kullanılarak (0.2 mA cm^{-2}) altın elektrotlar üzerinde poly(N-ethyl pyrrole) (PEPy) ve poly(N-methylpyrrole) PMPy filmleri oluşturmuşlardır. Sentezler farklı dopant anyonlarının (PF_6^- ve ClO_4^-) varlığında tekrarlanılarak dopant anyonun farklılığı ile substitüye grubun farklılığının elde edilen polimer filmin elektrokimyasal davranışları üzerinde etkileri dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal quartz kristal microbalance (EQCM) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği (EIS) kullanılarak incelemiştirler. PEPy filmi üzerinde yapılan incelemeler, çözücünün difüzyonu, yük kapasitesi ve iyonik iletkenliğin film oluşumu sırasında ortamda bulunan dopant anyonun türüne bağlı olduğu (örneğin ClO_4^- için daha düşük iyonik iletkenlik) PMP filmi için çözücü difüzyonu dopant türüne bağlı olmadığı, PMPy'nin yük kapasitesinin ve iyonik iletkenliğinin PEPy'den daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Hochum Lee ve ark. 2001).

Okzalik asit ve anilin ve pirol içeren sulu çözeltiden potansiyostatik yöntemle düşük karbonlu çelik üzerinde polianilin ve polipirol kompozitleri oluşturmuşlardır. SEM (Taramalı elektron mikroskobu), RAIR (Reflection Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction) ve FTIR kullanılarak yapılan yüzey incelemeleri yüzeyde kompozit oluşumundan önce $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ meydana geldiği, film oluşum potansiyellerine gelindiğinde bu tabakanın bozunmaya başladığı ve aynı anda polimerleşme reaksiyonunun başladığını göstermişlerdir. Akım-zaman değişimlerinin kantitatif incelenmesinden yüzeyde film gelişiminin üç boyutlu olarak gerçekleştiği saptanmıştır (Ramakrish Rajagopalan ve ark . 2001).

Polipirol-poli(eter üretan) (PEU) ve PPy-polietilen-ko-vinil alkol) (EVOH) kompozit filmleri galvanostatik olarak ITO (İndiyum katkılı kalay oksit) elektrotlar üzerine kaplamışlardır. PEU bir elektrolit olarak kullanılmış ve PPy-EVOH/PEU ve PPy-PEU/PEU sistemler oluşturulmuş ve sistemlerin elektrokromik özellikleri karşılaştırmıştır. UV-visible spektrofotometre ve four- probe tekniklerinden yararlanılarak yapılan karşılaştırmalarda PPy-PEU kompozitlerde geçirgenliğin daha iyi olduğu, PPy-EVOH kompozitlerde bir uyarıya cevap verme süresinin daha kısa olduğu belirlenmiştir. Yine PPy-EVOH sisteminin daha uzun süre tekrar tekrar kullanılabilceğini göstermişlerdir (Mitsuhiro Shibata ve ark. 2001).

Galvanostatik olarak demir yüzeyinde PPy filmi oluşturmuş ve bu film üzerine elektrokimyasal olarak Au partikülleri çöktürmüş ve böylelikle hazırlanan elektrodun metanol oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi, SEM, EDX (enerji dağılımlı X- ışınları analizi) ve siklik voltametri teknikleri kullanılarak incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar bu elektrodun çıplak altın elektroda göre daha yüksek bir elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir (H.Hammanche ve ark. 2001).

Nitrik asit ve pirol içeren sulu çözeltiden, potansiyostatik yöntemle (0.8 V vs Ag/AgCl) platin elektrot üzerinde polipirolün elektropolimerizasyonunu sağlamışlardır. Bu polimer kaplı elektrotları farklı destek elektrolit ortamlarında (NaNO_3 ya da HNO_3) 0.3 V ile 0.9 V aralığında bir dizi potansiyellere belirli sürelerde maruz bırakarak, filmlerin bozunma kinetikleri dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak incelenmiştir. 0.3 V ile 0.6 V potansiyel aralığında birinci dereceden bir bozunmanın gerçekleştiği ve bozunmaya ait hız sabiti $k = 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. 0.6 V potansiyel değerinin üzerinde ise uygulanan potansiyel ile orantılı olarak bozunma hızı sabitinin hızla arttığı saptanmıştır (R. Mazeikiene ve ark . 2002).

Okzalik asit çözeltisinde sentezlenen polianilin (PANI) ve polipirol (PPy) filmleri üzerinde, PANI filminin sentezini LiClO_4 içeren asetonitril çözeltisinde gerçekleştirmişlerdir. Bu yolla elde edilen PANI/PANI ve PPy/PANI kaplamaların yumuşak çeliğin korozyonuna karşı etkinliklerini incelemişlerdir. Bu amaçla AC Empedans tekniği ve anodik polarizasyon eğrilerinden yararlanmışlardır. PPy/PANI kaplama sisteminin, % 3.5 NaCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı oldukça etkin bir koruma sağladığını göstermişlerdir (T.Tüken ve ark. 2004).

Yumuşak çeliğin yüzeyinde ince bir polipirol filmini okzalik asit çözeltisinden, siklik voltametri tekniği ile sentezlemişlerdir. Bu filmin üzerinde, daha kalın bir poliindol filmini

asetonitril çözeltilerinden sentezleyerek polipirol/poliindol kaplamayı elde etmişlerdir. Bu kaplama sisteminin yumuşak çeliğin korozyonu üzerine etkilerini incelemek amacıyla AC Impedans tekniğinden, anodik polarizasyon eğrilerinden ve korozyon potansiyeli (E_{kor})-zaman diyagramlarından yararlanmışlardır. %3.5 NaCl çözeltisi korozif ortam olarak seçilmiştir. Polipirol/poliindol kaplamanın yaklaşık 190 saat süreyle etkin bir bariyer özelliği sergilediği ve çeliğe önemli bir koruma sağladıkları gösterilmiştir (T.Tüken ve ark. 2004).

Polianilin(PANI), polipirol(PPy), politiyofen(PTh), poli(3-metil)tiyofen (PMeT), poli(3,4-etilendioksitiyofen) PEDOT gibi elektronik olarak iletken polimerlerde (ECP) oksijen indirgenmesini çalışmışlardır. ECP'lerin katalitik aktivitesinin nedenlerini açıklamak için ECP'nin kuantum-kimyasal modellemesi ve oksijen ile ECP'nin adsorpsiyon komplekslerini incelemiştir. Moleküler yapıların elektronik yapısı ve onların oksijenle komplekslerini hesaplamak için MOPAC'ın PM₃ programı kullanılmıştır. Hesaplamalar, PANi'de kimyasal adsorplanmış oksijen moleküllerindeki bağ sayısının, serbest oksijen molekülü ile karşılaştırıldığında, yaklaşık %30 azaldığını, bağ uzunluğunun %20'den fazla arttığını göstermiştir. Böylece, kimyasal olarak adsorplanmış oksijen moleküllerinin daha yüksek aktivasyon derecesine sahip olduklarını belirleyerek, polimerik yüzeyde indirgenemediğini belirtmişlerdir. Benzer mekanizmanın PPy, PTh ve PMeT'nin aktif karbon atomları üzerinde olduğunu bulmuşlardır (V.G. Khomenko ve ark. 2005).

Hidroklorik asitte bakırın korozyonu ile ilgili bazı anilin türevlerinin bu teorik çalışması anilin- bakır yüzey sistemleri için kluster modelini ve Hartree Fock hesaplamalarını kullanarak yapılmıştır. Anilin molekülleri etkileşmelerinin köşeli yüzey kusurlarında çok olduğunu göstermişlerdir. Adsorpsiyon enerjisinin 30'dan 67 kcal/mol'e arttığını bulmuşlardır. Yüzey kusuru ve anilin molekülündeki amino grubu arasında etkileşim meydana geldiğini belirtmişlerdir. Adsorpsiyon enerjisi anilinin elektron verici yerinde olması ile artar, elektron alıcı yerinde olması ile azalır. Anilin molekülleri ile korozyon inhibisyonunun, kusurlar gibi oldukça aktif yüzeylerdeki lokal özellikler ile ilgili olabileceğini söylemişlerdir. Protonlanmış anilin ve klorür iyonu arasında iyon çifti oluşumu olasılığı ve bunun bakır üzerindeki anilin adsorpsiyonuna etkilerini incelemiştir (J.H. Henriquez-Roman ve ark. 2005).

Suda 0.3 M okzalik asit ve asetonitrilde 0.15 M LiClO₄ olmak üzere iki ayrı çözeltilerden paslanmaz çelik üzerine polipirol filmlerini kalınlıkları 1.7 pm olacak şekilde dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlemiştir. Kaplamaların korozyon performanslarını %3.5 NaCl çözeltisinde incelemiştir. ACN- LiClO₄ çözeltisinden sentezlenen kaplamanın okzalik asit

çözeltisinden sentezlenen kaplamadan daha az gözenekli ve daha dayanıklı olduğunu göstermiştir (Tunç Tüken 2006).

Polipirol filminin su alma ve buna bağlı olarak dayanım yetersizliğinin üstesinden gelmek için pirol ve N-metil pirolün kopolimerizasyonu ve bilayer uygulaması %3.5 NaCl çözeltisinde yapmışlardır. PMPy kaplamanın korozyona karşı etkinliğinin PPy kaplamadan daha az olduğu görülmüştür. Bu PMPy filminin yumuşak çeliğe adsorpsiyonunun zayıf olması ile ilişkilendirilebilir. Film PPy üzerine kaplandığında, korozyona karşı korumanın daha iyi olduğu görülmüştür. Poli(pirol-co-N-metil pirol) okzalik asit çözeltisinden monomerleri değişik oranlarda olacak şekilde sentezlenmiştir. N-metil pirol:pirol oranı 1:3 olan kaplamanın bariyer özelliğinin PPy kaplamadan daha yüksek olduğu görülmüştür. En düşük etkinliğe 1:1 oranda oluşturulan film sahiptir (T. Tüken ve ark. 2007).

Elektrokimyasal olarak sentezlenen polipirol kaplamanın üzerine ince grafit tabaka uygulandıktan sonra son kat olarak diğer polipirol filmi kullanılmışlardır. Sulu NaCl çözeltisinde korozyon dayanımı incelenmiştir. Korozyon testleri olarak elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve potansiyodinamik ölçümler kullanılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlar okzalik asit çözeltisinde, polarizasyon eğrileri sodyum klorür çözeltisinde elde edilmiş olup, grafit tabakanın kaplamanın dayanıklılığını artırdığı gözlenmiştir. Ayrıca Warburg katsayısı değerleri hesaplanmış, zamanla kaplamanın bariyer özelliğinin geliştiğinin gösterilmesinde kullanılmıştır. 96 saat sonunda hidrofobik grafit tabakasının kaplamanın bariyer özelliğini arttırdığı, su alma hızını azalttığı gösterilmiştir (T. Tüken ve ark. 2007).

0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde yumuşak çelik üzerinde methioninin adsorpsiyon karakteristiği elektrokimyasal empedans spektroskopisi, polarizasyon direnci ölçümleri, akım potansiyel eğrileri kullanılarak araştırılmışlardır. Empedans ve polarizasyon direnci yöntemlerinden elde edilen polarizasyon dirençleri uyumludur. Methionin molekülünün HOMO dağılımı en büyük Fukui indeks değeri gösteren atom ile uyumlu bulunmuştur (M. Özcan ve ark . 2007).

Dönüşümlü voltametri (CV), Fourier transform infrared reflectance (attenuated total reflection) FTIR-ATR, Taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik güç mikroskobu (AFM) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile karakterizasyonu yapılan poly(N-metil pirol)(P(NMPy) ile karbon fiber mikro elektrot (KFME) üzerinde elektrokimyasal olarak oluşturulan homopolimer filmlerin süper kapasitif özelliklerini araştırmışlardır. KFME üzerine kaplanan P(NMPy)'nin mikro porozitesi, EIS ölçümlerinde

değişik DC potansiyeller uygulanarak kapasitans ve redoks davranışları araştırılmıştır. P(NMPy)/KFME'nin kapasitans değerleri değiştirilerek uygulanması ile elde edilmiştir. Bu filmin süper kapasitörler ve sekonder piller gibi enerji depolama teknikleri için büyük bir umut olabileceği sonucuna varmışlardır (S. Sarac ve ark . 2008).

2.14. Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri

- ❖ Malzeme seçimi: Korozyonu önlemenin en genel yolu, kullanıldığı yere göre uygun yani en az korozyon reaksiyonu oluşacak şekilde metal ve alaşımlarının seçilmesidir.
- ❖ Ortamın değiştirilmesi: Ortamın değiştirilmesi korozyonun azalmasını sağlar. Bu değiştirmeler çoğu kez şöyledir:
 - Sıcaklığın değiştirilmesi,
 - Hızın azaltılması,
 - Oksijenin ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması,
 - Değişimin değiştirilmesi.
- ❖ İnhibitörler: İnhibitör, bir ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan veya önleyen kimyasal bir maddedir. İnhibitörler ya anot tepkimelerini ya katot tepkimelerini ya da her ikisinin hızlarını azaltarak korozyonu yavaşlatırlar.
- ❖ Dizayn: Bir yapının dizaynı çoğu kez yapım için seçilen gereç ölçüsünde önemli olur. Dizaynda mekanik direnç gereksinimi yanında korozyona karşı direnç de düşünülmelidir.
- ❖ Metal yüzeylerinin ön işleme: Metallerin yüzeylerine çeşitli tipte kaplamalar yapılmadan önce metal yüzeylerinin yağ ve tuz gibi kirlere, oksit katmanları ve pas gibi oksitlerden özenle temizlenmesi gerekir.
- ❖ Kaplamalar: Metalin, başka bir metal ile veya ametal bir madde (fosfat gibi) ile kaplanması sonucunda, metal ve ortamı arasında etkili bir engel oluşur. Her iki yolla da tam bir engel sağlanmalıdır. Gözeneklilik gibi kusurlar, hızlı lokalize korozyonlara neden olur.
- ❖ Anodik koruma: Elektrokimyasal ya da aktif koruma yöntemlerinden biridir. Anodik koruma tekniği elektrot kinetiği ilkeleri kullanılarak geliştirilmiştir. Bir metali anodik olarak korumak için potansiyostat kullanılır.

❖ Katodik koruma: Katodik korumanın temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Katodik koruma boru hatları, gemiler, limanlar v.b., toprak ve su gibi elektrolit ortamlarına gömülmüş ya da daldırılmış yapılara uygulanır (Nagels ve ark. 2002)

2.15.Korozyon Hızı Ölçüm Yöntemleri

2.15.1.Elektrokimyasal teknikler yardımı ile korozyon hızının ölçülmesi

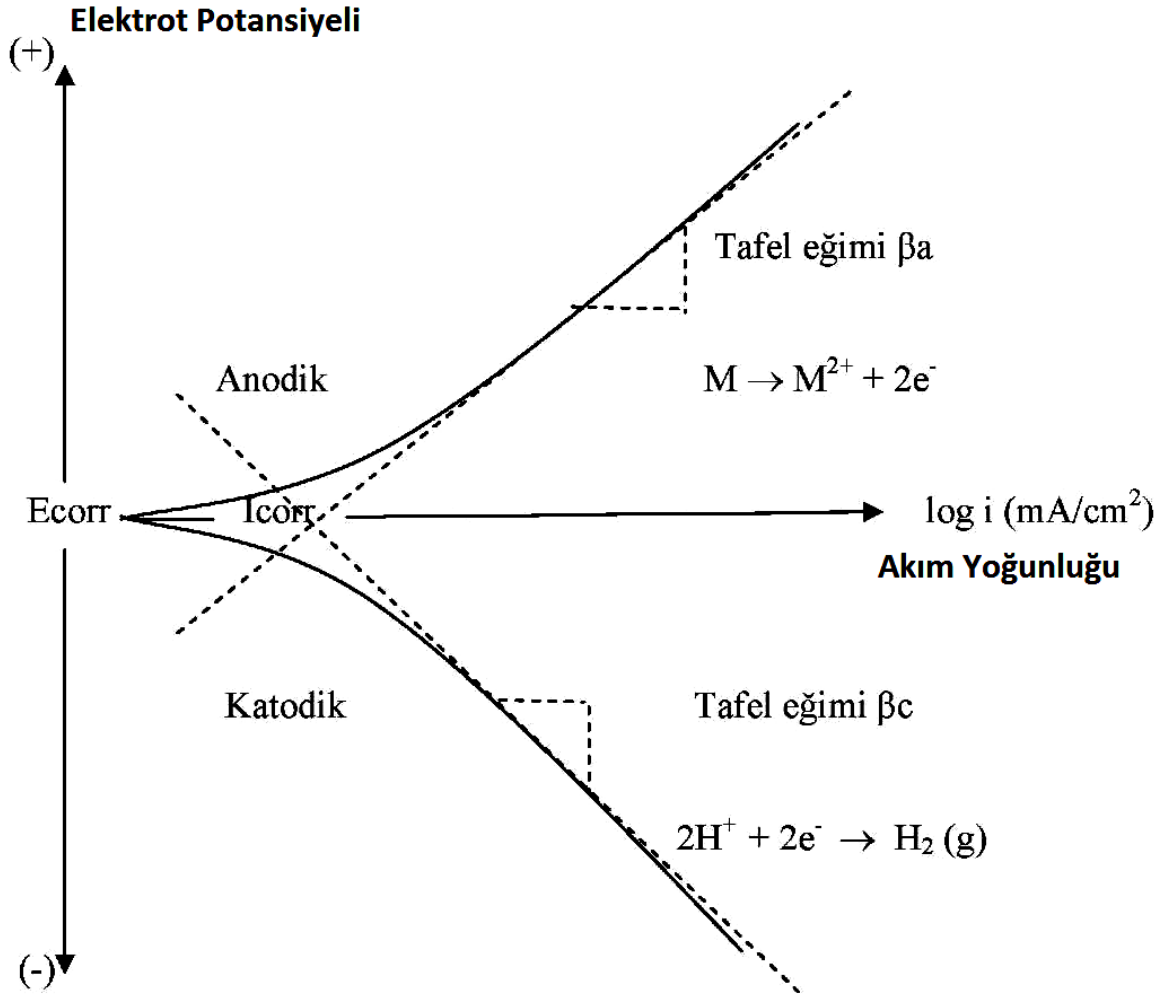
Son yıllara kadar korozyon hızının ölçülmesi birim zamandaki kütle kaybının belirlenmesine dayanıyordu. Bu yöntemle korozyon hızını belirleme hem uzun zaman alıyor hem de bize ortalama hızını veriyordu. Son yıllarda gelişen elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının ölçümü anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinden biri veya ikisinin birlikte kullanılmasına dayanmaktadır.

2.15.2.Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Korozyon metal ve çözelti arasında anodik ve katodik reaksiyonların oluşup dengeye gelmesiyle oluşur. Anodik reaksiyonda açığa çıkan elektron katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Bu yolla korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metalin anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımı ölçülerek yapılır. Bu yöntemle korozyon olaylarında anot ve katot yüzeyleri birbirinden ayrılmadığından, iki kutup arasındaki akım dolaylı olarak ölçülür. Bu ölçüm korozyon hızı olarak kabul edilir.

Bu yöntemde de akım-potansiyel ölçümü vardır. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanır ve diğerinin değişimi kayıt edilir. Sabit potansiyelde akım değerlerinin ölçülmesi potansiyostatik yöntem, değiştirilen potansiyellere karşılık gelen akım şiddetlerinin ölçülmesi ise potansiyodinamik yöntemdir.

Korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel Eğrileri deneysel olarak belirlenir. Bu eğrileri çizebilmek için, çalışılacak potansiyel aralığı korozyon hızının belirleneceği yöntemle göre seçilir. Şekil 2.15 'de görülen E - log i polarizasyon eğrisi elde edilir. Şekil 2.15 'den görüldüğü gibi uygulanan dış akım belli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon eğrisinde lineer bölge oluşuyor. Uygulanan dış akımın lineer olarak değiştirdiği bu bölgelere "Tafel Bölgesi" denir. Korozyon potansiyelinden başlayarak katodik ya da anodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğimleri olarak bilinir (Şekil 2.15). Bu eğrilerin ekstrapolasyonu alındığında kesişen noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli, buna karşılık gelen akım ise korozyon akımıdır.



Şekil 2.15. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilip korozyon hızı bulunur. Yani Tafel elektropolasyonu yönteminde anodik ve katodik Tafel eğrilerinin çizgisel olan kısımları azaltılıp kesim noktalarından korozyon hızı ve korozyon potansiyeli bulunur.

Anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda gerçekleştiğinden elektrot potansiyeli karma bir potansiyel değere yani E_{kor} 'a ulaşır. Buna karşılık gelen akımda I_{kor} u verir.

2.15.3. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi

Korozyon hızı belirlemenin bir diğer yolu da polarizasyon direnci yöntemidir. Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde korozyon potansiyeli civarında uygulanan AI akımı ile oluşan AE potansiyel farkı arasında aşağıdaki doğrusal bağıntı vardır.

$$AE / AI = \beta_a \cdot \beta_c / [2.303 I_{kor} (\beta_a + \beta_c)]$$

Buradan I_{kor} çekilirse:

$$I_{kor} = 1/R_p \{ [\beta_a \cdot \beta_c] / [2.303 (\beta_a + \beta_c)] \}$$

Burada R_p polarizasyon direnci ve β_a , β_c sırasıyla anodik ve katodik Tafel eğimleridir.

Bu çizgisel bağıntı en çok 10 mV'a kadar uygundur. Denklem bazı ihmaller yapılarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

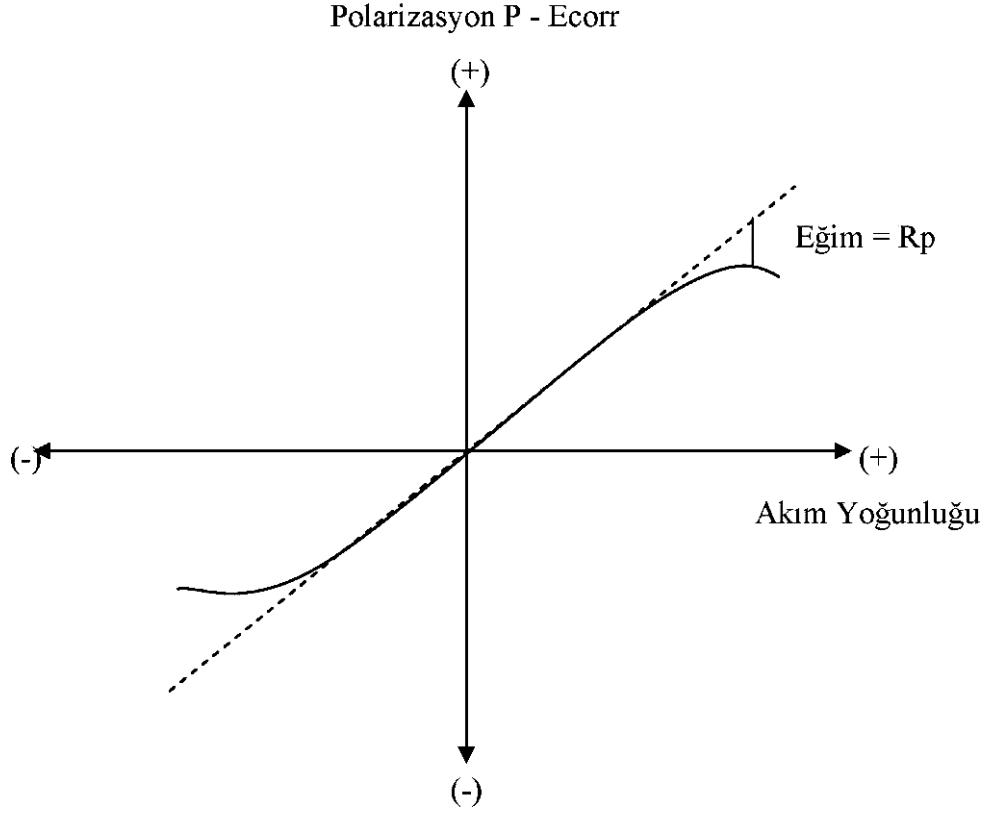
$$\beta_a \cdot \beta_c / [2.303 (\beta_a + \beta_c)] = \beta \text{ yazılarak}$$

$$I_{kor} = \beta \cdot AI / AE \text{ elde edilir.}$$

Buradan I_{kor} deneysel değerlerin denklemde yerine konulması ile bulunabilir. Doğru sonuçlar için P_a ve P_c polarizasyon eğrilerinden elde edilmeli, yaklaşık sonuçlarda ise β_a ve β_c 0.12 V kabul edilip yani B 0.026 V kabul edilerek elde edilebilir.

Metot hem doğru hem de alternatif akım tekniklerine uygulanabilir. Alternatif akım tekniklerinde $AE / AI = R_p$ alınıp denklemde yazılırsa $I_{kor} = B / R_p$ bulunur.

