

N-Süstitüe Anilin ve *N*-Süstitüe Pirollerin Bakır Üzerinde
Elektropolimerizasyonları ve Antikoroziyel Özelliklerinin Araştırılması

Berrin Duran

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mart 2010

Electropolymerizations of *N*-Substituted Anilines and *N*-Substituted Pyrroles
On Copper and Investigation of Their Anticorrosive Properties

Berrin Duran

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

March 2010

N-Süstitüe Anilin ve *N*-Süstitüe Pirollerin Bakır Üzerinde
Elektropolimerizasyonları ve Antikoroziif Özelliklerinin Araştırılması

Berrin Duran

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Gözen Bereket

Mart 2010

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Berrin Duran'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “*N*-Süstitüe Anilin ve *N*-Süstitüe Pirollerin Bakır Üzerinde Elektropolimerizasyonları ve Antikorozyf Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Gözen