R_p yi hesaplamak için AE - AI eğrileri çizilmelidir. Bu da değişken bir direnç sağlayan güç kaynağından elektrot ile karşı elektrot arasına potansiyeller uygulayıp akım değerleri ölçülerek yapılır. Bu metotta uygulanan potansiyelin değişme hızı 0.1 - 10 mV arasındadır. Yavaş potansiyel değişimlerinde daha doğru sonuç elde edilir.



Şekil 2.16. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi

I_{kor} ile ağırlık azalması arası ilişki aşağıdaki denklemle verilir:

$$I_{kor} = A_m \cdot F \cdot n / A_t \cdot M_k$$

Burada; A_m : ağırlık azalması, F : Faraday sabiti; n : alınan- verilen elektron sayısı, M_k : metalin atom gramının kütlesi, A_t : zaman aralığıdır.

2.15.4. Potansiyodinamik metod

Potansiyostatın voltajı bir elektrik motoru yardımıyla sürekli olarak değiştirilirken akım sürekli olarak ölçülür. Voltaj değiştirilmesi de 1V / dk ile 1V / saat arasında çalıştırılabilir. Bu metot metal ve alaşımların pasifleşme özelliğini incelemeye kullanılır. Potansiyodinamik tarama boyunca metal yüzeyinde çok sayıda farklı reaksiyon oluşabilir. Çoğunlukla anodik polarizasyonda aktif pasif trans pasif ve yeniden pasifleşme gibi çeşitli

bölgeler oluşur. Bu bölgelerden metal veya alaşım için korozyon akımı, potansiyeli, pasifleşme kararlılığı ya da polarize edilerek pasifleştirilebileceği hakkında bilgi edinilebilir.

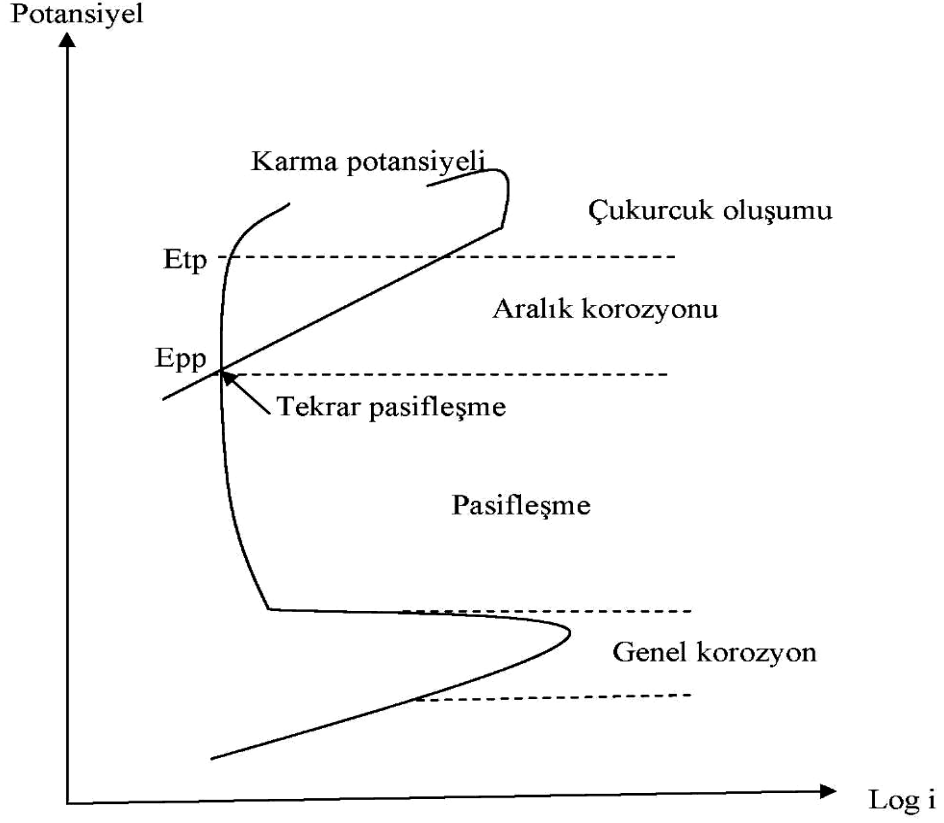
Pasif bölgenin akımı ve trans pasif bölgenin potansiyelinden pasifleşmenin ölçüsü ve oluşan pasif filmi ne kadar kararlı olduğu hakkında da bilgi edinilebilir. Düşük taramalarda iyi bir kararlı hal elde edilebilir.

2.15.5. Dönüşümlü polarizasyon

Dönüşümlü voltametri ile aynı prensibe göre çalışır. Bu tekniğin amacı çukurcuk korozyonunun oluşma eğilimini nitel olarak belirlemektir.

Anodik yönde korozyon potansiyelinden başlayarak potansiyel taraması yapılır. Ölçülen akımın aniden artış gösterdiği veya belli potansiyele ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yönde yapılan taramada ani artışın olduğu potansiyel çukurcuk potansiyelidir. İleri ve geri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele koruma potansiyeli denir.

Çukurlaşma potansiyeli üzerindeki potansiyelerde çukurcuk oluşumu başlar. Çukurcuk ve koruma potansiyeli arasında çukurcuk oluşumu durur ancak daha önceden oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki tarama eğrisi arası fark ne kadar büyükse o kadar çukurcuk oluşumu vardır. Aradaki fark ne kadar düşükse çukurcuk oluşumu o kadar azdır. Koruma potansiyeli çukurcuk potansiyelinden büyükse çukurcuk oluşmaz.



Şekil 2.17. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi

2.15.6. Galvanik eşleşme

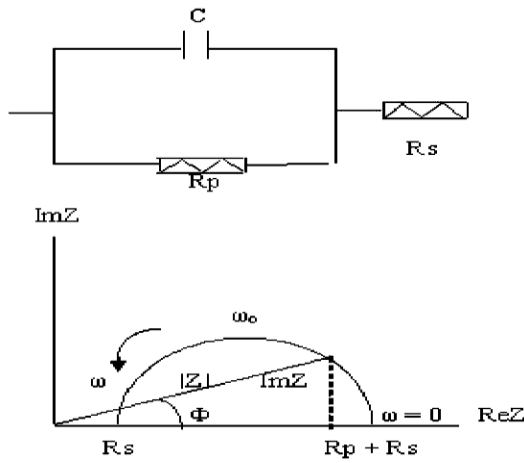
Galvanik korozyon tekniğinin amacı metalin korozyona uğrayıp uğramayacağını nitel olarak anlamaktır. İki farklı metal korozif bir ortama daldırıldığında aralarında oluşan potansiyel fark nedeni ile elektron geçişi olur. Aralarında anot ve katot reaksiyonu gerçekleşerek galvanik korozyon oluşur. Bu korozyon sıfır dirençli ampermetre ile ölçülebilir. Cihaz aynı anda iki elektrot arası geçen akım ve potansiyeli ölçer.

2.15.7. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Alternatif akımın direncine elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) denir . Bu teknik korozyon hızını ölçmede, inhibitör etkinliğinin kaplama üzerine etkisini incelemde, yüzeyde oluşan pasif tabakanın incelenmesinde, malzeme seçiminde, yarı iletkenlerde ise fotovoltatik çalışmalarda kullanılmaktadır (Nguyen ve ark . 1999 , Skotheim ve ark . 1986, Beck ve ark. 1994, Su W. ve ark . 1997, Application G 61. 1991)

Avantajı uygulanan alternatif akımla yüzey yapısının zarar görmemesidir. Tafel ekstrapolasyonu ve polarizasyon direnci gibi yöntemlerde DC yapıldığı zaman yüzey zarar görmektedir. Bu yöntemle elektrokimyasal hücreyi gösteren bu elektronik devre dizayn edilebilir. Şekil 2.18'de elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrot, direnç ve kapasiteden oluşan tipik bir devre vardır.

Elektronların geçişini engelleyen zorluk olarak adlandırılan empedans büyüklükleri kompleks sayı ile ifade edilir. Direnç kompleks sayının reel kısmını, X_c (Kapasitans) ve indüktans (X_L) imajiner kısmını oluşturur. Empedans ölçmede kullanılan bir devrede imajiner empedans ile reel empedansın değişimi Nyquist diyagramı ile verilmiştir.



Şekil 2.18. Nyquist Diyagramı

R_p ; polarizasyon direnci, R_s ; çözelti direnci ve Z ; empedans.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

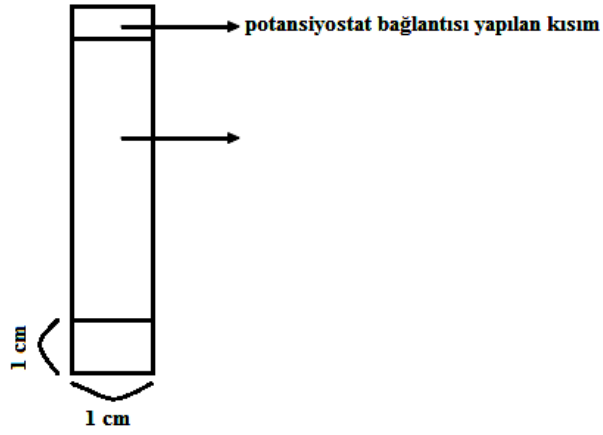
3.1. Kullanılan Malzemeler

Alüminyum çalışma elektrodu ASM Eloksal Alüminyum Ltd. Şti. den temin edilmiştir. Kaplama ve korozyon testlerinde çalışma elektrodu olarak 2.0 cm² yüzey alanına sahip, Çizelge 1'de kimyasal bileşimi verilen, 1050 serisi, dövme alaşımı alüminyum elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrodunun kaplama yapılacak yüzeyi açık kalacak şekilde diğer yüzeyler Şekil 3.1'de görüldüğü gibi epoksi reçine, sertleştirici ve hızlandırıcı karışımı kullanılarak soğuk gömme yöntemi ile yine silindirik şekilde kapatılmıştır.

Döngülü voltametri üç elektrotlu elektrokimyasal hücre içerisinde (Al1050, çalışan elektrot olarak, platin tel karşıt elektrot olarak ve doymuş Ag/AgCl (3.5 M KCl) referans elektrot olarak) Faraday kafesi, BASI Cell Stand C₃ ve IVIUMSTAT-cihazı kullanılarak uygulanmıştır. Elektro-kaplanmış KFME (Karbon fiber mikro elektrot) FTIR reflektans spektroskopisi (Perkin Elmer, Spectrum One B, Evrensel ATR ilavesi) kullanılarak karakterize edilmiştir. Perkin Elmer spektrum yazılımı 650- 4000 cm⁻¹ arasında FTIR-ATR ölçümü yapmak için kullanılmıştır. Modifiye KFME asetonitril çözücüsü ile yıkanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dispersif X-ışınları analiz (EDX) ölçümleri Carl Zeiss Leo 1430 VP Model cihazı ile alınmıştır. Kalınlıkta artışın ortalama değeri kaplanmamış KFME un çapı göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Etüv (Memmert), Isıtıcı Karıştırıcı (Heidolph MRHei-Standard), Hassas Terazî (Precisa XB 620M), ve Saf su cihazı (ELGA DV25) cihazları, Ultrasonik banyo (Elma), Kameralı mikroskop (TENSION) değişik deney aşamalarında kullanılmıştır.

Çizelge 1. Deneylerimizde kullandığımız Al 1050 serisinin alaşım değerleri.

Al	Fe	Si	Mn	Cu
99.58	0.30	0.09	0.02	0.01



Şekil 3.1. Alüminyum çubuk çalışma elektrodunun şekli

Karşı elektrot

Karşı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Platin tele bağlı iletken tel ise çözeltinin temas etmeyeceği şekilde cam boru içinden geçmektedir.

Referans elektrot

Deneysel çalışmalarda referans elektrot olarak gümüş (Ag) tel kullanılmıştır.

Kaplama ve korozyon hücresi

İletken polimer kaplama çalışmalarında ve korozyon testlerinde 45cc'lik, pyrex camdan yapılmış hücre kullanılmıştır. Hücrenin üst kısmından alüminyum çalışma elektrodu, yan boyunlardan ise platin karşı elektrot ve referans elektrot daldırılmıştır.

Kimyasal maddeler

Deneyselerde kullanılan kimyasallar; Piyrol (PPy) ,97.5% (Sigma-Aldrich), Titanyum (IV) oksit (TiO_2), 99.5% (Sigma-Aldrich) , Sodyum klorür (NaCl), (Sigma-Aldrich) Nitrik asit (HNO_3), (Sigma-Aldrich) Sodyum hidroksit (NaOH), (Sigma-Aldrich), Metanol, Asetonitril 1050 Alüminyum Elektrot (Asm Eloksal Alüminyum Ltd. Şti.) Ag/AgCl elektrot

(BASİ) Platin Elektrot (BASİ) Etanol Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Bütün kimyasallar analitik derecede saflıktadır ve başka bir işlem yapılmadan deneylerde kullanılmıştır.

Potansiyostat/Galvanostat

Kaplama ve korozyon test çalışmalarında ivium vertex marka cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz Şekil 3.2' de görülmektedir. Bu cihaz iviumstat programı ile donanımlı olan bir bilgisayara bağlı olup, deneysel çalışmaların kontrolü bu bilgisayardan yapılmaktadır.

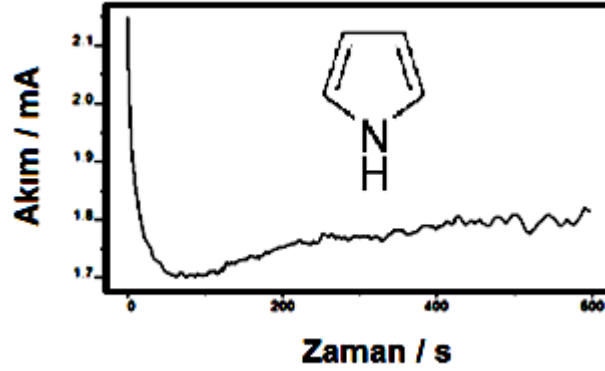


Şekil 3.2. İvium vertex potansiyostat cihazının fotoğrafı

Numunelerin yüzey incelemelerinde ve yüzey mikro fotoğraflarının çekilmesinde Bestscope marka optik mikroskop kullanılmıştır.

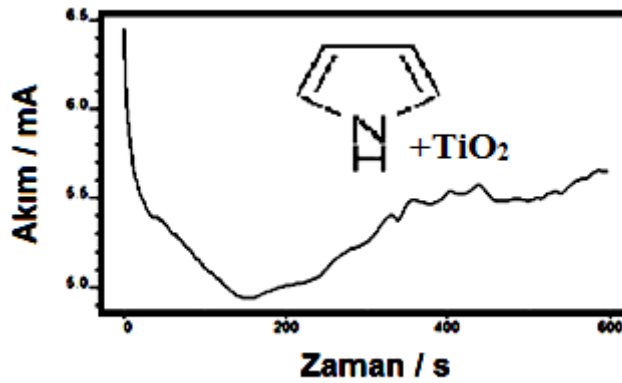
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. PPy ,PPy /TiO₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin kronoamperometrik kaplama görüntüleri



Şekil 4.1.Py 'ün Al1050 elektrot üzerine 1.0 V sabit potansiyelde [Py]₀= 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M Okzalik asit/asetonitril çözeltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması

Hata! Yer işareti tanımlanmamış.



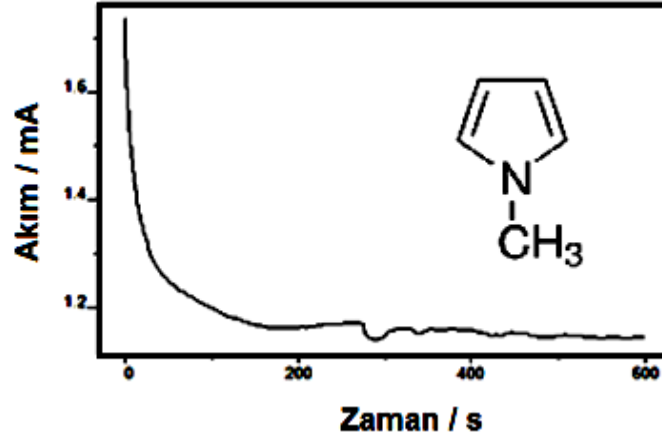
Şekil 4.2. Py/TiO₂ 'nin Al1050 elektrot üzerine 1.0 V sabit potansiyelde [Py]₀= 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M Okzalik asit/asetonitril çözeltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması

Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

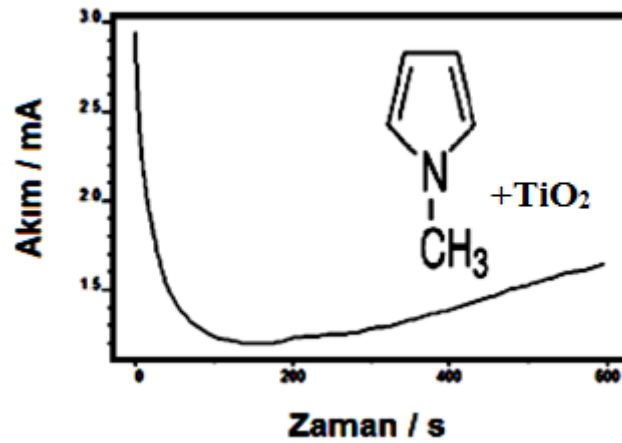
Şekil 4.1 ve 4.2' de görüldüğü üzere PPy ve PPy/TiO₂ nanokompozit filmleri Al 1050 elektrot üzerine 1.0 V sabit potansiyelde [Py]₀ =0.1 M başlangıç monomer derişiminde 600 s

süre ile 0.5 M okzalik asit/asetonitril çözeltisi içerisinde kronoamperometrik kaplaması verilmiştir.

Akımın zamanla azalması ve belirli bir süre sonra dengeye gelmesinden kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.3. P(N-MPy) nin Al1050 elektrot üzerine 1.0 V sabit potansiyelde $[N-MPy]_0 = 0.1$ M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M Okzalik asit çözeltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması



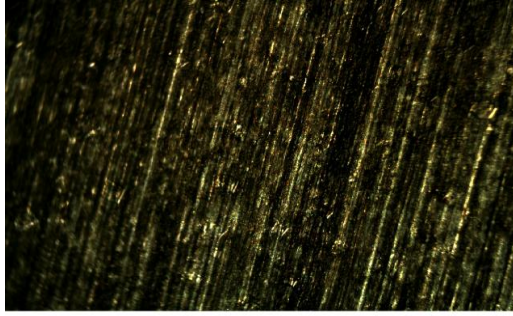
Şekil 4.4. P(N-MPy)/TiO₂ 'nin Al1050 elektrot üzerine 1.0 V sabit potansiyelde $[N-MPy]_0 = 0.1$ M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M Okzalik asit çözeltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması

Şekil 4.3 ve 4.4 'de görüldüğü üzere P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmleri Al 1050 elektrot üzerine 1.0 V sabit potansiyelde $[N-MPy]_0 = 0.1$ M başlangıç

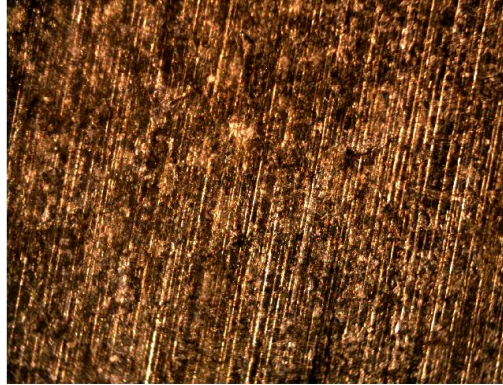
monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5M okzalik asit çözteltisi içerisinde kronoamperometrik kaplaması verilmiştir.

Akımın zamanla azalması ve belirli bir süre sonra dengeye gelmesinden kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir.

4.2. PPy ,PPy /TiO₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin optik mikroskop görüntüleri



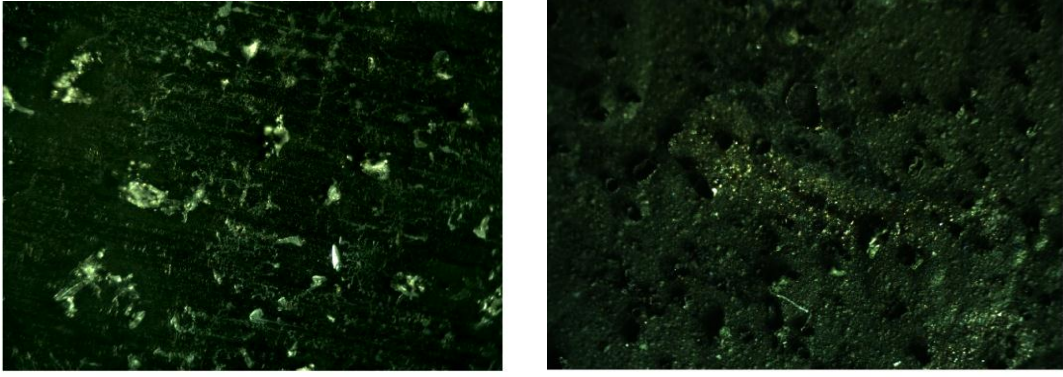
Şekil 4.5. P(N-MPy) için 1.0 V sabit potansiyelde, [N-MPy]₀= 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M Okzalik asit çözteltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması sonrası kaplamanın kameralı optik mikroskop görüntüsü



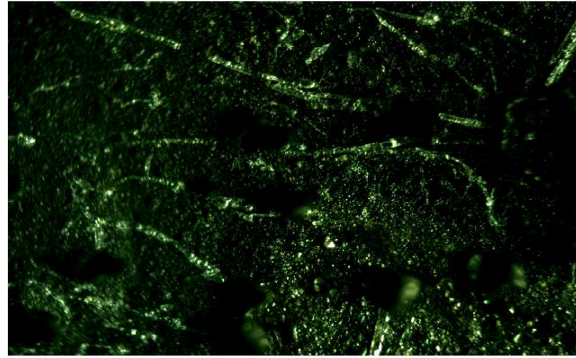
Şekil 4.6. P(N-MPy)/TiO₂ için 1.0 V sabit potansiyelde, [N-MPy]₀= 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 600 süre ile 0.5 M Okzalik asit çözteltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması sonrası kaplamanın kameralı optik mikroskop görüntüsü

P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin 1.0V sabit potansiyelde [N-MPy]₀ =0.1 M okzalik asit çözeltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplanması sonrası filmlerin kameralı optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.5 ve 4.6' de verilmiştir. Al1050 elektrot yüzeyinde kaplı olmayan elektroda göre değişme olduğu görülmektedir.

0.1 M P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ 'nin 0.5 M okzalik asit çözeltisi içerisinde Al1050 elektrot yüzeyine kaplaması sonrası incelenen optik mikroskop görüntülerinden kaplı olmayan Al1050 elektroda göre yüzey morfolojisinin değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7. PPy için 1.0 V sabit potansiyelde, [Py]₀= 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M okzalik asit/asetonitril çözeltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması sonrası kaplamanın kameralı optik mikroskop görüntüsü



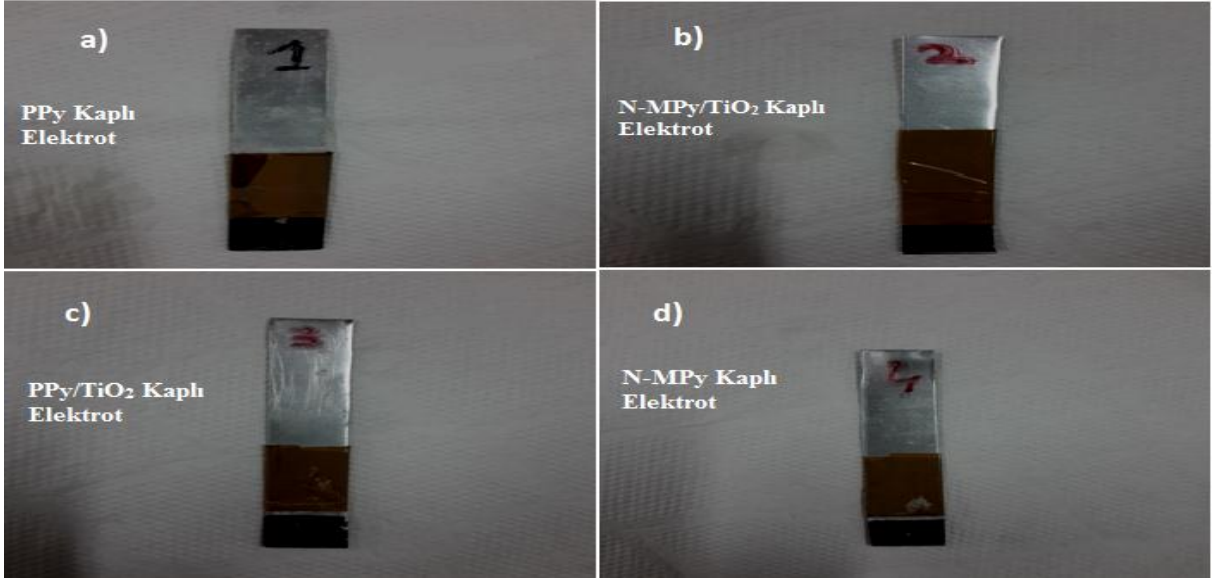
Şekil 4.8. PPy/TiO₂ için 1.0 V sabit potansiyelde, [Py]₀= 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 600 s süre ile 0.5 M okzalik asit/asetonitril çözeltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplaması sonrası kaplamanın kameralı optik mikroskop görüntüsü

PPy ve PPy/TiO₂ nanokompozit filmlerinin 1.0 V sabit potansiyelde [PPy]₀ =0.1 M okzalik asit çözeltisi /asetonitril içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplanması sonrası filmlerin kameralı optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.7 ve 4.8 'de verilmiştir. Al 1050 elektrot yüzeyinde kaplı olmayan elektroda göre değişme olduğu metal yüzeyinde homojene yakın kaplama yapıldığı görülmektedir.

4.3. PPy ,PPy /TiO₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin kaplamalardan sonraki yüzey görüntüleri

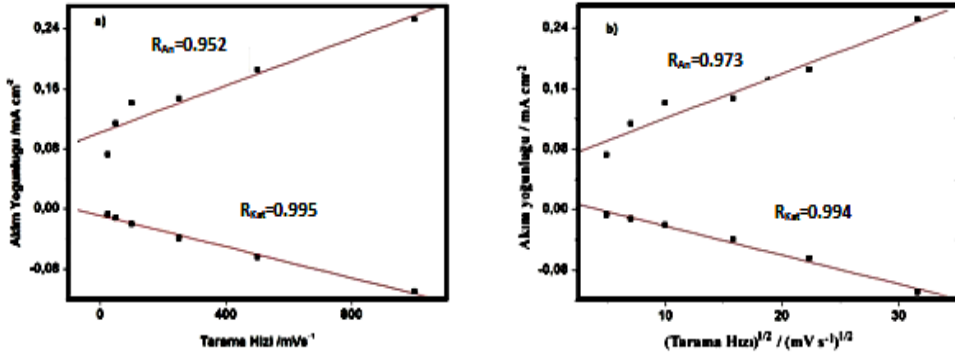


Şekil 4.9. Monomerlerin Al1050 üzerine elektrokimyasal yöntemle kaplanması sonucu elde edilen kaplamaların toplu fotoğraf görüntüleri 1)PPy kaplama ; 2)P(N-MPy)/TiO₂ kaplama ; 3)PPy /TiO₂ kaplama ; 4) P(N-MPy) kaplama



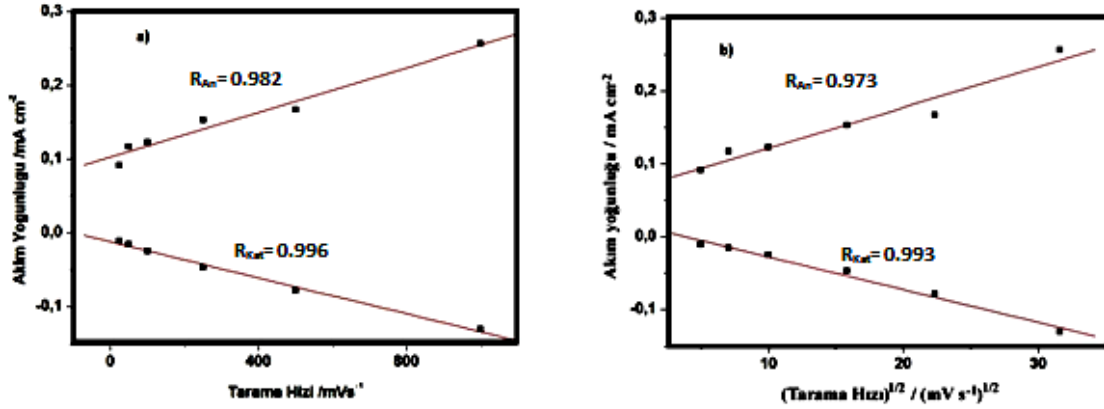
Şekil 4.10. a) PPy kaplamanın fotoğraf görüntüsü b) P(N-MPy) / TiO₂ kaplamanın fotoğraf görüntüsü c) PPy/TiO₂ kaplamanın fotoğraf görüntüsü d) P(N-MPy) kaplamanın fotoğraf görüntüsü

4.4. PPy , PPy /TiO₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin karakterizasyon yöntemleri



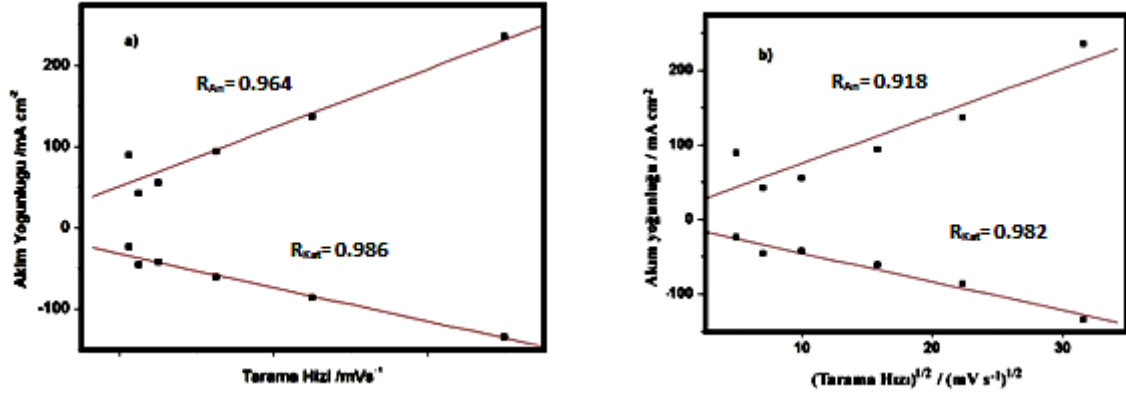
Şekil 4.11. a) P(N-MPy) nin glassy karbon elektrot üzerine 0.0-1.6 V potansiyel aralığında, [N-MPy]₀ = 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 10 mVs⁻¹ tarama hızında, 0.1 M NaClO₄/ ACN içerisinde, camsi karbon elektrot üzerine kaplaması sonrası monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs⁻¹ arasında değişen tarama hızlarında alınmış kronoamperometrik kaplama grafiğinden elde edilmiş tarama hızı- akım yoğunluğu b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

Modifiye elektrodun redoks davranışı Randless-Sevcik denklemine göre yorumlanmıştır (Ates 2013). $i = (2,69 \times 10^5) \times A \times D^{1/2} \times C_0 \times v^{1/2}$. Bu denklemde, v ($V s^{-1}$) olarak tarama hızı, D ($cm^2 s^{-1}$) olarak elektroaktif türün difüzyon katsayısı, C_0 (mol/L) elektroaktif türün çözelti içerisindeki konsantrasyonudur. Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen Regrasyon katsayısının karesi $R^2_{An} = 0.973$ ve $R^2_{Kat} = 0.993$, Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen $R^2_{An} = 0.982$ ve $R^2_{Kat} = 0.996$ değerlerinden düşüktür. Dolayısıyla elektrotun ince film kontrollü bir redoks davranışı gösterdiği tespit edilmiştir.



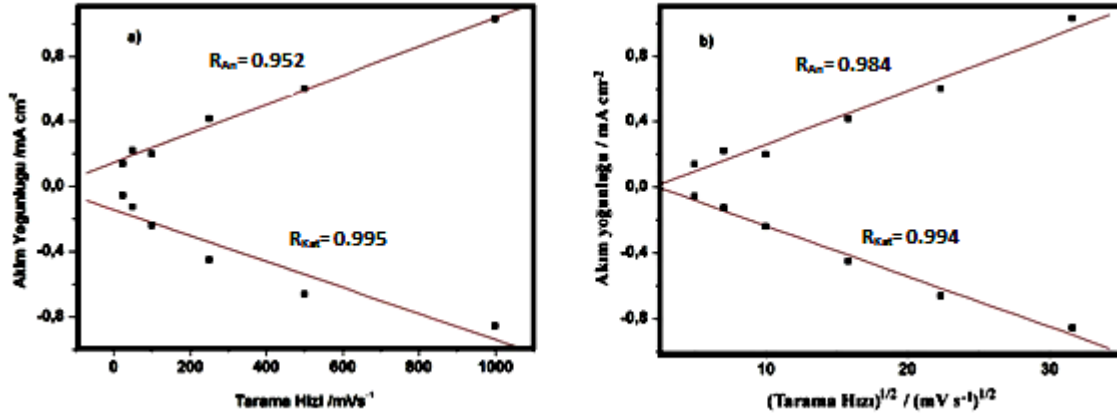
Şekil 4.12. a) P(N-MPy) /TiO₂ nin glassy karbon elektrot üzerine 0.0-1.6 V potansiyel aralığında, [N-MPy]₀ = 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 10 mVs⁻¹ tarama hızında, 0.1 M NaClO₄/ ACN içerisinde, camısı karbol elektrot üzerine kaplaması sonrası monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs⁻¹ arasında değişen tarama hızlarında alınmış kronoamperometrik kaplama grafiğinden elde edilmiş tarama hızı-akım yoğunluğu b) tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen Regrasyon katsayısının karesi $R^2_{An} = 0.973$ ve $R^2_{Kat} = 0.994$, Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen $R^2_{An} = 0.952$ değerinden yüksek $R^2_{Kat} = 0.995$ değerinden düşüktür . Dolayısıyla elektrotun hem ince film hem de difüzyon kontrollü bir redoks davranışı gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. a) PPy nin camısı karbon elektrot üzerine 0.0-1.6 V potansiyel aralığında, [Py]₀= 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 10 mVs⁻¹ tarama hızında, 0.1 M NaClO₄/ACN içerisinde, camısı karbon elektrot üzerine kaplaması sonrası monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs⁻¹ arasında değişen tarama hızlarında alınmış kronoamperometrik kaplama grafiğinden elde edilmiş tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu b) tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen Regrasyon katsayısının karesi R²_{An} = 0.918 ve R²_{Kat} = 0.982, Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen R²_{An} = 0.964 ve R²_{Kat} = 0.986 değerlerinden düşüktür. Dolayısıyla elektrotun ince film kontrollü bir redoks davranışı gösterdiği tespit edilmiştir.



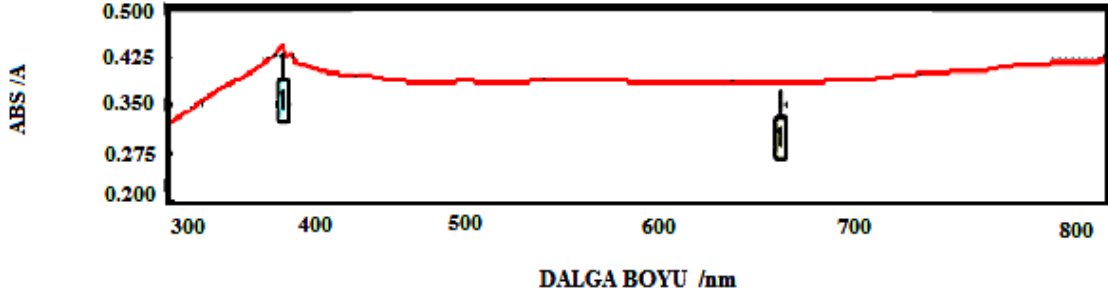
Şekil 4.14. a) PPy/TiO₂ nin glassy karbon elektrot üzerine 0.0-1.6 V potansiyel aralığında, [Py]₀= 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 10 mVs⁻¹ tarama hızında, 0.1 M NaClO₄/ ACN içerisinde, camısı karbon elektrot üzerine kaplaması sonrası monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs⁻¹ arasında değişen tarama hızlarında alınmış kronoamperometrik kaplama grafiğinden elde edilmiş tarama hızı-akım yoğunluğu b) tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen Regrasyon katsayısının karesi $R^2_{An}= 0.984$ ve $R^2_{Kat}=0.994$, Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen $R^2_{An}=0.995$ değerinden düşük $R^2_{Kat}= 0.950$ değerinden yüksektir . Dolayısıyla elektrotun hem ince film hem de difüzyon kontrollü bir redoks davranışı gösterdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 2. Polimer ve nanokompozitlerin monomersiz ortamda redoks davranışlarını gösteren tablo

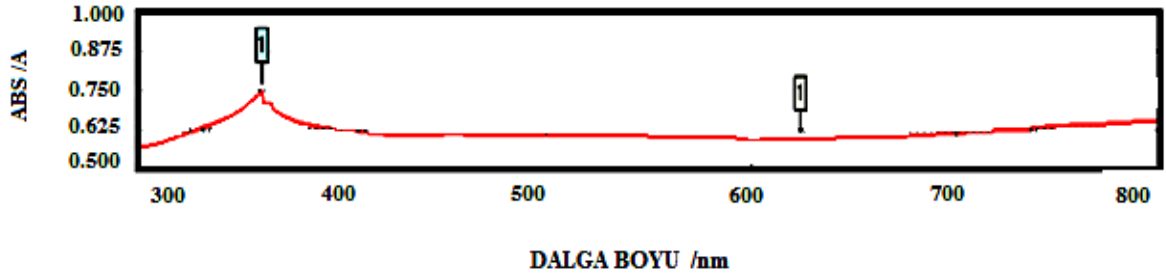
Polimer-Nano Kompozit	Tarama Hızı mV/Sn ⁻¹		(Tarama Hızı) ^{1/2} (mV/Sn ⁻¹) ^{1/2}		Durum
	R _{An}	R _{Kat}	R _{An}	R _{Kat}	
PPy	0.9647	-0.986	0.918	-0.982	İnce Film
PPy/TiO ₂	0.995	-0.950	0.984	-0.994	İnce Film ve Difüzyon Kontrollü
N-MPy	0.982	-0.996	0.973	-0.993	İnce Film
N-MPy /TiO ₂	0.952	-0.995	0.973	-0.994	İnce Film ve Difüzyon Kontrollü

4.5. PPy , PPy /TiO₂ ,P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin UV-Vis görüntüleri



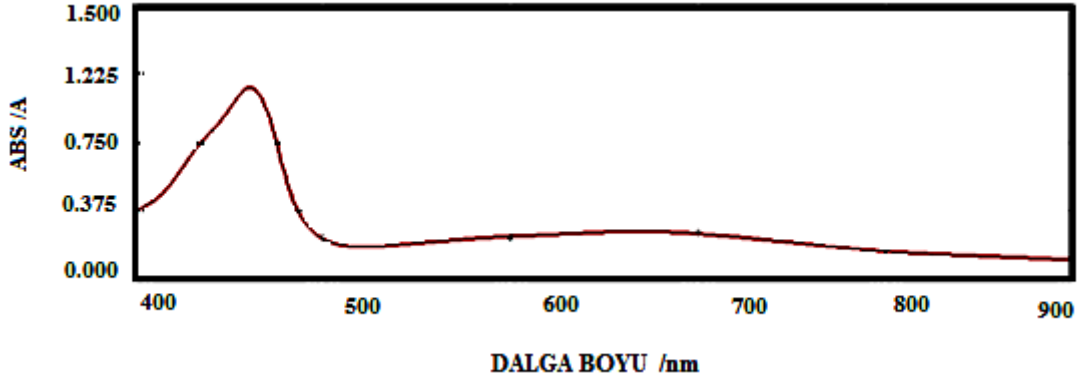
Şekil 4.15. PPy'nin 0.01 g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi

PPy'nin 0.01 g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi incelendiğinde, 626 nm ve 361 nm dalga boylarında pikler elde edilmiştir.

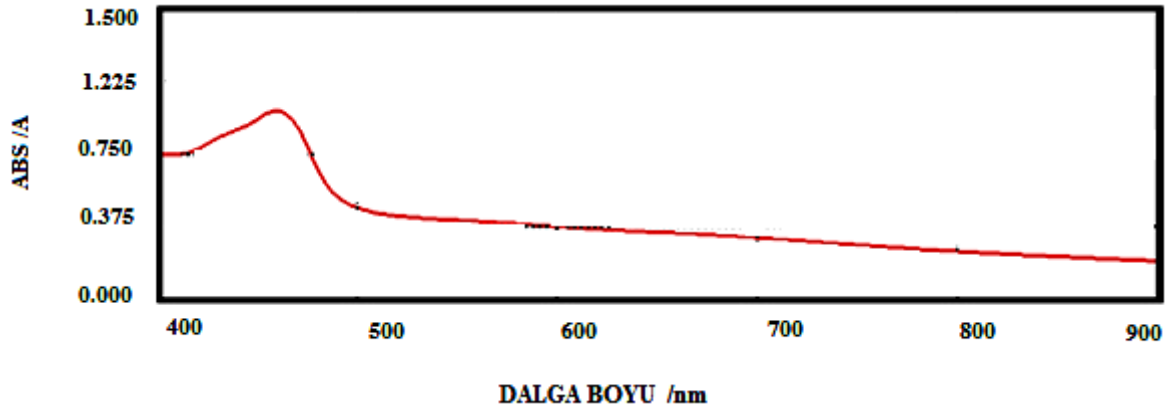


Şekil 4.16. PPy / TiO₂ nanokompozitinin 0.01g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi

PPy / TiO₂ kompozitinin 0.01 g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi incelendiğinde, 624 nm ve 361 nm dalga boylarında pikler elde edilmiştir.



Şekil 4.17. PPy çözeltisinin 0.1 M monomer başlangıç konsantrasyonunda 0.5 M sulu okzalik asit içinde alınan UV-Vis görüntüsü

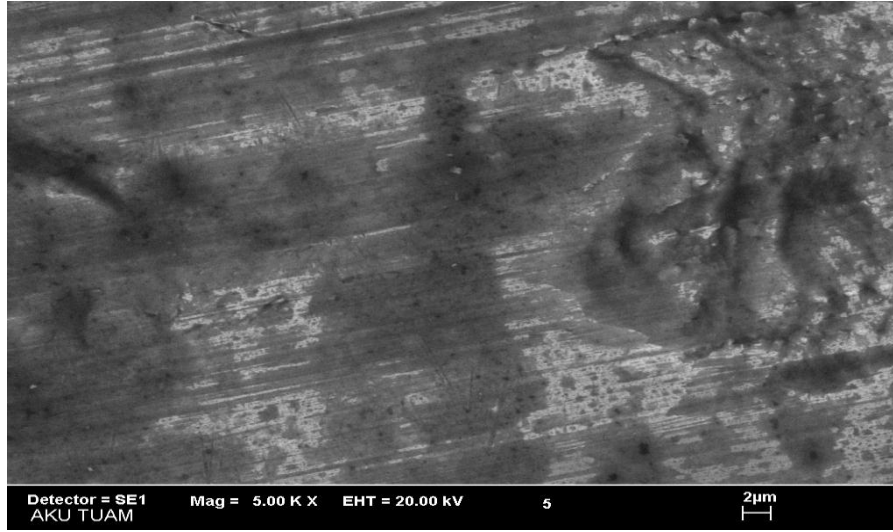


Şekil 4.18. PPy monomer %2 TiO₂ çözeltisi 0.1 M monomer başlangıç konsantrasyonunda 0.5 M sulu okzalik asit içindeki UV-Vis görüntüsü

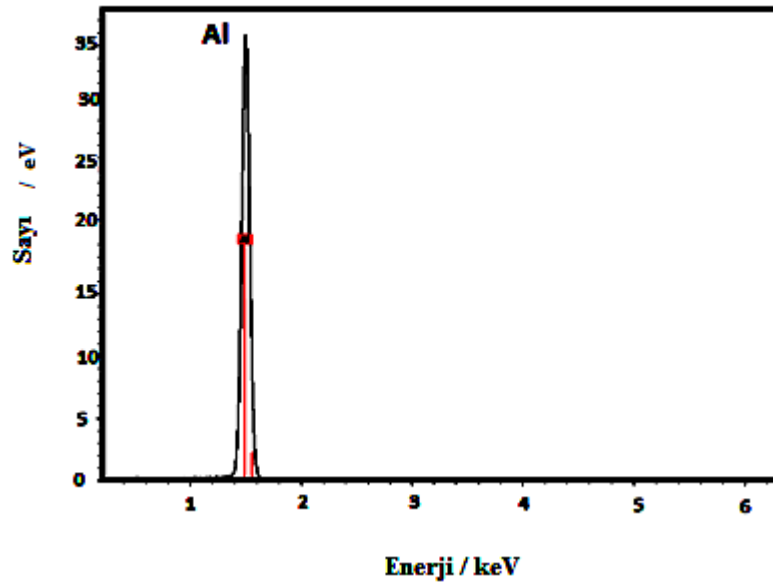
PPy (Şekil 4.17) ve PPy / TiO₂ %2 TiO₂ çözeltisi (Şekil 4.18) kaplama gerçekleştirildikten sonra 0.5 M sulu okzalik asit içerisinde UV-vis spektrumu alınarak incelendiğinde ~450 nm dalga boyunda pik verdiği gözlemlenmiştir. Polaron- π^* geçişi olduğu literatürde belirtilmiştir (Abdiryim 2007).

P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin UV-Vis görüntüleri net çıkmadığından dolayı konulmamıştır.

4.6. PPy , PPy /TiO₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ Nanokompozit Filmlerinin Sem Görüntüleri



Şekil 4.19. Kaplanmamış Al 1050 elektrotunun 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

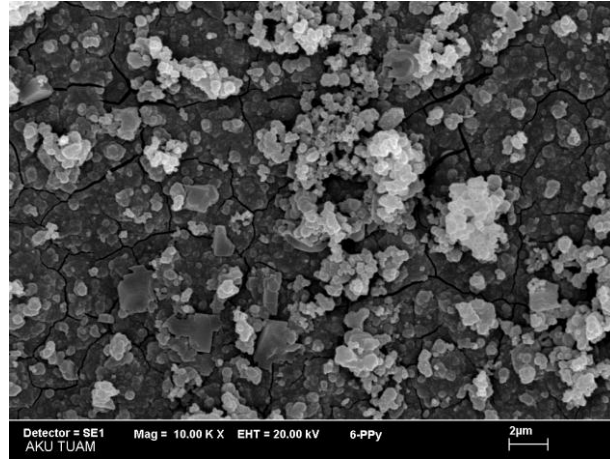


Şekil 4.20. Kaplanmamış Al1050 elektrotunun EDX görüntüsü

Çizelge 3. Kaplanmamış Al elektrotunun EDX analizi içindeki elementlerin ağırlıkça yüzde tablosu

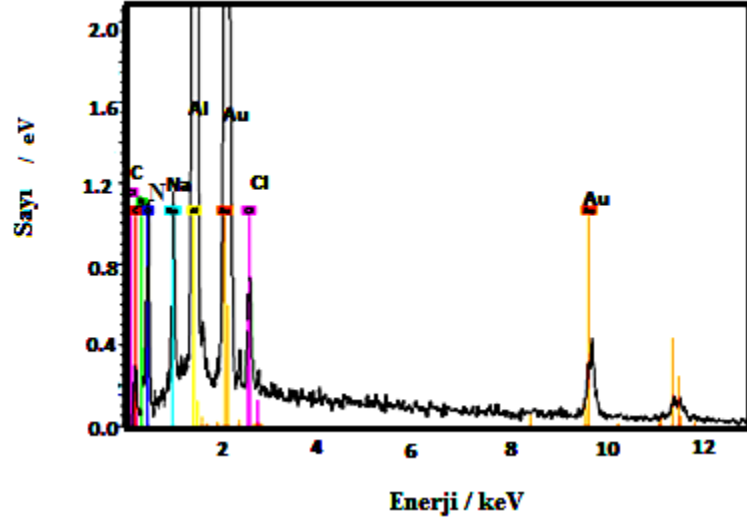
Element	Ağırlıkça Yüzde / %
Alüminyum	100

Not: Al elementi, malzemenin SEM-EDX ölçümü sırasında saf bir şekilde gözlemlenmiştir.

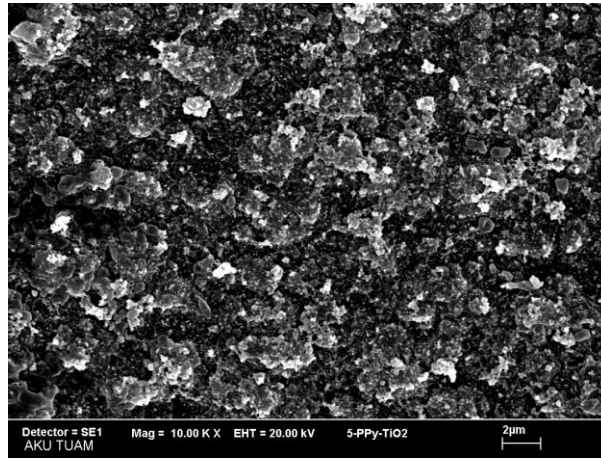


Şekil 4.21. PPy'ün Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

PPy' nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü **Şekil 4.21** 'te verilmiştir. SEM görüntüsünden polipirol net bir şekilde görülmektedir. Büyümenin misket şeklinde olduğu gözlemlenmiştir.

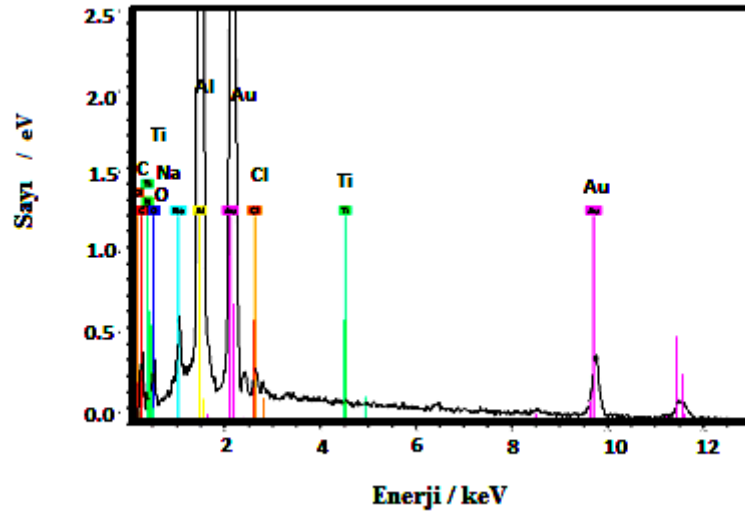


Şekil 4.22. PPy 'in Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü



Şekil 4.23. PPy / TiO₂ nanokompozitinin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

PPy'nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü (Şekil 4.21) ve PPy / TiO₂ nanokompozitinin (Şekil 4.23) SEM görüntüsü birbirinden farklıdır. Bu farklılıktan TiO₂ nanomalzemenin polimer matrisi içerisine girdiği ve nanokompozit filmi oluştuğu çıkarılabilir. Tanecik boyutundaki artış da kompozit oluşumunu kanıtlamaktadır. Kompozitlerin SEM fotoğraflarını karşılaştırdığımızda nm boyutuna sahip TiO₂ 'lerin PPy ile kaplanması ile daha homojen yapılar oluştuğu görülmektedir.



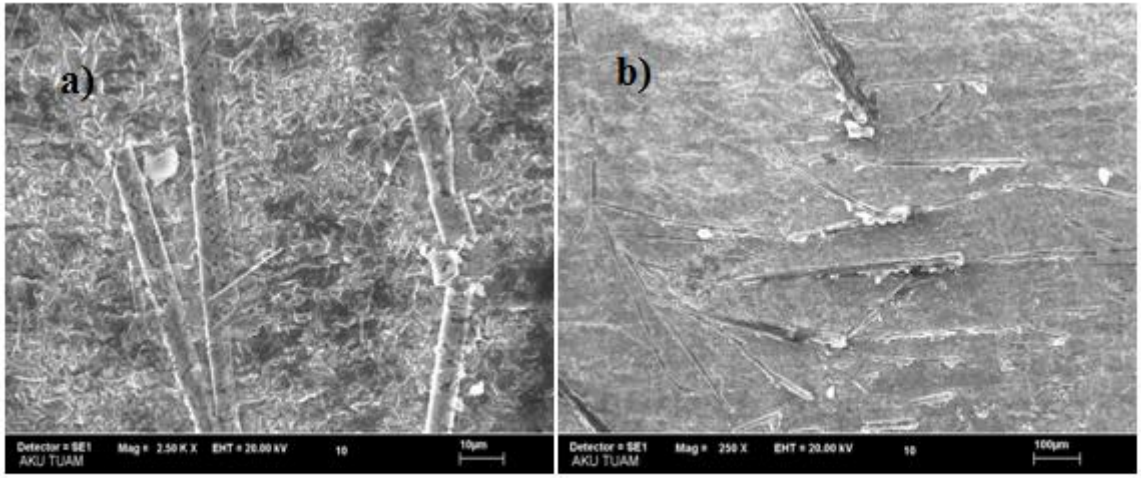
Şekil 4.24. PPy/ TiO₂ nanokompozitinin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü

Çizelge 4. PPy ve PPy/TiO₂ nanokompozitinin EDX analiz sonuçları

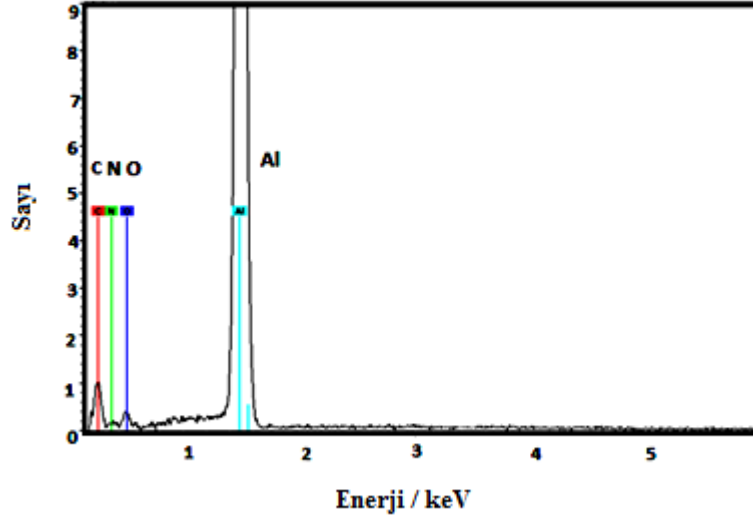
Elementler	%Ağırlık	
	PPy	PPy/TiO ₂ Nanokompoziti
Karbon	5.27	11.16
Azot	9.02	5.30
Oksijen	32.01	11.98
Sodyum	2.96	1.29
Aluminyum	31.58	46.43
Klor	1.95	0.61
Titanyum	-----	0.07
Altın	17.22	23.16

Not: Au elementi, malzemenin SEM-EDX ölçümü sırasında iletkenlik sağlamak için Au ile kaplamadan kaynaklanmaktadır.

EDX analiz sonuçları incelendiğinde PPy de Ti elementi yokken PPy/TiO₂ nanokompozitinde % 0.07 Ti elementi yapıda bulunmaktadır.Elde edilen EDX sonuçlarına PPy filminin sonuçları %5.27 C , %9.2 N , %32.01 O, %2.96 Na , %31.58 Al , %1.95 C ve %17.22 Au iken, PPy/TiO₂ nanokompozit filminin sonuçları ise % 0.07 Ti, %11.98 O, %5.30 N ve %11.16 C ile % 46.43 Al olarak tespit edilmiştir. (Çizelge 4) Elde edilen sonuçlara göre PPy ve PPy/ TiO₂ nano malzemesi Al1050 elektrot yüzeyinde çok etkili nanokompozit film oluşturmuştur. Al1050 EDX sonucundaki ağırlıkça Al %100 değerinin yapılan kaplamalar sonucu değerinin düşmesi film yüzeyinde etkin bir koruma sağladığını göstermektedir.



Şekil 4.25. P(N-MPy)' nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu a) 2500 kat büyütme b) 250 kat büyütme sonucu elde edilen SEM görüntüsü

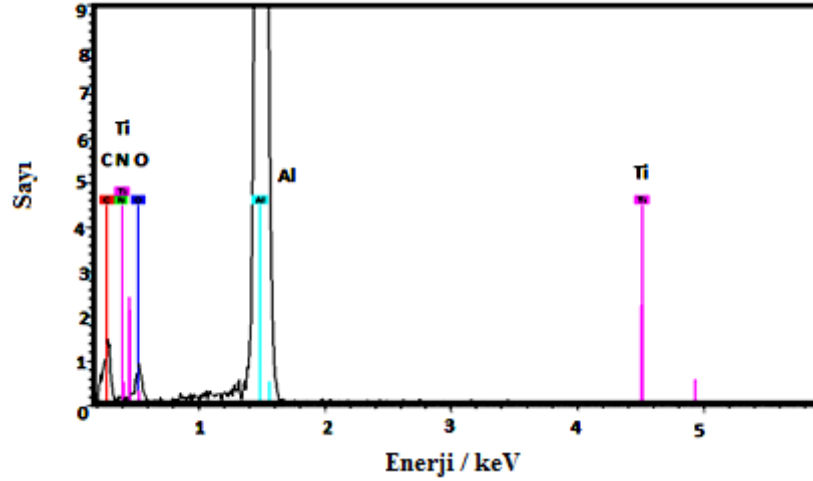


Şekil 4.26. P(N-MPy)' nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü



Şekil 4.27. P(N-MPy) /TiO₂ 'nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu a) 5000 kat büyütme b) 2500 kat büyütme sonucu elde edilen SEM görüntüsü

P(N-MPy) ve P(N-MPy) /TiO₂ nin SEM görüntülerine (Şekil 4.25 ve Şekil 4.27) bakıldığında şekillerde görüldüğü gibi her ikisi de literatürde bildirilen karnabahar yapısına (Martins 2002) sahip olmalarına rağmen poli P(N-MPy) kaplama daha sıkı ve homojen bir yapıdadır. P(N-MPy) /TiO₂ nanokompozitin SEM mikrografının ince tabakaların içi içe geçmiş görüntüsü de bunu kanıtlamaktadır.



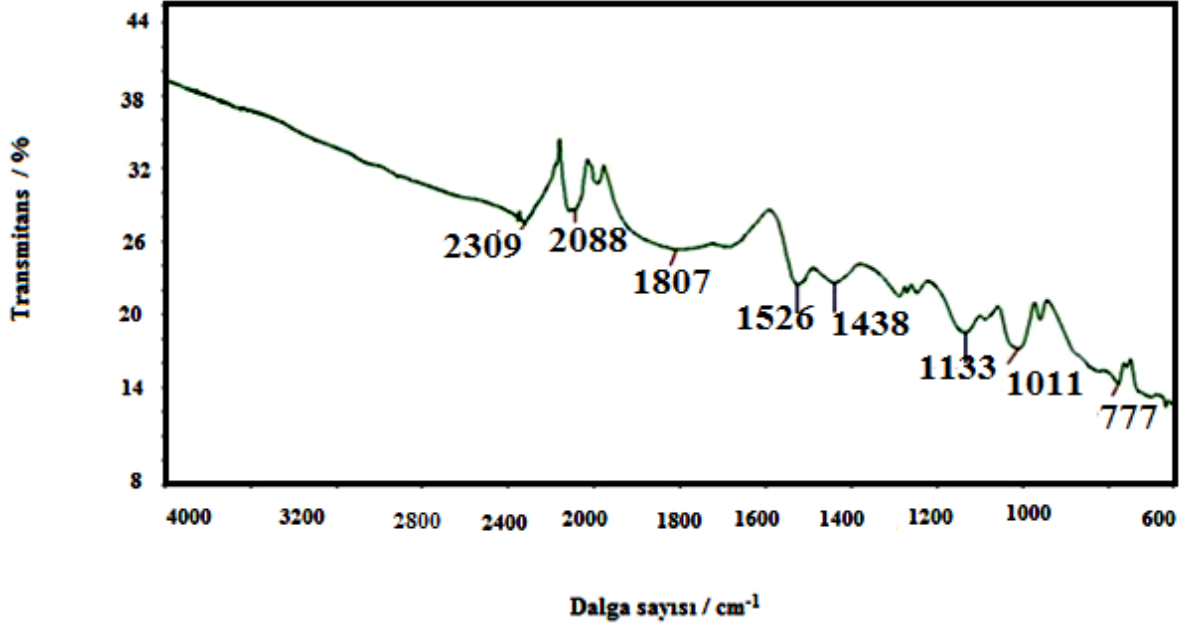
Şekil 4.28. P(N-MPy) /TiO₂ nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü

Çizelge 5. P(N-MPy) ve P(N-MPy) /TiO₂ nin EDX analizi içindeki elementlerin ağırlıkça yüzde tablosu

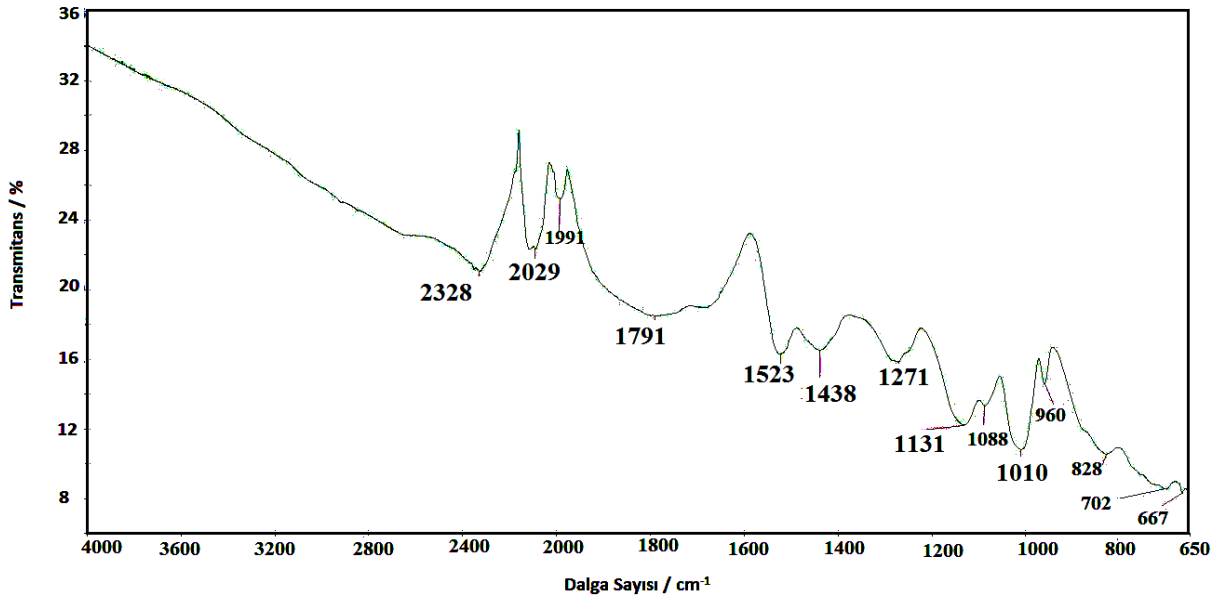
Elementler	%Ağırlık	
	N-MPy	N-MPy/TiO ₂ Nanokompoziti
Karbon	15.48	15.49
Azot	10.08	5.84
Oksijen	11.76	32.56
Aluminyum	62.65	46.04
Titanyum	-	0.04

Elde edilen EDX sonuçlarına P(N-MPy) filminin sonuçları %15.48 C , %10.08 N , %11.76 O, % 62.65 Al iken, P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filminin sonuçları ise % 0.04 Ti, %32.56 O, %5.84 N ve %15.49 C ile % 46.04 Al olarak tespit edilmiştir. (Çizelge 5) Elde edilen sonuçlara göre P(N-MPy) ve P(N-MPy)/ TiO₂ nano malzemesi Al1050 elektrot yüzeyinde çok etkili kompozit film oluşturmuştur.

4.7. PPy , PPy /TiO₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin FTIR görüntüleri



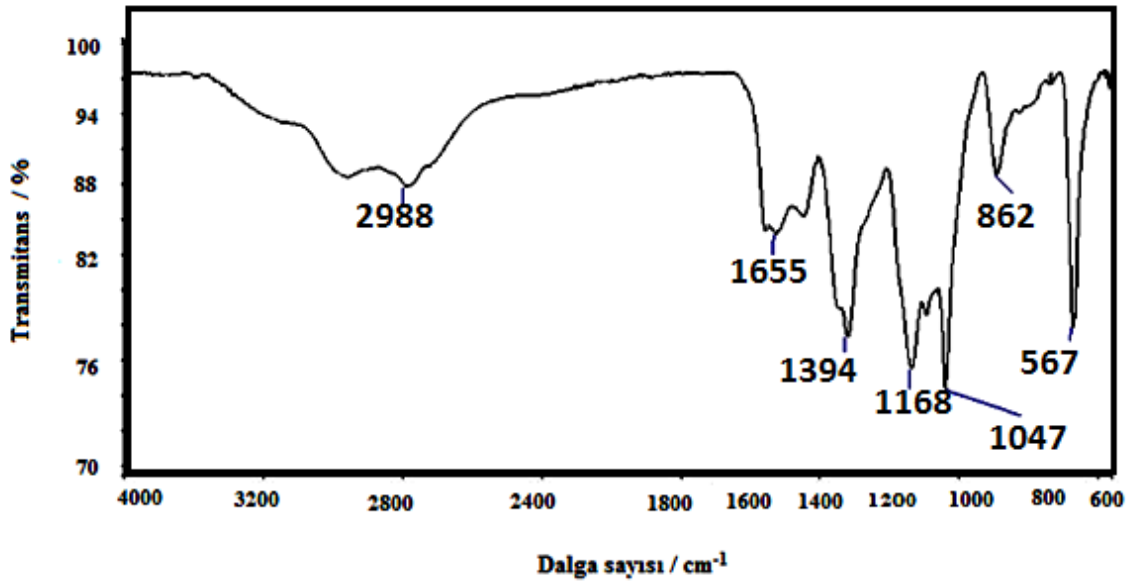
Şekil 4.29. PPy'ün FTIR-ATR spektrumu



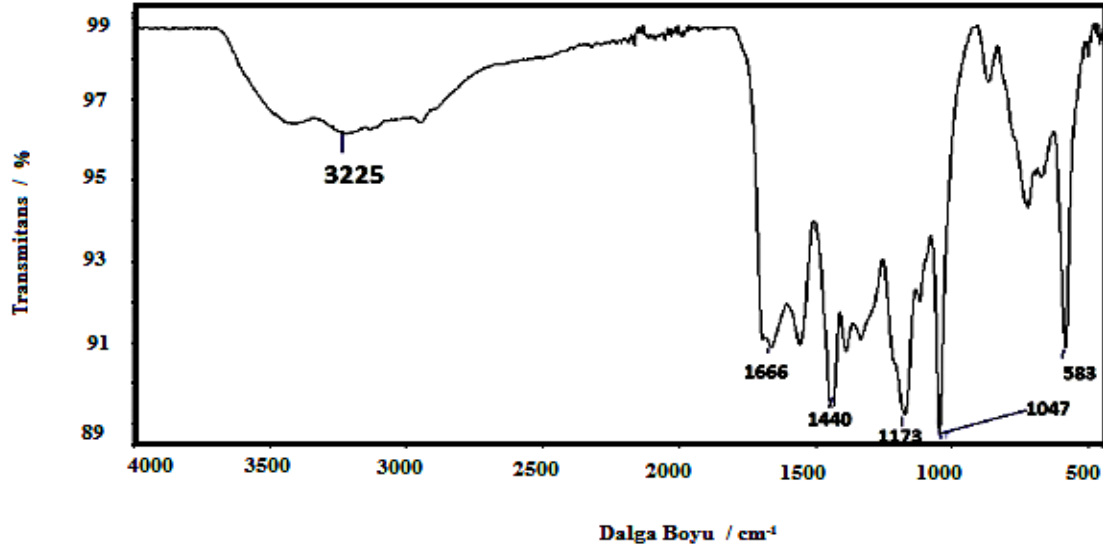
Şekil 4.30. PPy / TiO₂ nin FTIR-ATR spektrumu

PPy için elde edilen FTIR spektrumlar: 2309, 2088, 1807, 1526, 1438, 1133 ve 1011 cm^{-1} dir. PPy/TiO₂ nanokompozit malzemesi için elde edilen FTIR spektrumlar: 2328, 2089, 1991, 1790, 1523, 1438, 1271, 1131, 1087 ve 1010 cm^{-1} dir. TiO₂ nano-malzemenin Py malzemesi ile kompoziti eldesi PPy den farklı olarak 1791, 1271 ve 1088 cm^{-1} de yeni pikler elde edilmiştir. 1438 cm^{-1} de aromatik C-N str. piki veya disübstitüe benzen halkası vibrasyonu, 1271 cm^{-1} de aromatik C-N str. veya disübstitüe benzen halkası vibrasyonu piki elde edilmiştir (Şekil 4.29 ve Şekil 4.30).

Spektrumda gözlenen ve 1500–1600 cm^{-1} bölgesine denk gelen pikler, yükseltgenmiş ve indirgenmiş formdaki (quinoid ve benzenoid) benzen ve pirol halkalarına ait konjuge -C=C- çift bağlarının titreşimleridir (Jeevananda ve ark. 2004). Polipirol spektrumunda gözlemlenen ve 1000-1050 cm^{-1} bölgesine denk gelen pik bozunmuş pirol halkalarındaki karakteristik -C-H gerilmelerine aittir (Gui Li ve ark. 2001). 1350-1450 cm^{-1} bölgesine denk gelen aromatik halkaya bağlı -CH₃ guruplarına ait karakteristik -C-H gerilme pikleridir (Zampronio ve ark. 2004). Her iki spektrumda da gözlenen 1100-1200 cm^{-1} bölgesine denk gelen pikler ise, pirol halkasındaki -C-N- gerilmelerine aittir. 770-780 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen pik ise düzlem dışı -C-H- gerilmeleridir.



Şekil 4.31. P(N-MPy)' nin FTIR-ATR spektrumu



Şekil 4.32. P(N-MPy)/TiO₂ nin FTIR-ATR spektrumu

P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ spektrumlarında yaklaşık olarak 3200 cm⁻¹ bölgelerinde görülen geniş bantlar karakteristik –N-H– gerilmelerine aittir. 1550–1700 cm⁻¹ de –C=C– gerilmeleri pirol halkasının indirgenmiş ve yükseltgenmiş formlarıyla ilgilidir. Spektrumlarda gözlenen (Şekil 4.31 ve Şekil 4.32) 1100–1200 cm⁻¹ bölgesine denk gelen pikler ise, pirol halkasındaki –C-N– gerilmelerine aittir. Ayrıca, 1000-1050 cm⁻¹ bozunmuş pirol halkalarının düzlem içi –C-H– gerilmeleri, 860 cm⁻¹ düzlem dışı –C-H– gerilmeleridir.

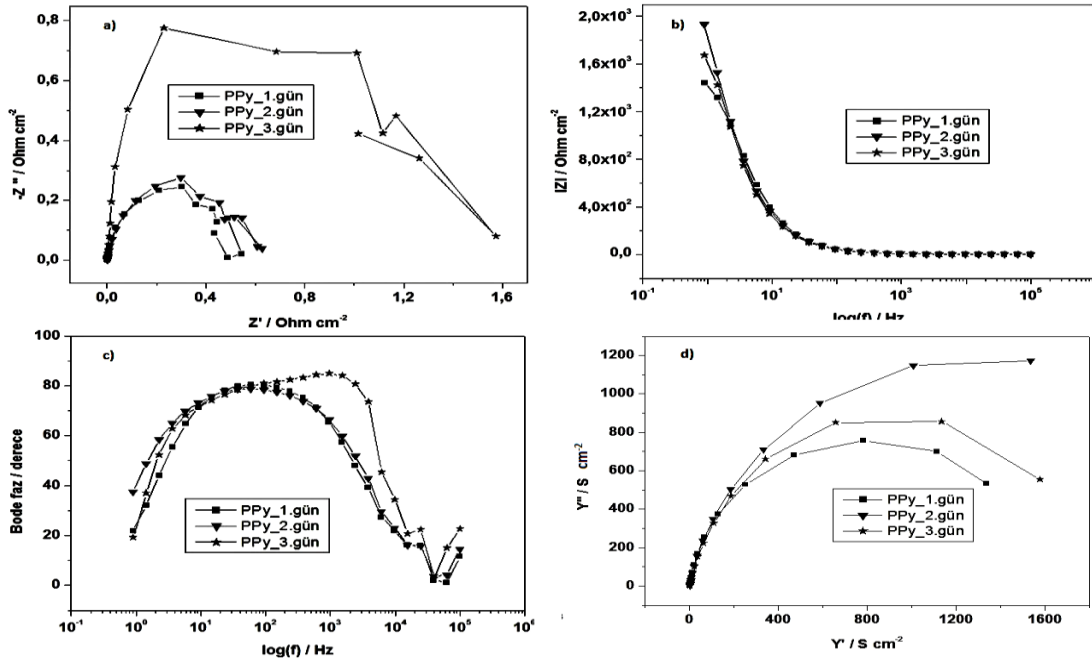
4.8. Elektrokimyasal Empedans -Spektroskopik Analiz Sonuçları

Nyquist ve Bode diyagramları olarak verilen sonuçlar değerlendirilirken, diyagramlardan okunan değerler yorum açısından kolaylık sağlar.

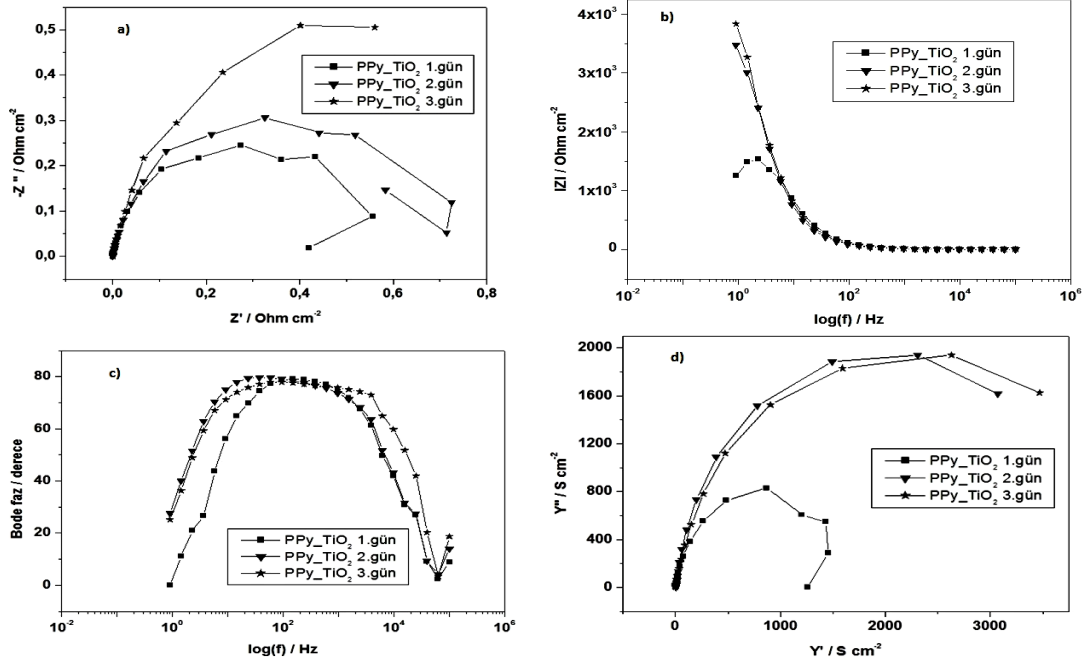
Elektrotun hemen yüzeyinde elektrolit ile arasındaki ara yüzde bir elektriksel çift tabaka meydana gelir ve bu çift tabaka çözüldüden iyonların ve su moleküllerinin metal yüzeyindeki yüke göre yönelmesi ile oluşmaktadır. Elektrotun yükü iyonun yükünden ayırır. Polarizasyon direnci, direnç elemanı gibi davranmaktadır. (Kelly ve ark. 2003).

Nyquist ve Bode diyagramlarında yüksek frekans bölgesinde görülen R_s (çözelti direnci) genellikle ayırtılamamaktadır. Yüksek veya orta frekans bölgelerinde R_{po} (por direnci) görülür. R_{po} direnci, (yük transfer direnci) R_{ct} ve (difüz tabaka direnci) R_d 'nin toplamıdır. Düşük frekans bölgesinde (film direnci) R_f görülür. Film direnci yüzeydeki bir oksit filminin veya bir polimer filminin direnci olabildiği gibi, polimer filminin direnci ile

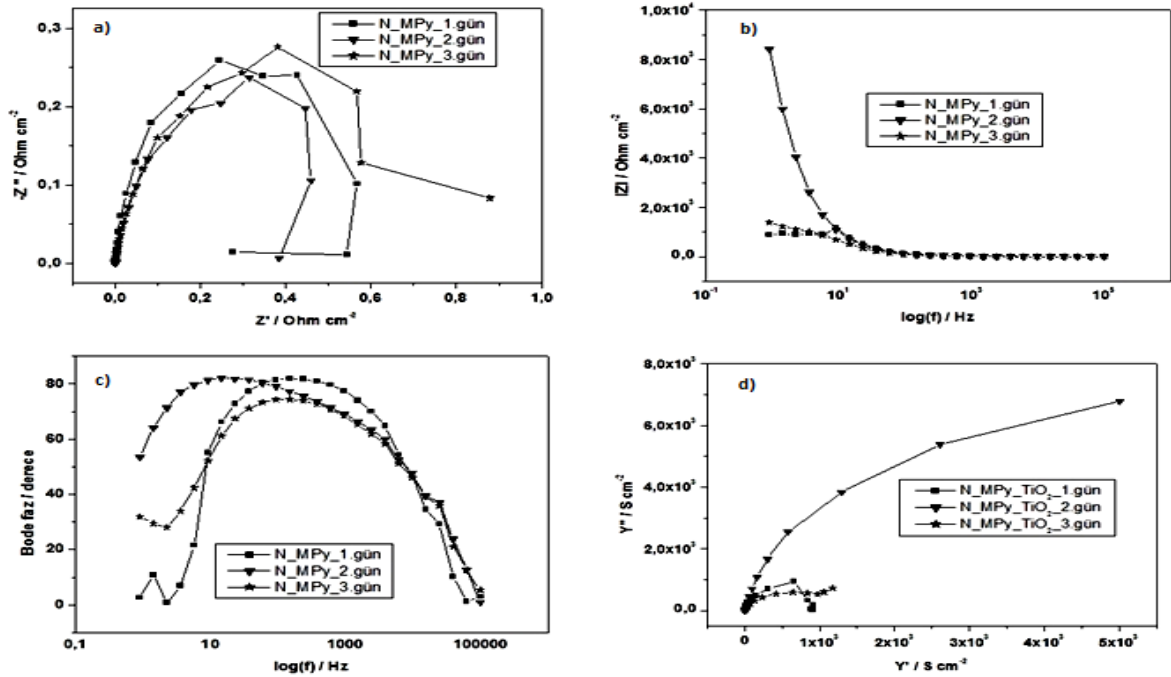
korozyon sırasında metal/polimer arayüzeyinde, polimer filminin anodik koruma mekanizması sonucu oluşan oksit filminin direncinin toplamı da olabilir. Bu değerlerden kaplamanın metali ne derece koruduğu hakkında önemli bilgiler elde edilir. Ayrıca $\log f$ /Bode faz grafiklerinden ise sistemin faz açısı belirlenir. Bilindiği gibi ideal bir kapasitörde faz açısı değeri 90'dır. Bu değer azaldıkça yüzey ideal kapasitörden sapma göstermeye başlar. 45 derecede yüzeyde oluşan birikintilerin kararlı bir tabaka oluşturduğu ve korozyonun difüzyon kontrollü olduğu bir direnç değeri görülür. Bu dirence Warburg impedans denir. Faz açısı 45 derecenin altına indikçe yüzeydeki kararlı tabaka bozulmaya başlar ve korozyon olayı difüzyon kontrolünden uzaklaşır.



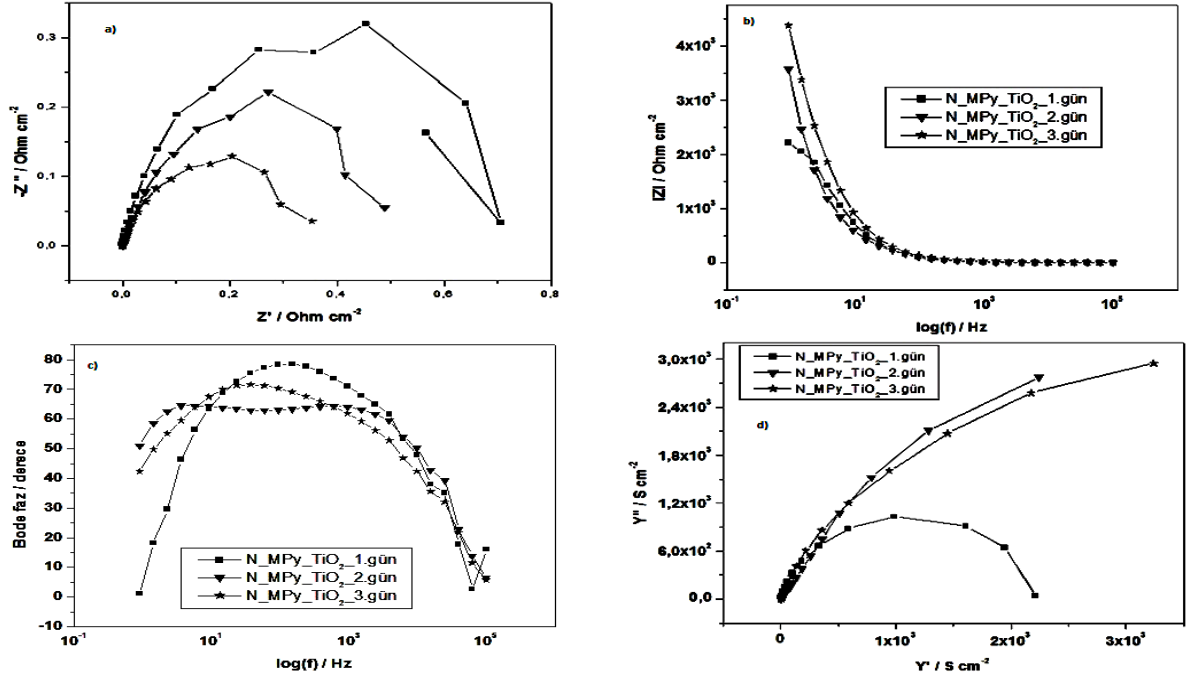
Şekil 4.33. Al1050 elektrot üzerine yapılan PPy kaplamaların a) Nyquist b) Bode-magnitüde c) Bode-faz d) Admitans grafiklerinin ilk 3 gün görüntüsü



Şekil 4.34. Al1050 elektrot üzerine yapılan PPY/TiO₂ kaplamaların a) Nyquist b) Bode-magnitude c) Bode-faz d) Admitans grafiklerinin ilk 3 gün görüntüsü



Şekil 4.35. Al1050 elektrot üzerine yapılan P(N-MPy) kaplamaların 1.gün a) Nyquist b) Bode-magnitude c) Bode-faz d) Admitans grafiklerinin ilk 3 gün görüntüsü



Şekil 4.36. Al1050 elektrot üzerine yapılan P(N-MPy) /TiO₂ kaplamaların a) Nyquist b) Bode-magnitide c) Bode-faz d) Admitans grafiklerinin ilk 3 gün görüntüsü

4.9. Al1050 üzerine yapılan PPy , PPy /TiO₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin karakteristik özelliklerinin incelenmesi

Çizelge 6. Al1050 üzerine yapılan PPy , PPy /TiO₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin karakteristik özelliklerini gösteren çizelge

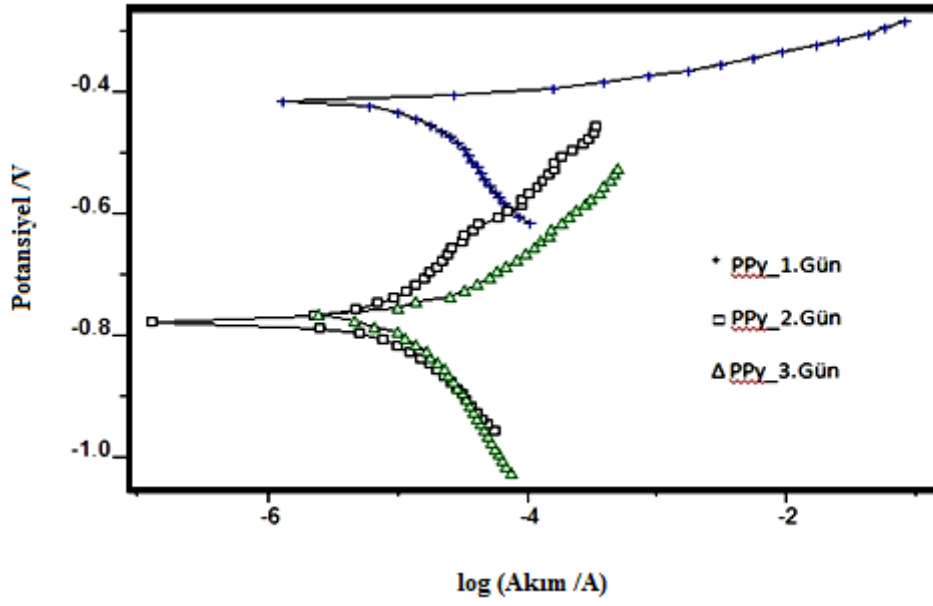
Materyal	EES Sonuçları	Zaman/Gün				
		1.Gün	2.Gün	3.Gün	7.Gün	14.Gün
PPy	C_{sp}/Fcm^{-2}	4.62	4.16	1.83	4.65	3.05
	$C_{dl}/mFcm^{-2}$	3.57×10^{-4}	2.60×10^{-4}	3.20×10^{-4}	1.41×10^{-3}	6.18×10^{-4}
	θ	80.11	78.98	85.69	78.19	81.283
PPy/TiO ₂	C_{sp}/Fcm^{-2}	1.576	6.57	3.61	5.89	2.87
	$C_{dl}/mFcm^{-2}$	3.68×10^{-4}	1.55×10^{-4}	1.34×10^{-4}	2.54×10^{-4}	2.26×10^{-4}
	θ	78.74	78.18	77.74	78.87	80.11
P(N-MPy)	C_{sp}/Fcm^{-2}	7.51	6.36	3.61	4.79	4.10
	$C_{dl}/mFcm^{-2}$	5.55×10^{-4}	3.44×10^{-5}	3.73×10^{-4}	1.59×10^{-4}	1.67×10^{-4}
	θ	82.11	81.85	75.61	81.01	80.56
P(N-MPy)/TiO ₂	C_{sp}/Fcm^{-2}	3.809	7.72	13.2	4.97	10.6
	$C_{dl}/mFcm^{-2}$	2.31×10^{-4}	1.47×10^{-4}	1.24×10^{-4}	2.50×10^{-4}	2.49×10^{-4}
	θ	78.7	72.8	66.4	67.76	62.39

θ faz açısı ne kadar yüksekse polimer kaplamanın bariyer etkisi o kadar yüksektir. PPy , PPy /TiO₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ filmlerinin 1.günleri sırasıyla kıyaslandığında PPy için $\theta=80.11$, PPy /TiO₂ için $\theta=78.74$, P(N-MPy) için $\theta=82.11$ ve P(N-MPy)/TiO₂ için $\theta=78.7$ derece bulunmuştur. Bu sonuçlardan zaman içinde θ değerleri genel olarak azalmasına rağmen P(N-MPy) de diğer kaplamalara göre daha yüksek θ (82.11) değeri bulunmuştur. Bu sonuçlardan %3.5 NaCl ortamında P(N-MPy) kaplama daha dirençli ve daha koruyucu kaplama sağlamıştır.

Çizelge 6 'da gözlemlenen bir diğer sonuç çift tabaka kapasitans değerlerindeki artıştır. Korozyon süresi arttıkça kaplamanın tuttuğu su miktarında önemli bir artış gerçekleşmiş ve

buna bağı olarak kaplamanın kapasitansı da artmıştır. Çift tabaka kapasitansının artmış olması kaplamanın altında gerçekleşen metal çözelti ara yüzey alanının da arttığını göstermektedir (R. Mazeikiene ve ark. 2002 , J.Creus ve ark. 2000).

4.10. Polimer ve Nanokompozit Filmlerin Korozyon Önleme Performansları



Şekil 4.37. PPy ilk 3 gün için %3.5 NaCl çözeltisine karşı elde edilen Tafel grafikleri

PPy/Al1050 filminin %3.5 NaCl çözeltisi içinde farklı sürelerdeki Tafel ekstrapolasyon grafikleri alınarak, korozyon önleme performansları incelenmiştir.

Çizelge 7. PPy ilk 14 gün için %3.5 NaCl çözeltisine karşı elde edilen Tafel grafiklerinin sonuçları

Zaman/Gün	E_{kor}/mV	$I_{kor}/\mu Acm^{-2}$	$\beta_a/Vdec^{-1}$	$\beta_c / Vdec^{-1}$	R_p / Ω	K Hızı/ $mm y^{-1}$	KE /%
Al1050	-0.016	16.28	0.147	0.213	1160	0.18	-
PPy 1.Gün	-0.77	0.83	0.04	0.05	6057	0.008	94.9
PPy 2.Gün	-0.41	2.13	0.01	0.05	3064	0.023	86.8
PPy 3.Gün	-0.76	2.69	0.04	0.12	2822	0.029	83.5
PPy 7.Gün	-0.01	2.80	0.11	0.17	5232	0.030	82.8
PPy 14.Gün	-0.76	2.97	0.19	0.05	3170	0.032	81.7

Karşılaştırılmalı Tafel grafiklerinden elde edilen korozyon önleme performanslarının parametreleri Çizelge 7' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, boş Al1050 elektrot için I_{kor} değeri $16.28 mAc m^{-2}$ elde edilirken, bu değer PPy /Al1050 kompozit filmde 1. günde 0.83 ve 14. Günde $2.97 mAc m^{-2}$ elde edilmiştir. Boş Al1050 elektroda göre korozyon akımının düşmesi filmin elektrot yüzeyinde korozyon önleme etkinliğini gösterdiğini ispatlamaktadır. % koruma etkinliği (%KE) = $(I^0 - I) \times 100$ formülü ile hesaplanabilir. (Wang vd. 2003) Burada I^0 ve I boş Al1050 elektrot ve film kaplı elektrodun sırasıyla korozyon akım yoğunluğudur. % KE 1. günde %94.90 ile en yüksek değerde elde edilirken, 14. günde % KE % 81.78 elde edilmiştir. Bu sonuçlardan zaman ilerledikçe polimerin korozyona karşı koruma etkinliği düştüğü anlaşılmaktadır.

Korozyon önleme için kaplama metal yüzeyi ile iyi adhesyon kuvvetleri olmalıdır (Mosseini vd. 2007).

Tafel grafiğinden polarizasyon direnci Stern-Geary denklemine göre hesaplanır (Poegasemi vd 2009) .

$$R_p = (\beta_a \times \beta_c) / 2.303 \times I_{kor} (\beta_a + \beta_c)$$

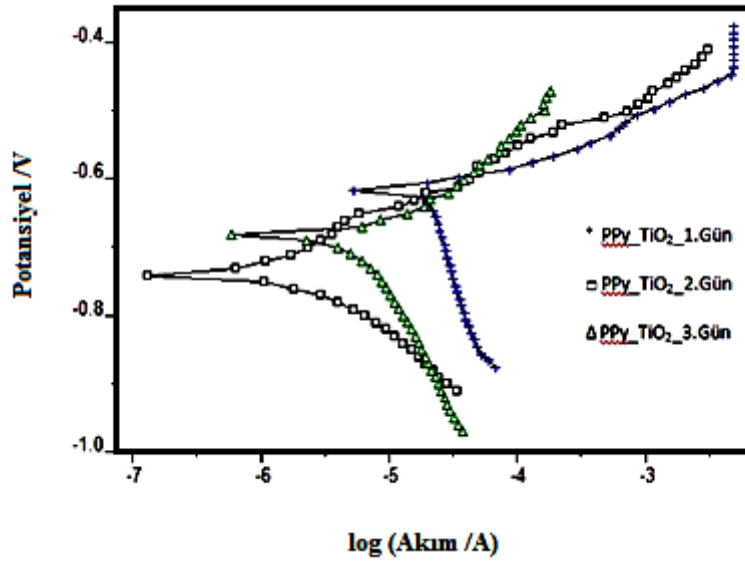
Bu formülde I_{kor} : Korozyon akım yoğunluğu, β_a : Anodik tafel eğimi , β_c : Katodik Tafel eğimidir. PPy /Al1050 elektrodunda I_{kor} değerinin boş Al1050 nin koruma etkinliğini arttırdığını göstermektedir.

Korozyon hızı Al1050 elektrotta $0.18 mmy^{-1}$ iken 1. günde PPy kompozitinde $K.hızı=0.0089 mmy^{-1}$ elde edilmiştir. 2.günde PPy kompozitinde $K.hızı=0.023 mmy^{-1}$,

3.günde $K.hızı=0.029 \text{ mmy}^{-1}$ ve 14.günde PPy kompozitinde $K.hızı=0.032 \text{ mmy}^{-1}$ ölçülmüştür.Bu sonuçlardan zamanla korozyon hızının zamanla düşmesi Al 1050 elektrotu üzerinde koruma sağlandığı kanıtlanmaktadır.

PPy kaplı elektrotta Al 1050 elektrotuna nazaran E_{kor} değerleri daha soy değerlere kaymaktadır. PPy kaplamalı elektrotta polimer filminin katalitik etkisinden dolayı oluşturduğu koruyucu oksit filmi bariyer etkisi gösterdiğinden bu potansiyelden sonra kaplamasız elektrotta göre daha düşük akım değerleri görülmektedir.

R_p değerleri incelendiğinde Al 1050 'ye göre Nyquist diyagramlarında orta frekansta görülen direnç artışı polimerin korozyonun meydana geldiği açık porlarda anodik koruma mekanizması sonucu por direncinin artması ile ilişkilidir. Direncin yükselmesi, polimer filminin gösterdiği anodik koruma mekanizması sonucu metal/polimer ara yüzeyinde koruyucu oksit filminin oluşumuna bağlanabilir.1.Gün sonunda direncin düşmesi kopolimer filminin bozunmaya başladığını göstermektedir.



Şekil 4.38. PPy/TiO₂ nanokompozit filmi için ilk 3 gün % 3.5 NaCl çözeltisine karşı Tafel grafiği

PPy-TiO₂/Al1050 filminin %3.5 NaCl çözeltisi içinde farklı sürelerdeki Tafel ekstrapolasyon grafikleri alınarak, korozyon önleme performansları incelenmiştir.

Çizelge 8. PPy/TiO₂ nanokompozit filmi için ilk 14 gün % 3.5 NaCl çözeltisine karşı Tafel çizelgesi sonuçları

Zaman/Gün	E _{kor} /mV	I _{kor} /μAcm ⁻²	β _a /Vdec ⁻¹	β _c /Vdec ⁻¹	R _p /Ω	K Hızı/mm y ⁻¹	KE /%
Al1050	-0.016	16.28	0.147	0.213	1160	0.18	-
<i>PPy/TiO₂</i> 1.Gün	-0.73	0.41	0.08	0.05	18850	0.004	97.4
<i>PPy/TiO₂</i> 2.Gün	-0.61	3.40	0.02	0.05	3483	0.037	79.8
<i>PPy/TiO₂</i> 3.Gün	-0.69	1.65	0.07	0.11	5880	0.017	89.8
<i>PPy/TiO₂</i> 7.Gün	-0.82	0.38	0.04	0.12	22050	0.003	97.66
<i>PPy/TiO₂</i> 14.Gün	-0.73	0.65	0.02	0.15	6303	0.007	96.00

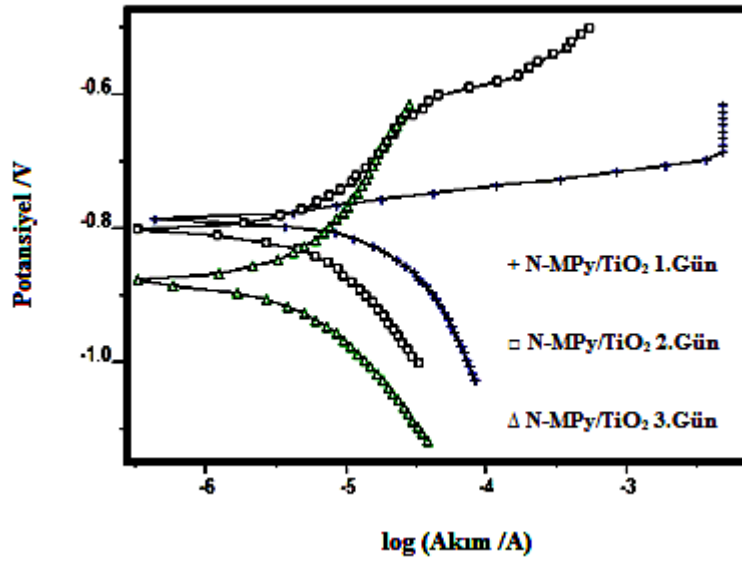
Karşılaştırılmalı Tafel grafiklerinden elde edilen korozyon önleme performanslarının parametreleri Çizelge 8 'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kaplı olmayan Al1050 elektrot için I_{kor} değeri 16.28 mA cm⁻² elde edilirken, bu değer PPy/TiO₂ kompozit filminde 1. günde 0.41 ve 14. Günde 0.65 mA cm⁻² elde edilmiştir. Boş Al1050 elektroda göre korozyon akımının düşmesi filmin elektrot yüzeyinde korozyon önleme etkinliğini gösterdiğini ispatlamaktadır.

KE 1. günde %97.40 ile en yüksek değerde elde edilirken, 14. Günde % KE % 96.00 elde edilmiştir.

Korozyon hızı Al1050 elektrotta 0.18 mmy⁻¹ iken 1. günde PPy/TiO₂ kompozitinde K.hızı=0.0043 mmy⁻¹ elde edilmiştir. 2.günde PPy/TiO₂ kompozitinde K.hızı=0.0371 mmy⁻¹ , 3.günde K.hızı=0.017 mmy⁻¹ ve 14.günde PPy/TiO₂ kompozitinde K.hızı=0.007 mmy⁻¹ ölçülmüştür.Bu sonuçlardan zamanla korozyon hızının zamanla düşmesi Al 1050 elektrotu üzerinde koruma sağlandığı kanıtlanmaktadır.

PPy/TiO₂ kaplı elektrotta Al 1050 elektrotuna nazaran E_{kor} değerleri daha soy değerlere kaymaktadır. PPy/TiO₂ kaplamalı elektrotta polimer filminin katalitik etkisinden dolayı oluşturduğu koruyucu oksit filmi bariyer etkisi gösterdiğinden bu potansiyelden sonra kaplamasız elektrotta göre daha düşük akım değerleri görülmektedir.

R_p değerleri incelendiğinde Al 1050 elektrotuna nazaran R_p değeri artmıştır. Buradan PPy/TiO₂ nanokompozit filminin metal yzeyinde anodik koruma sağladığı anlaşılmaktadır. Filmin 14 gnlk R_p değerleri incelendiğinde 2.gun sonunda sonunda R_p değerinin dusemesi kopolimer filminin bozunmaya başladığını gstermektedir. Ancak 7.gun sonunda direncin tekrar yukseldiği gormektedir. Direncin yukselmesi, polimer filminin gsterdiği anodik koruma mekanizması sonucu metal/polimer ara yzeyinde koruyucu oksit filminin oluşumuna bağlanabilir.



şekil 4.39. P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmi için ilk 3 gun % 3.5 NaCl çozeltisine karşı Tafel grafiği

P(N-MPy)/TiO₂ Al1050 filminin %3.5 NaCl çozeltisi içinde farklı sürelerdeki Tafel ekstrapolasyon grafikleri alınarak, korozyon önleme performansları incelenmiştir.

Çizelge 9. P(N-MPy) /TiO₂ nanokompozit filmi için ilk 3 gün % 3.5 NaCl çözeltisine karşı Tafel çizelgesi sonuçları

Zaman/Gün	E _{kor} /mV	I _{kor} /μAcm ⁻²	β _a /Vdec ⁻¹	β _c / Vdec ⁻¹	R _p / Ω	K Hızı/mm y ⁻¹	KE /%
Al1050	-0.016	16.28	0.147	0.213	1160	0.18	-
1.	-0.78	1.20	0.03	0.05	3512	0.013	92.6
2.	-0.80	0.81	0.06	0.07	9159	0.008	95.2
3.	-0.88	0.05	0.07	0.06	14424	0.005	98.6
7.	-0.85	0.78	0.06	0.13	12490	0.008	95.1
14.	-0.80	1.22	0.09	0.13	1020	0.013	92.5

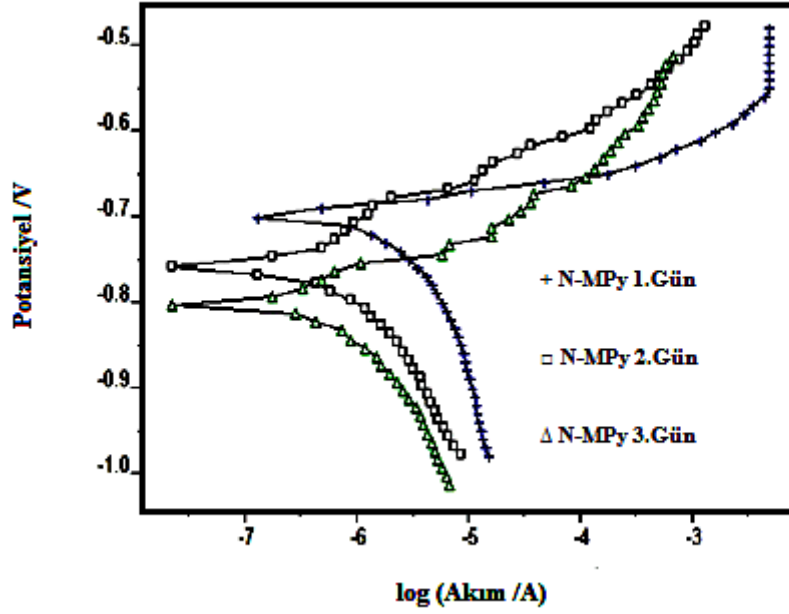
Karşılaştırılmalı Tafel grafiklerinden elde edilen korozyon önleme performanslarının parametreleri Çizelge 9' da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, boş Al1050 elektrot için I_{kor} değeri 16.28 mA cm⁻² elde edilirken, bu değer P(N-MPy)-TiO₂ /Al1050 kompozit filminde 1. günde 1.20 ve 14. Günde 1.22 mA cm⁻² elde edilmiştir. Boş Al1050 elektroda göre ilk 3 gün içinde korozyon akımının düşmesi filmin elektrot yüzeyinde korozyon önleme etkinliğini gösterdiğini ispatlamaktadır. Malzemenin 3.günden sonra korozyon önleme etkinliği düşmüştür.

KE 3. günde %98.60 ile en yüksek değerde elde edilirken, 14. Günde % KE % 92.50 elde edilmiştir.

Korozyon hızı Al1050 elektrotta 0.18 mmy⁻¹ iken 1. günde P(N-MPy)/TiO₂ kompozitinde K.hızı=0.013 mmy⁻¹ elde edilmiştir. 2.günde P(N-MPy)/TiO₂ kompozitinde K.hızı=0.0088 mmy⁻¹ , 3.günde K.hızı=0.0054 mmy⁻¹ ve 14.günde K.hızı=0.013 mmy⁻¹ ölçülmüştür. Bu sonuçlardan malzememiz için korozyon hızının ilk 3 gün içinde düşmesi Al 1050 elektrotu üzerinde koruma sağlandığı kanıtlanmaktadır.

P(N-MPy) kaplı elektrotta Al 1050 elektrotuna nazaran E_{kor} değerleri daha soy değerlere kaymaktadır. P(N-MPy) kaplamalı elektrotta polimer filminin katalitik etkisinden dolayı oluşturduğu koruyucu oksit filmi bariyer etkisi gösterdiğinden bu potansiyelden sonra kaplamasız elektrotta göre daha düşük akım değerleri görülmektedir. Zaman ilerledikçe 3.günden sonra akım değerlerinde ilk 3 güne kıyasla akımın arttığı ve bu günden itibaren koruma etkinliğinin azaldığı gözlemlenmiştir.

R_p değerleri incelendiğinde Al 1050 elektrotuna nazaran R_p değeri artmıştır. Buradan P(N-MPy) kompozit filminin metal yzeyinde anodik koruma sağladığı anlaşılmaktadır. Filmin 14 gnlük R_p değerleri incelendiğinde direncin ykşselmesi, polimer filminin gsterdiği katodik koruma mekanizması sonucu metal/polimer ara yzeyinde koruyucu oksit filminin oluşumuna bağlanabilir. Ancak 3.gun sonunda R_p değerinin dūřmesi kopolimer filminin bozunmaya başladığını gstermektedir.



şekil 4.40. P(N-MPy) nanokompozit filmi için ilk 3 gun % 3.5 NaCl ozeltisine karşı Tafel grafiği

P(N-MPy) Al1050 filminin %3.5 NaCl ozeltisi içinde farklı sūrelerdeki Tafel ekstrapolasyon grafikleri alınarak, korozyon nleme performansları incelenmiřtir.

Çizelge 10. P(N-MPy) nanokompozit filmi için ilk 3 gün % 3.5 NaCl çözeltisine karşı Tafel çizelgesi sonuçları

Zaman/Gün	E_{kor}/mV	$I_{kor}/\mu Acm^{-2}$	$\beta_a/Vdec^{-1}$	$\beta_c / Vdec^{-1}$	R_p / Ω	K Hızı/mm y^{-1}	KE /%
Al1050	-0.016	16.28	0.147	0.213	1160	0.18	-
1.	-0,70	0.34	0.02	0.07	11930	0.0035	97,9
2.	-0.75	0.13	0.08	0.09	6970	0.0013	98,2
3.	-0.79	0.08	0.05	0.06	5521	0.0009	99,5
7.	-0.86	0.26	0.07	0.09	3557	0.0028	98,0
14.	-0.77	0.79	0.11	0.17	1873	0.0087	95,14

Karşılaştırılmalı Tafel grafiklerinden elde edilen korozyon önleme performanslarının parametreleri Çizelge 10' da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, boş Al1050 elektrot için I_{kor} değeri $16.28 mA cm^{-2}$ elde edilirken, bu değer P(N-MPy) kompozit filminde 1. günde 0.34 ve 14. Günde $0.79 mA cm^{-2}$ elde edilmiştir. Boş Al1050 elektroda göre ilk 3 gün içinde korozyon akımının düşmesi filmin elektrot yüzeyinde korozyon önleme etkinliğini gösterdiğini ispatlamaktadır. Malzemenin 3.günden sonra korozyon önleme etkinliği düşmüştür.

KE 3. günde %99.50 ile en yüksek değerde elde edilirken, 14. Günde % KE % 95.14 elde edilmiştir.

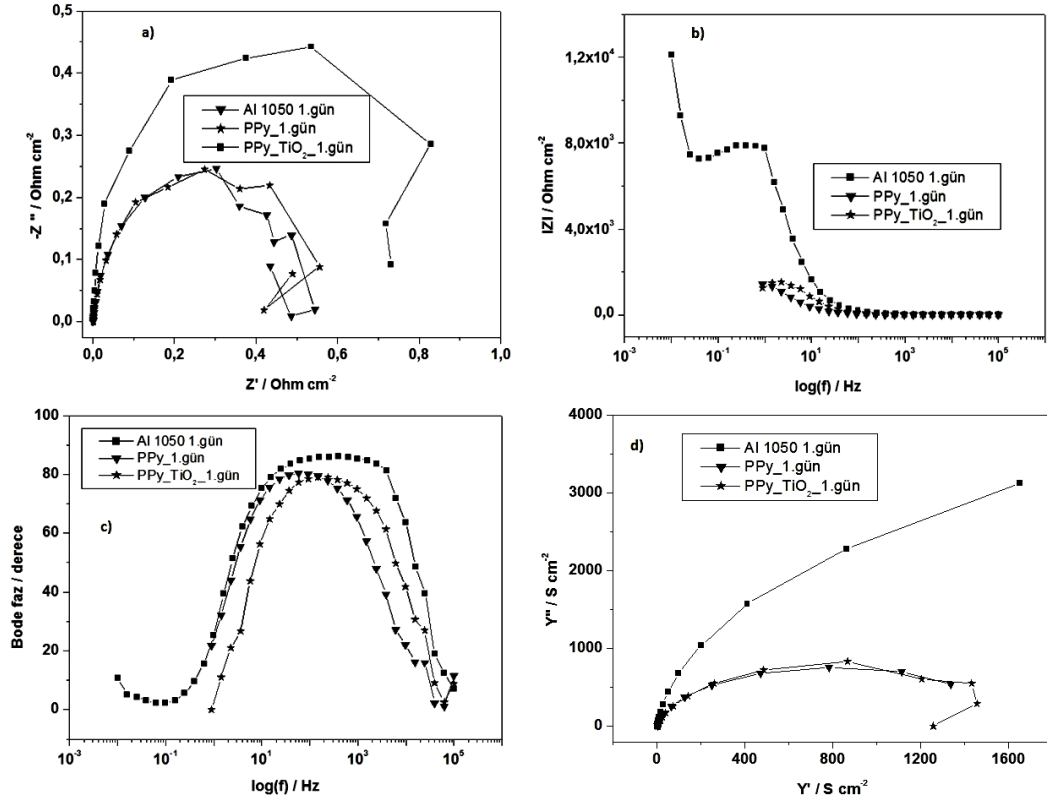
Korozyon hızı Al1050 elektrotta $0.18 mmy^{-1}$ iken 1. günde P(N-MPy) kompozitinde $K.hızı=0.0037 mmy^{-1}$ elde edilmiştir. 2.günde P(N-MPy) kompozitinde $K.hızı=0.0014 mmy^{-1}$, 3.günde $K.hızı=0.0009 mmy^{-1}$ ve 14.günde $K.hızı=0.0008 mmy^{-1}$ ölçülmüştür. Bu sonuçlardan malzememiz için korozyon hızının ilk 3 gün içinde düşmesi Al 1050 elektrotu üzerinde koruma sağlandığı kanıtlanmaktadır.

P(N-MPy)/TiO₂ kaplı elektrotta Al 1050 elektrotuna nazaran E_{kor} değerleri daha soy değerlere kaymaktadır. P(N-MPy)/TiO₂ kaplamalı elektrotta polimer filminin katalitik etkisinden dolayı oluşturduğu koruyucu oksit filmi bariyer etkisi gösterdiğinden bu potansiyelden sonra kaplamasız elektrotta göre daha düşük akım değerleri görülmektedir. Zaman ilerledikçe 3.günden sonra akım değerlerinde ilk 3 güne kıyasla artış gözlemlenmiştir ve koruma etkinliklerinin bu günden itibaren düştüğü gözlemlenmiştir.

R_p değerleri incelendiğinde Al 1050 elektrotuna nazaran R_p değeri artmıştır. Buradan P(N-MPy)/TiO₂ kompozit filminin metal yüzeyinde katodik koruma sağladığı

anlaşılmaktadır. Filmin 14 günlük R_p değerleri incelendiğinde 1.gün sonunda R_p değerinin düşmesi kopolimer filminin bozunmaya başladığını göstermektedir.

4.11. Kaplı olmayan Al 1050 , polimer ve nanokompozit filmlerin empedans grafikleri



Şekil 4.41. Kaplı olmayan Al1050 ve Al 1050 elektrot üzerine kaplanan PPY ve PPY/TiO₂ kompozitlerinin 1.gün a) Nyquist b) Bode-magnitude c) Bode-faz d) Admitans grafikleri

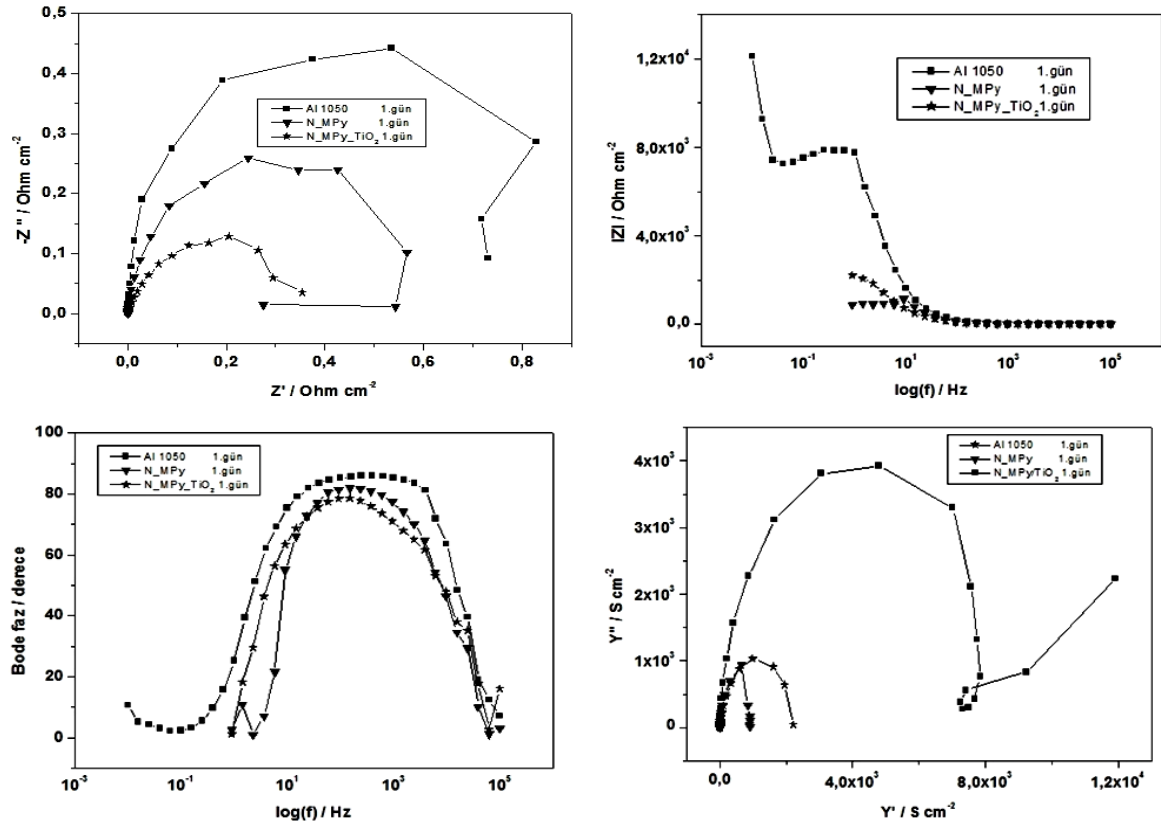
Admitans grafiğinden elde edilen kaplı olmayan Al1050, PPY ve PPY/TiO₂ kompozitinin sonuçlarına göre, en yüksek iletkenlik Al1050 elektrot için elde edilirken, en düşük iletkenlik PPY film kaplı elektrotta elde edilmiştir.

Bode-Faz grafiğinden elde edilen kaplı olmayan Al1050, PPY ve PPY/TiO₂ nano-kompozitinin ilk gün korozyon testi EES sonuçlarına göre, en yüksek faz açısı Al1050 elektrot için 160.15 Hz de değeri $\theta = \sim 89.28^\circ$ olarak PPY için 60.80 Hz de $\theta = \sim 80.11^\circ$ ve PPY/TiO₂ nano-kompozit filmi için 146.67 Hz frekansta $\theta = \sim 78.74^\circ$ olarak elde edilmiştir.

Bode-Magnitude grafiğinden elde edilen Al1050, PPY ve PPY/TiO₂ nano-

kompozitlerinin ilk gün EES testi sonuçlarına göre, çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değerleri incelendiğinde Al1050 elektrot için $C_{dl}= 0.24 \text{ mF cm}^{-2}$, PPy için $C_{dl} =3.57 \text{ mF cm}^{-2}$ ve PPy/TiO₂ için $C_{dl}= 3.68 \text{ mF cm}^{-2}$ hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre en yüksek C_{dl} değeri kaplı malzeme ile PPy/TiO₂ nanokompozit filmlerinin korozyon testi EES sonucundan elde edilmiştir.

Nyquist grafiğinden elde edilen kaplı olmayan Al 1050, PPy ve PPy /TiO₂ malzemelerinin ilk gün C_{sp} değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek $C_{sp}=4.62 \text{ mF cm}^{-2}$ ile PPy kaplı elektrotta elde edilirken , PPy/TiO₂ nano-kompozit filmin $C_{sp}=1.576 \text{ mF cm}^{-2}$, Al1050 boş elektrot için $C_{sp}= 0.477 \text{ mF cm}^{-2}$ elde edilmiştir. Polimer kaplı elektrot , nano-kompozit ve Al 1050 elektrotuna göre daha yüksek kapasitif özellik göstermiştir.



Şekil 4.42. Kaplı olmayan Al 1050 ve Al 1050 üzerine kaplanan P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ kompozitlerinin 1.gün empedans grafikleri

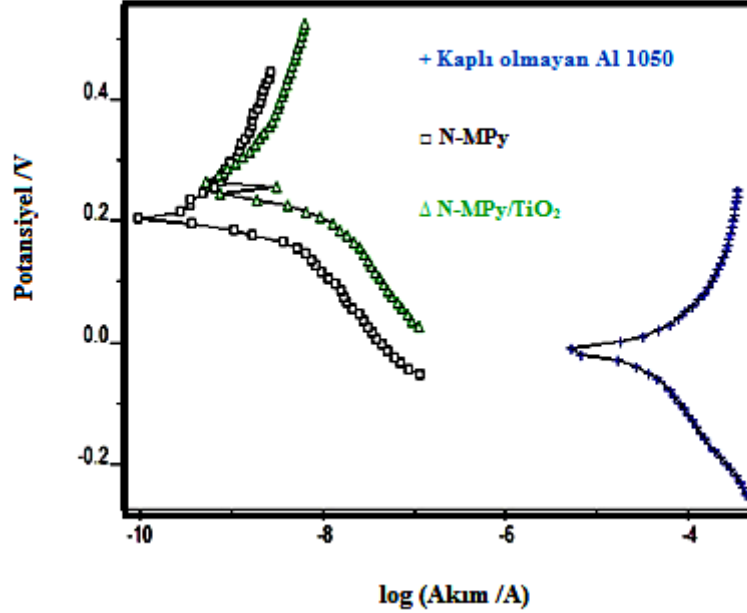
Admitans grafiğinden elde edilen Al1050, P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ kompozitinin sonuçlarına göre, en yüksek iletkenlik P(N-MPy)/TiO₂ elektrot için elde edilirken, en düşük iletkenlik Al 1050 film kaplı elektrotta elde edilmiştir.

Bode-Faz grafiğinden elde edilen Al1050, P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nano-kompozitinin ilk gün korozyon testi EES sonuçlarına göre, en yüksek faz açısı kaplı olmayan Al1050 elektrot için 160.6 Hz de değeri $\theta = \sim 79.28^\circ$ olarak P(N-MPy) için 161.49 Hz de $\theta = \sim 82.11^\circ$ ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmi için 145.97 Hz frekansta $\theta = \sim 78.77^\circ$ olarak elde edilmiştir.

Bode-Magnitude grafiğinden elde edilen Al1050, P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nano-kompozitlerinin ilk gün EIS testi sonuçlarına göre, çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değerleri incelendiğinde kaplı olmayan Al1050 elektrot için $C_{dl} = 0.24 \text{ mF cm}^{-2}$, P(N-MPy) için $C_{dl} = 5.55 \text{ mF cm}^{-2}$ ve P(N-MPy)/TiO₂ için $C_{dl} = 2.31 \text{ mF cm}^{-2}$ hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre en yüksek C_{dl} değeri kaplı malzeme ile P(N-MPy) nanokompozit filmlerinin korozyon testi EES sonucundan elde edilmiştir.

Nyquist grafiğinden elde edilen Al 1050, P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ malzemelerinin ilk gün C_{sp} değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek $C_{sp} = 7.51 \text{ mF cm}^{-2}$ ile P(N-MPy) filmde elde edilirken, P(N-MPy) için $C_{sp} = 3.809 \text{ mF cm}^{-2}$, kaplı olmayan Al1050 elektrot için $C_{sp} = 0.477 \text{ mF cm}^{-2}$ elde edilmiştir. Polimer madde nana-partikül içeren film ve boş Alüminyum elektroda göre daha yüksek kapasitif özellik göstermiştir.

4.12. Kaplı olmayan Al 1050 , polimer ve nanokompozit filmlerin tafel grafiklerinin karşılaştırılması



Şekil 4.43. Kaplı olmayan Al 1050 ve Al 1050 üzerine kaplanan P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin 1.gün tafel grafikleri

Boş Al1050 elektrodun İcor değeri P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit film kaplı elektrotlarda 0.34 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ve 1.20 $\mu\text{A cm}^{-2}$ değerlerine sırasıyla düşmüştür. Ayrıca korozyon hızıda Al1050 elektrotta 0.1773 mm/yıl iken P(N-MPy) de 0.0037 mm/yıl ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozitinde 0.013 mm/yıl a düşmüştür. P(N-MPy) de kaplı olmayan Al1050 elektroda göre ~48.38 kat ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozitte ise ~13.8 kat korozyon hızı düşmüştür. Bu durum nanopartikül ilavesi ile malzemenin korozyon önleme performansının ciddi şekilde arttığını göstermiştir.

Kaplamamın antikorozyon davranışını güçlü olarak ortaya koyan parametrelerden biride kaplama porozitesidir. Bu çalışmada, Al substrata kaplı malzemenin porozitesi potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden hesaplanmaktadır. Bunun için literatürde verilen formül (Chaudhari, 2007), $P = R_{puc} / R_{pc} \times 10^{-(I\Delta E_{cor} / \beta a)}$

Bu formülde P: toplam porozite, R_{puc} : kaplı olmayan Al1050 elektrodun polarizasyon direnci, R_{pc} ise kaplı malzemenin polarizasyon direncidir. ΔE_{cor} : Korozyon potansiyelleri arasındaki fark, β_a ise boş Al1050 elektrodun anodik tafel eğimidir.

Al1050 elektrodun % koruma etkinliği, iletken PPy filmi kaplanmasıyla %97.9 elde edilirken, PPy/TiO₂ nanokompozitinde %92.6 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 11).

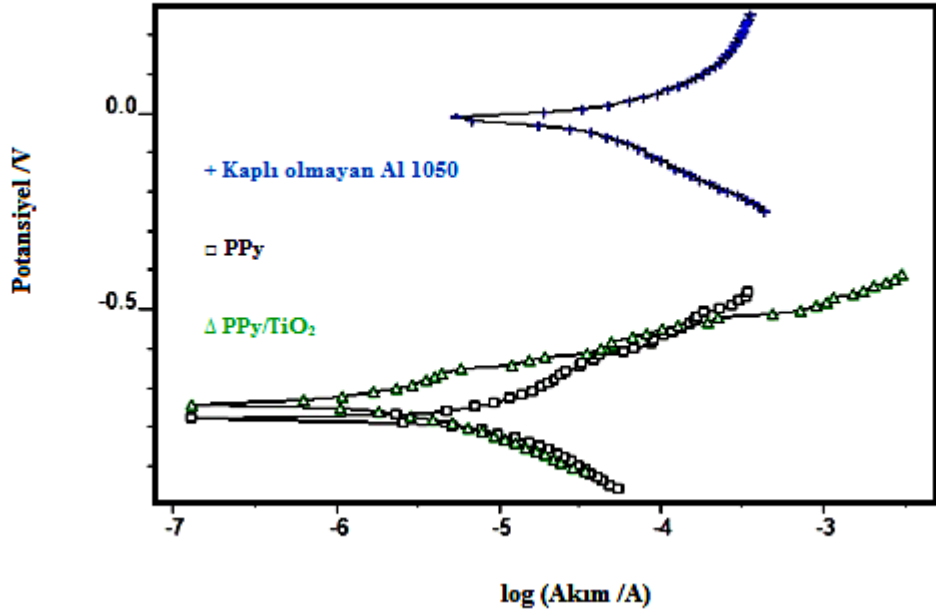
Çizelge 11. Kaplı olmayan Al 1050 ve Al 1050 üzerine kaplanan P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin 1.gün tafel çizelge sonuçları

Materyel	E_{kor}/mV	$i_{kor}/\mu Acm^{-2}$	$\beta_a/Vdec^{-1}$	$\beta_c/Vdec^{-1}$	R_p/Ω	K Hızı/mm y ⁻¹	KE /%
Al1050	-0.01	16.28	0.14	0.21	1160	0.18	---
P(N-MPy)	-0.70	0.34	0.02	0.07	11930	0.003	97.2
P(N-MPy)/TiO ₂	-0.78	1.20	0.03	0.05	3512	0.013	92.6

P(N-MPy) ve P(N-MPy) /TiO₂ Kaplamalı elektrotlarda polimer filminin katalitik etkisinden dolayı oluşturduğu koruyucu oksit filmleri bariyer etkisi gösterdiğinden bu potansiyelden sonra kaplamsız elektroda göre daha düşük akım değerleri görülmektedir.

Kaplamasız elektrotun eğrisi incelendiğinde (Şekil 4.43) Tafel bölgesi açık bir şekilde görülürken akım değerinin düşmesinden dolayı kaplamalı elektrotların eğrilerinde görülmemektedir. Ayrıca Şekil 4.43' daki grafikten kaplı elektrotların potansiyellerinde soy değerlere kayma görülmekte ve katodik yönde koruma yaptığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 11 ve Çizelge 12 incelendiğinde PPy kaplamanın direnci kaplanmamış Al 1050 ye göre 6057 ohm çıkarken P(N-MPy) kaplamanın direnci 11930 ohm olarak gözlemlenmiştir. PPy kaplamaya göre (Çizelge 12) çok daha yüksek gerçekleşen bu direnç P(N-MPy) kaplamanın daha düşük geçirgenliği sayesinde por içerisinde korozyonun daha yavaş geliştiği şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.44. Kaplı olmayan Al 1050 ve Al 1050 üzerine kaplanan PPy ve PPy/TiO₂ nanokompozit filmlerinin 1.gün tafel grafikleri

Boş Al1050 elektrodun İcor değeri PPy ve PPy/TiO₂ nanokompozit film kaplı elektrotlarda $0.83 \mu\text{A cm}^{-2}$ ve $0.41 \mu\text{A cm}^{-2}$ değerlerine sırasıyla düşmüştür. Ayrıca korozyon hızında Al1050 elektrotta 0.1773 mm/yıl iken PPy de 0.0089 mm/yıl ve PPy/TiO₂ nanokompozitinde 0.0043 mm/yıl a düşmüştür. PPy de boş Al1050 elektroda göre ~22.5 kat ve PPy/TiO₂ nanokompozitte ise ~45 kat korozyon hızı düşmüştür. Bu durum nanopartikül ilavesi ile malzemenin korozyon önleme performansının ciddi şekilde arttığını göstermiştir.

Al1050 elektrodun % koruma etkinliği, iletken PPy filmi kaplanmasıyla %94.9 elde edilirken, PPy/TiO₂ nanokompozitinde %97.4 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 12).

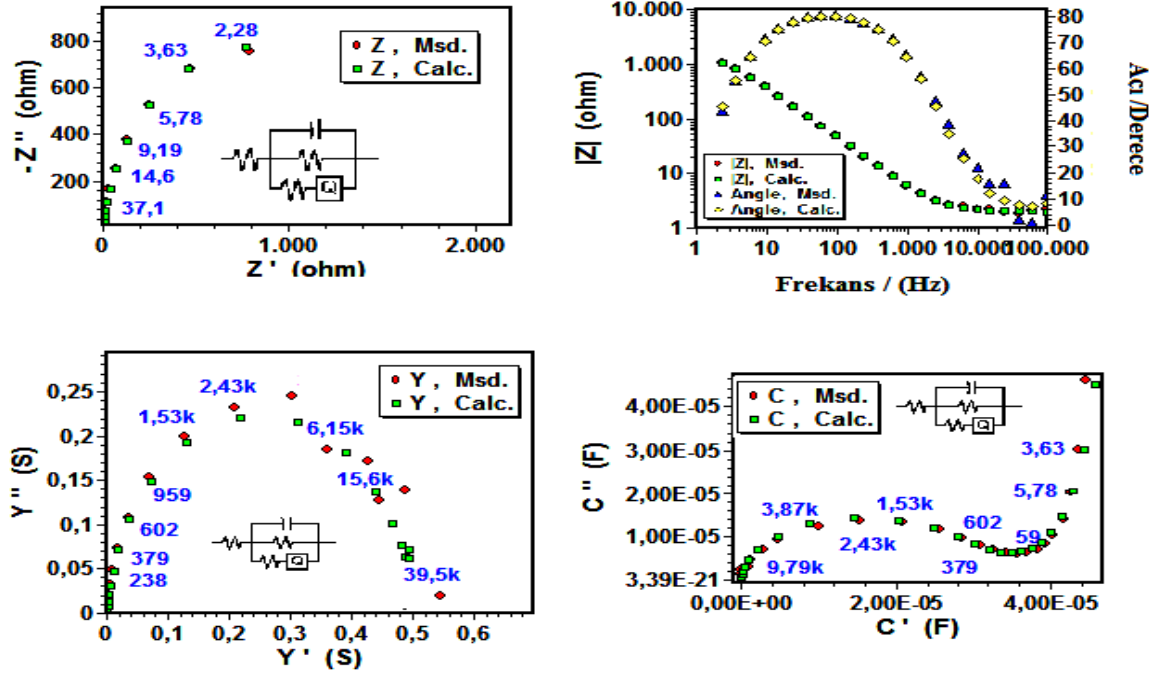
Çizelge 12. Kaplı olmayan Al 1050 ve Al 1050 üzerine kaplanan PPy ve PPy/TiO₂ nanokompozit filmlerinin 1.gün tafel çizelgesi sonuçları

Materyel	E _{kor} /mV	i _{kor} /μAcm ⁻²	β _a /Vdec ⁻¹	β _c /Vdec ⁻¹	R _p / Ω	K Hızı/mm y ⁻¹	KE /%
Al1050	-0.016	16.28	0.14	0.21	1160	0.180	---
PPy	-0.775	0.83	0.04	0.05	6057	0.008	94.9
PPy /TiO ₂	-0.739	0.41	0.08	0.05	18850	0.004	97.4

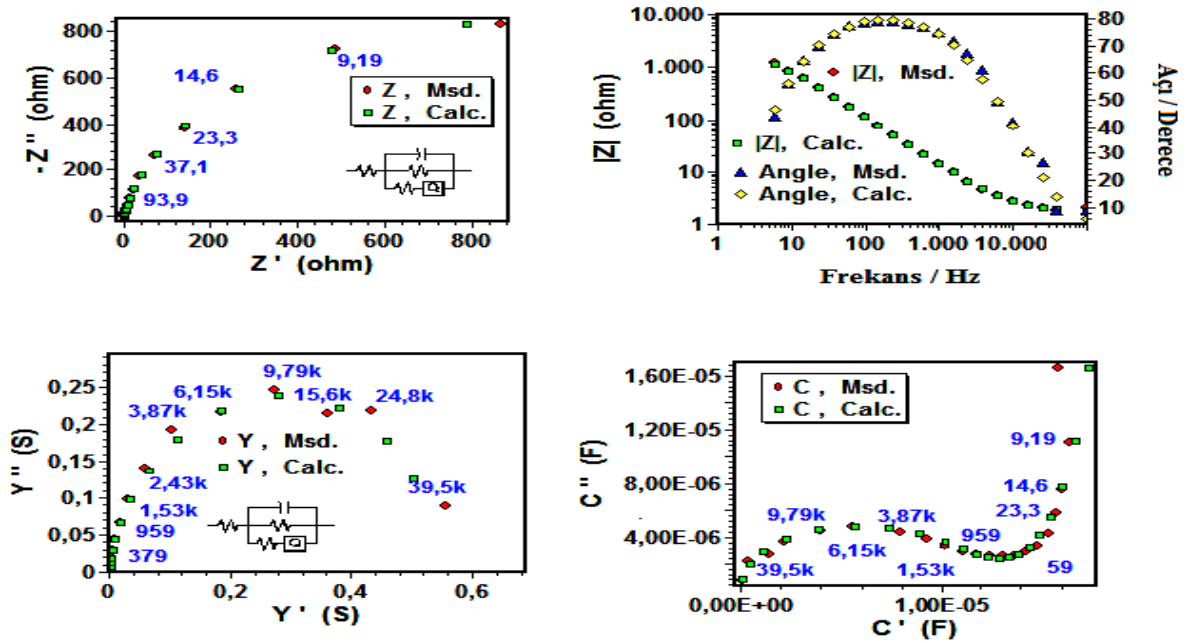
PPy ve PPy /TiO₂ kaplamalı elektrotlarda polimer filminin katalitik etkisinden dolayı oluşturduğu koruyucu oksit filmleri bariyer etkisi gösterdiğinden bu potansiyelden sonra kaplamasız elektroda göre daha düşük akım değerleri görülmektedir.

Kaplamasız elektrotun eğrisi incelendiğinde Tafel bölgesi açık bir şekilde görülürken akım değerinin düşmesinden dolayı kaplamalı elektrotların eğrilerinde görülmemektedir. Ayrıca Şekil 4.44'daki grafikten kaplı elektrotların potansiyellerinde soy değerlere kayma görülmekte ve anodik yönde koruma yaptığı anlaşılmaktadır. (Süleyman Yalçınkaya 2008)

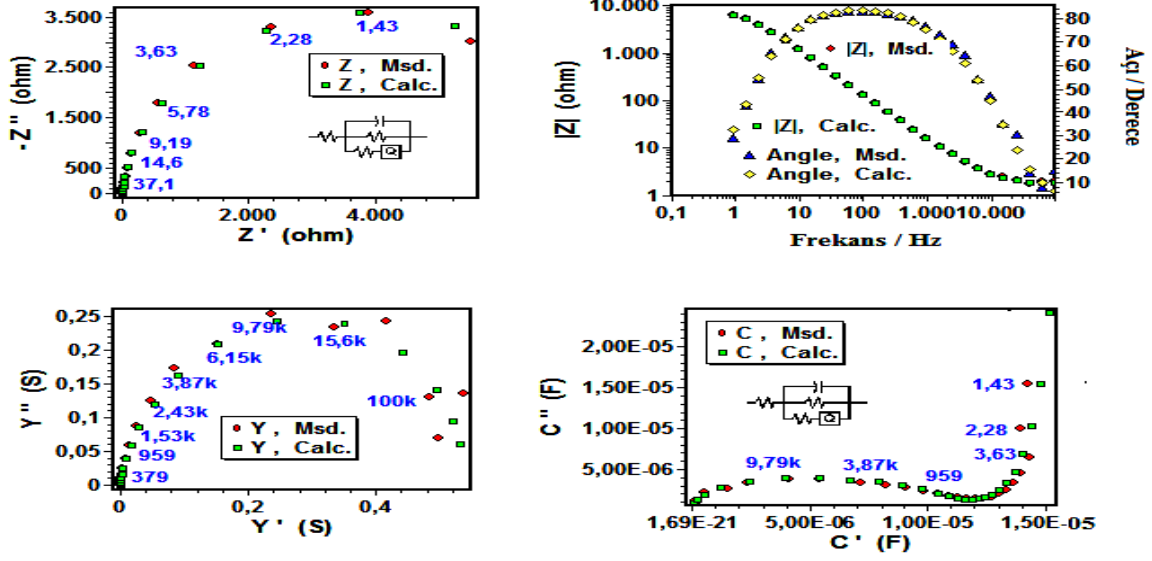
4.13. PPy , PPy/TiO₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy)/TiO₂ nano-kompozitlerinin Eşdeğer devre uygulamaları



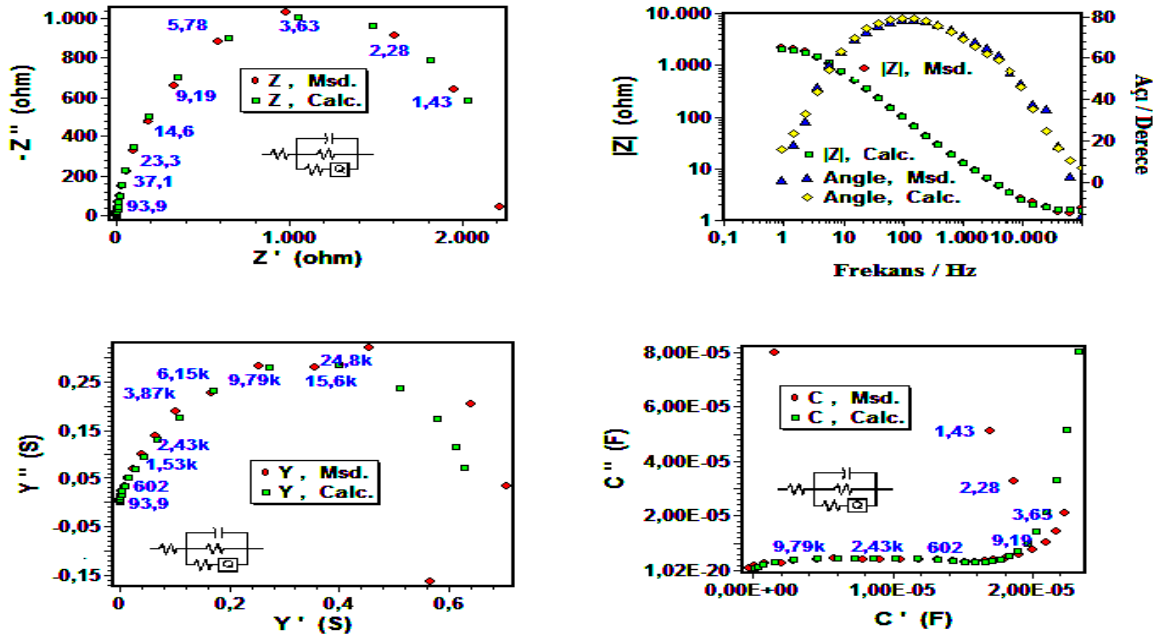
Şekil 4.45. PPy filminin R(CR(QR)) eşdeğer devresi 1.gün için a) Nyquist b) Bode faz-Bode Magnitude c) Admitans d)Kapasitans grafikleri



Şekil 4.46. PPy/TiO₂ nanokompozit filminin R(CR(QR)) eşdeğer devresi 1.gün için a) Nyquist b) Bode faz-Bode Magnitude c) Admitans d)Kapasitans grafikleri



Şekil 4.47. P(N-MPy) filminin R(CR(QR)) eşdeğer devresi 1.gün için a) Nyquist b) Bode faz-Bode Magnitude c) Admitans d)Kapasitans grafikleri



Şekil 4.48. P(N-MPy)/TiO₂ nanokompozit filminin R(CR(QR)) eşdeğer devresi 1.gün için a) Nyquist b) Bode faz-Bode Magnitude c) Admitans d)Kapasitans grafikleri

Çizelge 13. PPy , PPy /TiO₂ , P(N-MPy) ve P(N-MPy /TiO₂) filmlerinin zamana bağlı çizilen devre parametreleri

Materyal	Devre Sonuçları	1.Gün	2.Gün	3.Gün	7.Gün	14.Gün
PPy	R_s / Ω	2.92×10^{-5}	1.02×10^{-5}	0.73	2.33	9.32×10^{-10}
	C / F	8.77×10^{-8}	1.29×10^{-7}	3.32×10^{-5}	4.09×10^{-5}	3.37×10^{-7}
	R_c / Ω	1746	2827	2170	791.4	2431
	$Q_p, Y_o / \mu S.s^{-n}$	5.52×10^{-5}	6.94×10^{-5}	7.02×10^{-5}	7.13×10^{-5}	8.77×10^{-5}
	n	0.93	0.89	0.81	0.77	0.92
	R_{ct} / Ω	2.01	1.73	1.94	3.63	1.11
PPy/TiO ₂	R_s / Ω	1.85	1.49	0.93	5.78	3.77
	C / F	8.49×10^{-6}	1.07×10^{-5}	8.81×10^{-6}	1.22×10^{-5}	1.50×10^{-5}
	R_c / Ω	1949	7039	6271	5425	9581
	$Q_p, Y_o / \mu S.s^{-n}$	1.65×10^{-5}	2.54×10^{-5}	2.83×10^{-5}	1.33×10^{-5}	1.66×10^{-5}
	n	0.83	0.81	0.78	0.90	0.84
	R_{ct} / Ω	9.78	17.7	20.81	99.82	122.52
P(N-MPy)	R_s / Ω	1.848	2.169	3.643	4.941	4.195
	C / F	7.55×10^{-6}	5.68×10^{-6}	5.60×10^{-6}	1.11×10^{-5}	9.72×10^{-6}
	R_c / Ω	7825	1.84×10^4	1656	1.46×10^4	2.08×10^4
	$Q_p, Y_o / \mu S.s^{-n}$	9.44×10^{-7}	3.52×10^{-5}	2.83×10^{-5}	1.64×10^{-5}	1.81×10^{-5}
	n	0.88	0.88	0.83	0.86	0.85
	R_{ct} / Ω	17.3	15.74	7.18	87.34	75.53
P(N-MPy)/TiO ₂	R_s / Ω	1.57	2.10	3.05	2.53	4.01
	C / F	8.49×10^{-6}	4.00×10^{-6}	3.08×10^{-6}	3.01×10^{-6}	4.57×10^{-7}
	R_c / Ω	2279	2.54×10^4	8540	1.24×10^4	2.13×10^4
	$Q_p, Y_o / \mu S.s^{-n}$	1.86×10^{-5}	3.39×10^{-5}	3.84×10^{-5}	5.88×10^{-5}	6.39×10^{-5}
	n	0.87	0.68	0.77	0.75	0.70
	R_{ct} / Ω	14.43	10.91	9.72	10.93	2.65

Çizelge 13'te Al 1050 üzerine kaplanan filmlerin devre parametreleri verilmiştir. Tablodan kaplamaların 1.gün n değerlerine bakılırsa PPy için $n=0.93$, PPy /TiO₂ için $n= 0.83$, P(N-MPy) için $n=0.88$ ve P(N-MPy)/TiO₂ için $n=0.87$ gözlemlenmiştir. Bilindiği gibi n , $-1 \leq n \leq 1$ aralığındadır ve alacağı değerlere göre faz sabitinin anlamı değişmektedir. $n = -1$, indüktif etki, $n = 0$ direnç etkisi, $n = \frac{1}{2}$ Warburg ve $n = 1$ ise ideal kapasitör etkisi hakim olmaktadır (T.Tüken ve ark. 2007). Bu sonuçlardan kaplamalarımızın değerleri 1 e yakın olduğundan ideal kapasitör etkisi hakimdir.

Çizelge 13'te bir diğer dikkat çeken parametre C /F yani kapasitans değerleridir. Dikkatle incelendiğinde kapasitans değerlerinde zamana bağlı olarak genellikle bir artış söz konusudur.Buradan filmin zamanla su almasına bağlı olarak, korozif bileşenlerde yüzeye taşınmış olacağından, kaplamanın altında korozyonun ilerlemesi hızlanacaktır. Bu sırada, metal/çözelti ara yüzeyi de büyüyeceğinden, buna karşılık kapasitans değerinin de büyümesi olağandır. Filmin su alması sırasında, filmin de dielektrik sabitinin değerini değiştireceğinden ve filmin metal yüzeyinden ayrılmaya da başlamasından ötürü, ölçülen film kapasitansı da değişecektir (Filiz Demir 2011).

5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Py ve N-MPy, okzalik asit çözeltisinde Al elektrot üzerine kronoamperometrik kaplama tekniği ile sentezlenmiştir. Ayrıca bu monomerlerin TiO₂ 'li kopolimerlerinin de sentezlenebildiği gösterilmiştir.

Polimerleşme reaksiyonları Py ve N-MPy için aynı mekanizma üzerinden yürümektedir. Alüminyum yüzeyinde oluşan FeC₂O₄.2H₂O pasif tabakanın yapısı ve sentez çözeltisinde bulunan monomerin türü elektropolimerizasyon açısından da önemlidir. N-MPy nin polimerleşmesi Py den daha güç olmaktadır. Bu oluşan radikallerin kararlılığına ve davranışlarına bağlı olarak değişmektedir. N-MPy üzerindeki metil grubunun radikalın kararlılığına etkisiyle açıklanabilir.

Elde edilen kaplamaların karakterizasyonu SEM ve FTIR ile yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Literatürde olduğu gibi PPy, P-MPy ve kopolimer kaplamalar karnabahar görünümü taneciklerden oluşmaktadır. Öte yandan P-MPy kaplamanın daha sıkı dolayısıyla geçirgenliğinin daha az olduğu görülmüştür.

Kopolimer kaplamalarda da PPy kaplamaya göre daha sıkı olduğu, taneciklerin daha homojen büyüklükte olduğu görülmüştür. Bu durum kaplamanın geçirgenliği açısından N-MPy katkısının bir avantaj sağladığını göstermiştir. FTIR'da elde edilen sonuçlara gelince polimer filmi içinde metil grubuna ait pik görülmesi kopolimer kaplamanın başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir.

Kapasitif parametrelerden biri olan n, $-1 \leq n \leq 1$ aralığındadır ve alacağı değerlere göre faz sabitinin anlamı değişmektedir. $n = -1$, indüktif etki, $n = 0$ direnç etkisi, $n = 1/2$ Warburg ve $n = 1$ ise ideal kapasitör etkisi hakim olmaktadır . PPy için $n=0.93$, PPy /TiO₂ için $n= 0.83$, P(N-MPy) için $n=0.88$ ve P(N-MPy)/TiO₂ için $n=0.87$ gözlemlenmiştir. Bu sonuçlardan kaplamalarımızın değerleri 1 e yakın olduğundan ideal kapasitör etkisi hakimdir.

Elde edilen polimer kaplamaların Alüminyuma karşı sergiledikleri koruyucu davranışlar Tafel eğimleri ve EES yöntemleri ile incelenmiştir. Tafel grafiklerindeki sonuçlardan en yüksek verimli koruma %97.9 ile P(N-MPy) de elde edilirken %92.6 P (N-MPy)/TiO₂ , %94.9 PPy ve % 97.4 PPy /TiO₂ kompozit filmlerinde elde edilmiştir.

Elde edilen kaplamaların açık devre potansiyeli-zaman grafiklerinden yararlanarak korozyona karşı davranışları incelenmiştir. Yapılan kaplamalardan sonra en soy potansiyel

%3.5 NaCl ortamında P(N-MPy) /TiO₂ kopolimer filminde elde edilmiştir. Anodik potansiyel akımlarına baktığımızda ise en düşük akım 0.02 ile P(N-MPy) de elde edilmiştir.

Polimer ve nanokompozit malzemelerin UV-Vis görüntüleri alınmıştır. PPy ve PPy/TiO₂ nanokompozit malzemelerinin UV-vis görüntülerinden 361 ve 624 nm de polimerlere ait pikler elde edilmiştir. P(N-MPy) ve kompozitine ait UV-vis çözeltisinde uygun çözünme gerçekleşmediği için görüntüleri konulmamıştır.

PPy ve N-MPy elektrokimyasal reaksiyonlarında karakteristik olarak siyah renk gösterir. Yapılan kaplamalar sonucu alınan fotoğraflarda elde edilen siyah renk PPy ve N-MPy nin varlığını göstermektedir.

Tafel eğrilerinin sonuç tabloları incelendiğinde PPy , PPy /TiO₂ , N-MPy ve N-MPy/TiO₂ için E_{cor} değerlerinin soy değerlere kayması , I_{cor} değerlerinin boş Al1050 elektrota göre düşmesi ve R_p değerlerinin artması korozyon çalışmaları için bu dört malzemenin de uygun olduğunu ve korozyona karşı önemli ölçüde koruma sağladığını desteklemektedir.

6.KAYNAKLAR

- Aeiyaç S., Bazzaoui E.A., Lacaze P.C., (1997). Electropolymerization of thiophene on oxidizable metals in organic media, *J. Electroanal. Chem.*, 434 : 153-162.
- Aeiyaç S., Zaid B. and Lacaze P.C., (1999) . A one step electrosynthesis of PPy films on zinc substrates by anodic polymerization of pyrrole in aqueous solution, *Electrochimica Acta* 44: 2889-2898.
- Application G61, (1991). In *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia Vol. 03.02
- Audebert, P., Catel, J.-M., Duchenet, V., Guyard, L., Hapiot, P., Le Coustume, P, G., (1999). Redox chemistry of thiophene, pyrrole and thiophene-pyrrole- thiophene oligomers. *Synthetic Metals*, 101: 642-645.
- Aydın, A., (2002). Prolün elektrokimyasal polimerizasyonuna organik asit etkilerinin incelenmesi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 61s, Eskişehir.
- Azazi, S., (2007). Yumuşak ve Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal Olarak O-toluidin Polimeri ile Kaplanması ve Korozyon Performanslarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi.
- Bae, W.J., Kim, K.H., Jo, W.H., Park, Y.H. (2005). Fully exfoliated nanocomposite from polypyrrole graft copolymer/clay. *Polymer*, 46 : 10085-1009.
- Ballav, N., Biswas, M., (2006). Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoÜ₃. *Materials Letters*, 60 : 514-517
- B.N.Grgur, N.M. Markovic, P.N.Ross ., (2000). *Electrochim. Acta* 43; 3631
- Beator, K., Brussel B., Grapentin, H.J., (1992). Direktgalvanisieren von Leiterplatten : Erfahrungen beim Anwender (Direct electroplating of PC boards). *Metalloberfläche*, 46 : 384-389.
- Beck F., Michaelis R., Schlotten F. and Zinger B., (1994). Film forming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid, *Electrochim Acta*, 39 : 229-234.
- Bernard M.C., Hugot-Le A., Joiret, N.N.Dinh, and N.N. Toan (1999). Polyaniline layer for iron protection in sulphate medium, *J. Electrochem. Soc.*, 46(3) : 995-998.
- Biswas, M., Roy, A., (1993). Thermal stability, morphological, dielectric, and conductivity characteristics of pyrrole modified poly-N-vinyl carbazole *J. Appl. Polym. Sci.*, 49: 2189-2196.

- Bleha, M., Kudela, V., Rosova, E.Y., Polotskaya, G.A., Kozlov, A.G., Elyashevich, G.K., (1999). Synthesis and characterization of thin polypyrrole layers on polyethylene microporous films. *Eur. Polym. J.*, 35(4): 613-620.
- Boury, B., Corriu, R.J.P., (2000). Adjusting the Porosity of a Silica-Based Hybrid Material. *Adv Mater.*, 12 : 989-992.
- Bouzek, K., Mangold, K.M., Jüttner, V., (2001). Electrocatalytic Activity of Platinum modified Polypyrrole Films for the Methanol Oxidation reaction. *J. Appl. Electrochem*, 31: 501-507.
- Camalet, J. L., Lacroix J.C., Aeiyaeh S., Chane-Ching K., Lacaze P. C., (1996), Electrodeposition of protective polyaniline films on mild steel, *J. Electroanal. Chem.*, 416: 179-182.
- Campomanes, R.S., Bittencourt, E., Gampos, J.S.G., (1999). Study of conductivity of polypyrrol-poly(vinyl alcohol) composites obtained photochemically. *Synth. Met.*, 102: 1230-1231
- Chakraborty, M., Mukherjee, D.C., Mandal, B.M., (1998). Interpenetrating polymer network composites of polypyrrole and poly(vinyl acetate). *Synth. Met.*, 98: 193-200.
- Chandrasekhar, P. (1999). *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, London , Vol. 03.02 : 115
- Chen, A.H., Kamata, K., Nakagama, M., (2005). Formation Process of Silver- Polypyrrole Coaxial Nanocables Synthesized by Redox Reaction between AgNO₃ and Pyrrole in the Presence of Poly(vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem., B.* 109 : 18283- 18288.
- Chen, C., Jiang, Y., Kan, J. (2006). A noninterference polypyrrole glucose biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 22: 639-643.
- Chen, W., Li, C.M., Chen, P., Sun, C.Q., (2006). Electrosynthesis and characterization of polypyrrole/Au nanocomposite. *Electrochimica Acta*, 52: 1082-1086.
- Chen, Y., Li, Y., Wang, H., Yang, M., (2007). Gas sensitivity of a composite of multi-walled carbon nanotubes and polypyrrole prepared by vapor phase polymerization. *Carbon*, 45: 357-363.
- Chen, Z., Okimoto, A., Kiyonaga, T., Nagaoka, T., (1999). Preparation of Soluble Polypyrrole Composites and Their Uptake Properties for Anionic Compounds. *Anal. Chem.*, 71(9) : 1834-1839
- Cheng, Q., Pavlinek, V., Li, C., Lengalova, A., He, Y., Saha, P., (2006). Synthesis and structural properties of polypyrrole/nano-Y₂O₃ conducting composite. *Applied Surface Science*, 253: 1736-1740.
- Chipara, M., Skomski, R., Sellmyer, D. J., (2006). Electrosynthesis and characterization of polypyrrole/Au nanocomposite. *Electrochimica Acta*, 52: 1082-1086.

- Cowie, J. M. G., (1991). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Second Edition. Chapman and Hall, New York, USA, 410-420.
- Dall'Acqua, L., Tonin, C., Varesano, A., Canetti, M., Porzio, W., Catellani, M., (2006). Vapour phase polymerisation of pyrrole on cellulose-based textile substrates. *Synthetic Metals*, 156: 379-386.
- Davey, J.M., Ralph, S.F., Too, C.O., Wallace, G.G. (1999). Synthesis, characterisation and ion transport studies on polypyrrole/polyvinylphosphate conducting polymer materials, *Synth. Met.*, 99: 191-199.
- DeBerry, D. W. (1985), Modification of the electrochemical and corrosion behaviour of stainless steel with an electroactive coatings. *J.Electrochem. Soc.*,132: 1022-1028.
- Doğan, G., (2006). Atmosferik Korozyonun Metal Yapı Malzemelerine Etkisi Üzerine Deneysel Bir Çalışma ve Yapay Sinir Ağı ile Korozyon Hızı Tahmini, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi
- Erdem, H.A., (1997). Pirolün Akrilik Asit ile Kopolimerizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 72s, İstanbul.
- Fangti Y., Quang J., (2000). Effect of non-ionic surfactant additives on the electropolymerization of pyrrole in aqueous solutions, *Synthetic Metals*, 113: 23-28.
- Feldheim, D.L., Eliot, M., (1992). Conducting Polymer Films. for the Selective Transport of Neutral Solution Species. *J. Membr. Sci.*, 70: 9.
- Feng, C., Chan, P.C.H. Hsing, I-Ming., (2007). Catalyzed microelectrode mediated by polypyrrole/Nafion composite film for microfabricated fuel cell applications. *Electrochemistry Communications*, 9: 89-93
- Ferreira C.A., Aeiych S., Aaron J.J. and Lacaze P.C., (1996). Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media, *Electrochim. Acta*, 41: 1801-1809.
- Ferreira C.A., Aeiych S., Couland A., Lacaze P.C., (1999). Appraisal of the polypyrrole/cataphoretic paint bilayer system as a protective coating for metals, *J. Appl. Electrochem.*, 29 (2): 259-263.
- Filiz Demir , (2011) . Katkılı Polipirol Kaplamalar ,Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Kimya Anabilim Dalı , Yüksek Lisans Tezi.
- Gade, V.K., Shirale, D.J., Gaikwad, P.D., Savale, P.A., Kakde, K.P., Kharat, H.J., Shirsat, M.D., (2006). Immobilization of GOD on electrochemically synthesized PPy-PVS composite film by cross-linking via glutaraldehyde for determination of glucose. *Reactive & Functional Polymers*, 66: 1420-1426
- Gardini, G.P., (1973). The oxidation monocyclic pyrrole. *Adv. Heterocycl. Chem.*, 15: 67-98.

- Gemeay A.H., Mansour I.A., El-Sharkawy R.G., Zaki A.B., (2005). Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids, *European Polymer Journal* 41 (11): 2575-2583.
- Giacomini, M.T., Tichianelli, E.A., McBreen, J., Balasubramanian, M., (2001). X-Ray Absorption Studies of Poly(vinylferrocene) Polymers for Anion Separation. *J. Electrochem. Soc.*, 148: 323-324.
- Giannelis, E.P., (1996). Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv Mater*, 8, 29.
- Gotterfield, S., Uribe, R., Armes, S., (1992). The Application of a Polypyrrole Precoat for the Metallization of Printed Circuit Boards. *J. Electrochem. Soc.*, 139: L14-L15
- Gregory, R.V., Kimbrell W. C. and Kuhn, H.H., (1989). in *Intrinsically Conducting Polymers* edited by M. Aldissi NATO ASI series. Kluwer Academic, Dordrecht, 1992, p.25., *J. Synth. Metals*. 28, 82383.
- Gui Li, X., Xia Wang, L. Rong Huang, M., Quing Lu Y., Fang Zhu, M., Manner A., Spring J., (2001a). Synthesis and Characterization of Pyrrole and Anisidine Copolymer. *Polymer*, 42: 6095-6103.
- Hacarlioglu, P., Toppare, L., Yilmaz L., (2003). Polycarbonate-polypyrrole mixed matrix gas separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 225: 51-62.
- Hakansson, E., Amiet, A., Kaynak, A., (2006). Electromagnetic shielding properties of polypyrrole/polyester composites in the 1-18 GHz frequency range. *Synthetic Metals*, 156: 917-925.
- Hallensleben, M.L., Stanke, D., (1995). Poly(methyl methacrylate) containing pyrrole moieties in the side chains. *Macromol. Chem. Phys*, 196: 75-83.
- Haseko, Y.; Shrestha, N.K.; Teruyama, S.; Saji, T., (2005). Reversal pulsing electrodeposition of Ni/polypyrrole composite film. *Electrochimica Acta*, 51: 3652-3657.
- Hayase, M., Kawase, T., Hatsuzawa, T., (2004). Miniature 250 μ m Thick Fuel Cell with Monolithically Fabricated Silicon Electrodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7: A231-A234
- He, X., Shi, G., (2006). Electrochemical actuator based on monolithic polypyrrole- TiO₂ nanoparticle composite film. *Sensors and Actuators B*, 115: 488-493.
- Jang, J., Bae, J., (2006). Carbon nanofiber/polypyrrole nanocable as toxic gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 122: 7-13.
- J.Creus, H. Mazille, H. Idrissi (2000). *Surface and Coatings Technology* 130: 224.
- T. Jeevananda, S. Seetharamu, S. Saravanan, L. D'Souza (2004). Synthesis and characterization of poly (aniline-co-acrylonitrile) using organic benzoyl peroxide by inverted emulsion method. *Synthetic metals* 140 (2) ; 247-260.
- Jude O.Iroh , Wencheng Su (2000). Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process, *Electrochimica Acta* 46 ; 15-24.

- Kalaycioglu, E., Toppare, L., Yagci, Y., Harabagia, V., Pintela, M., Ardelean, R., Simionescu, B.C., (1998). Synthesis of conducting H-type polysiloxane- polypyrrole block copolymers. *Synth. Met.*, 97: 7-12.
- Kaynak, A., Unsowrth, J., Clout, R., Mohan, A.S., Bears, G.E., (1994). A study of microwave transmission, reflection, absorption, and shielding effectiveness of conducting polypyrrole films. *J. Appl. Pol. Sci.*, 54: 269-278.
- Kdoh, Y., (1993). In *Intrinsically Conducting Polymers* edited by M.Aldissi, Kluwer Academic, London, p.191
- Kim, J.H., Lee, Y.S., Sharma, A.K. Liu, C.G., (2006). Polypyrrole/carbon composite electrode for high-power electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 52: 1727-1732
- Kinlen, P. J., Silverman D. C. and Jeffreys C.R., (1998). Emulsion polymerization process for organically soluble and electrically conducting polyaniline, *Macromolecules*, 31: 1735-1744.
- Kinlen, P.J., Menon V. and Ding Y., (1999). A Mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (10): 3690-3695.
- Kızılcın, N., Öz, N.K., Ustamehmetoğlu, B., Akar, A., (2006). High conductive copolymers of polypyrrole-*α*,*ω*-diamine polydimethylsiloxane. *European Polymer Journal*, 42: 2361-2368
- Küçükyavuz, Z., Küçükyavuz, S., Özyalçın, M., (1999). Synthesis and characterization of conducting polypyrrole-poly(n-vinylimidazole) composites. *Synth. Met.*, 101: 64-65.
- Kuhn, H.H., (1992). In *intrinsically Conducting Polymers* edited by M. Aldissi NATO ASI series, Kluwer Academic, Dordrecht., p.25.
- Kuhn, H.H., Child A.D., Kimbrell, W.C., (1995). Toward real applications of conductive polymers. *Synth Metals*, 71: 2139-2142.
- Li, X., Liu, C., Xu, D., Zhao, C., Wang, Z., Zhang, G., Na, H., Xing, W., (2006). Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEK)/polypyrrole composite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 162: 1-8.
- Liang, W., Martin, C.R., (1991). Gas Transport in Electronically Conductive Polymers. *Chem. Matter*, 3: 390-391.
- Makhlouki, M., Morsli, M., Bonnet, A., Conan, A., Lefrant, S., (1992). Transport properties in polypyrrole-PVA composites: Evidence for hopping conduction. *J Appl. Polym. Sci*, 44: 443-446.
- Marchant, S., Jones, F.R., Wong, T.P.C., Wright, P.V., (1998). Free-space microwave characteristics of polypyrrole coated glass fibre. *Synth. Met.*, 9: 35-41.
- Martins, j. I., Bazzaoui, M., Reis, T. C., Bazzoui, E. A., ve Martins, L.,(2002). Electrosynthesis Of Homogeneous And Adherent Polypyrrole Coatings on Iron and

Steel Electrodes by Using a New Electrochemical Procedure, *Synthetic Metals*, 129-228.

- Mascaro, L.H., Goncalves, D., Bulhoes, L.Q.S., (2004). Electrocatalytic properties and electrochemical stability of polyaniline and polyaniline modified with platinum nanoparticles in formaldehyde medium. *Thin Solid Films*, 461: 243-249.
- Min, K.B., Tanaka, S., Esashi, M., (2006). Fabrication of novel MEMS-based polymer electrolyte fuel architectures with catalytic electrodes supported on porous SiO₂. *J. Micromech. Microeng.*, 16: 505-511.
- Moore, C.W., Li, J., Kohl, P.A., (2000). Microfabricated Fuel Cells with Thin-Film Silicon Dioxide Proton Exchange Membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 152: A1606-A1612.
- Mravcakova, M., Boukerma, K., Omastova, M., Chehimi, M.M., (2006). Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties. *Materials Science and Engineering C.*, 26: 306-313.
- Naarmann, H., (1986). *BASH Kunststoffe, Forschung und Entwicklung*, 40.
- Nagels G. T., Winand R., Weymeersch A., Renard L., (1992), Electron conducting organic coating of mild steel by electropolymerization, *J. Appl. Electrochem.*, 22: 756-764.
- Nalwa, H.S., Dalton, L.R., Schmidt, W.F and Rabe, J.G., (1985). Electrical and optical studies of chemically synthesized polypyrrole. *Polym. Commun.*, 27: 240-242.
- Nguyen T.D., Camalet J. L., Lacroix J.C., Aeiyaich S., Pham M. C., Lacaze P.C., (1999), Polyaniline electrodeposition from neutral aqueous media, *Synthetic Metals*, 102: 1388-1394.
- Nguyen, N.T., Chan, S.H., (2006). Micromachined polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cells-a review. *J. Micromech. Microeng.*, 16: R1-R12.
- Otero, T.f., Grande, H., Rodriguez, J., (1995). A new model for electrochemical oxidation of polypyrrole under conformational relaxation control. *J. Electroanal. Chem.*, 394: 211-216.
- Ouyang, J. and Li, Y., (1996). Influence of the doped counteranions on the penetration of H⁺ cations through poly(N-methylpyrrole). *J. Appl. Polym. Sci.*, 59: 1827-1832.
- Park, H S., Kim, Y.J., Hong, W.H., Lee, H.K., (2006). Physical and electrochemical properties of Nafion/polypyrrole composite membrane for DMFC. *Journal of Membrane Science*, 272: 28-36.
- Qi, Z., Pickup, P.G., (1998). Novel supported catalysts: platinum and platinum oxide nanoparticles dispersed on polypyrrole/polystyrenesulfonate particles. *Chem. Commun*, 1: 15-16.
- Randriamahazaka H., Noel V., Guillerez S., Chevrot C., (2005). Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-

- ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization, *Journal of Electroanalytical chemistry*, 585: 157-166.
- R. Mazeikiene and A.Malinauskas (2002). *Polymer Degradation and Stability*, 75: 255.
- Rubenstein, E., Park, J.S., (1991). New method for the preparation of thick conducting polymer composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 42: 925-934.
- S.Roth, W. Graupner (1993). *Conductive Polymers: Evaluation of Industrial Applications*, *Synthetic Metals* 57: 3623-3631 .
- Sacak, M., Akbulut, U., Batchelarer, D.N., (1998). Characterization of electrochemically produced, two-component films of conducting polymers by Raman microscopy. *Polymer*, 39: 4735-4739.
- Salmon, M., Kanazawa, K.K., Diaz, A.F and Krounbi, M., (1982). A chemical route to pyrrole polymer films. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 20: 187-193.
- Sanches, E., Pireaux, J.J., Kowalazyk, S.P. (eds.), (1990). *Metallization of polymers*. Am. Chem. Soc., Washington, Dc.
- Sazou D. and Georgolios C., (1997), Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions, *J.Electroanal. Chem.*, 429: 81-93.
- Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 578-580.
- Skotheim T.A. (Editor), (1986). *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1 and 2, Marcel Dekker, Newyork.
- Stanke, D., Hallensleben, M.L., Toppare, L., (1993). Electrically conductive poly(methyl methacrylate-g-pyrrole) via chemical oxidative polymerization. *Synth. Met.*, 55: 1108-1113.
- Stanley, K.G., Czyzewska, E.K., Vanderhoek, T.P.K., Fan, L.L.Y., Abel, K.A., Wu, Q.M.J., Parameswaran, M., (2005). A hybrid sequential deposition fabrication technique for micro fuel cells. *J. Micromech. Microeng.*, 15: 1979-1987
- Street,G. B. (1985). In *Handbook of Conducting Polymers*, 1st Edn., ed. T. J. Skotheim, Marcel Dekker, New York, 188.
- Su W., iroh J.O., (1997). Formation of polypyrrole coatings onto low carbon steel by electrochemical process, *J. Applied Polym. Sci.*, 65:417-424.
- Su, P.G., Huang, L.N., (2006). Humidity sensors based on TiO₂ nanoparticles/polypyrrole composite thin films. *Sensors and Actuators B*, in press.
- Süleyman Yalçınkaya , (2008). Poli(pirrol-ko-o-toluidin)'in Elektrokımyasal Karakterizasyonu ve Demirli Malzemeler ÜzerindeKorozyon Performansının Belirlenmesi, Doktora Tezi.

- Syed, A. A. and Dinesan, M. K., (1991). Review: Polyaniline-a novel Polymeric Material. *Talanta*, 38 (8): 815-837.
- Tishchenko, G.A., Dybal, J., Stejskal, J., Kudela, V., Bleha, M., Rosova, E.Y., Elyashevich, G.K., (2002). Electrical resistance and diffusion permeability of microporous polyethylene membranes modified with polypyrrole and polyaniline in solutions of electrolytes. *Journal of Membrane Science*, 196: 279-287.
- Tripathi, S.K., Kumar, A., Hashmi, S.A., (2006). Electrochemical redox supercapacitors using PVdF-HFP based gel electrolytes and polypyrrole as conducting polymer electrode. *Solid State Ionics*, 177: 2979-2985.
- Trueba, M., Trasatti, S.P., Trasatti, S., (2006). Electrocatalytic activity for hydrogen evolution of polypyrrole films modified with noble metal particles. *Materials Chemistry and Physics*, 98: 165-171.
- Tüken T., (2006) . Polypyrrole Films on Stainless Steel. *Surface and Coatings Technology*, 200: 4713-4719.
- M. Erbil, T. Tüken, S. Yalçınkaya, B.Yazıcı (2006). İletken polimerler yardımıyla korozyonun önlenmesi , Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.
- Turek, W., Lapkowski, M., Stolarczyk, A., Debiec, J., (2005). EPR and XPS measurements of polymeric catalysts doped with hereopolyacids in oxygen adsorption studies. *Applied Surface Science* 252: 801-806.
- Tursun Abdiryim, Ruxangul Jamal and Ismayil Nurulla (2007). Doping effect of organic sulphonic acids on the solid-state synthesized polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science* , Volume 105 (2) ; 576–584.
- Uysal, M.,(2006). CrN, TiN Kaplanmış ve Kaplanmamış AISI 304 Paslanmaz Çeliğinin Korozyon Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi
- Uzun, S., (2006). Anilin, 3-Metiltiyofen ve Pirel Monomerlerinin Asidik Ortamlardaki Davranışları ve Kimyasal Polimerizasyonları. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 61s, Tokat.
- W. Su, J. O. Iroh, (2000). Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypyrrole and poly(N-methylpyrrole) coatings on steel substrates, *Synthetic Metals*, 114: 225-234.
- Wang, H.L., Fernandez, J.E., (1992). Conducting polymer blends: polypyrrole and poly(vinyl methyl ketone). *Macromolecules*, 25: 6179-6184.
- Wang, J., Too, C.Ü., Zhou, D., Wallace, G.G., (2005). Short communication Novel electrode substrates for rechargeable lithium/polypyrrole batteries. *Journal of Power Sources*, 140: 162-167

- Wise, D.L., Winek, G.E., Trantolo, D.J., Cooper, T.M and Gresser, J.D., (1998). Electrical and Optical Polymer Systems. Vol 17, Marcel Dekker, New York.
- Yavuz, Ö., Ram, M.K., Aldissi, M., Poddar, P., Srikanth, H., (2005). Polypyrrole composites for shielding applications. Synthetic Metals, 151: 211-217
- Yılmaz, M., (2008). Çözünür Polianilin, Poli(N-etilanilin), Poli(N-metilanilin) Sentezi, Karakterizasyonu ve Membran Uygulamaları. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 76s, Eskişehir
- Yoon, C.O., Sung, H.K., Kim, J.H., Barsoukov, E., Kim, J.H., Lee, H., (1999). The effect of low-temperature conditions on the electrochemical polymerization of polypyrrole films with high density, high electrical conductivity and high stability. Synth. Met., 99: 201-212.
- Zaid , B. Aeiyaç S., Takenouti H. and Lacaze P.C. (1998), A two - step electropolymerization of pyrrole on Zn in aqueous media, Electrochim. Acta, 43: 2331-2339.
- Zampronio, E. C., ve Oliveira, H. P. (2004) . Synthesis Spectroscopic and Structural Characterization of Poly-o-methoxyaniline and Poly-o- methoxyaniline intercalated into Layered Vanadyl Phosphate. Materials Research Bulletin 39 :1525-1538.
- Zanganeh, A.R., Amini, M.K., (2007). A potentiometric and voltammetric sensor based on polypyrrole film with electrochemically induced recognition sites for detection of silver ion. Electrochimica Acta, 52: 3822-3830
- Zhang, X., Bai, R., Tong, Y.W., (2006). Selective adsorption behaviors of proteins on polypyrrole-based adsorbents. Separation and Purification Technology, 52: 161-169.

TEŐEKKÖRLER

Çalıőmam sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım ve hocam Namık Kemal Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim üyesi sayın Doç. Dr. Murat ATEŞ'e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Namık Kemal Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim üyesi sayın Arő. Gör. Tolga KARAZEHİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bana maddi ve manevi her türlü desteği veren aileme, en içten teşekkürlerimi ve őükranlarımı sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İstanbul da doğdu. İlköğrenimi Fatih Çapa İlköğretim Okulunda, lise öğrenimi de Şehremini Anadolu lisesinde tamamladı. 2008 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde başladığı lisans eğitimini, 2012 yılında bitirdi. 2011 yılında İstanbul Altın rafinerisinde lisans stajını yaptı. 2012 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fizikokimya Anabilim dalında başladığı yüksek lisans eğitimi devam etmektedir.

Levent KAMER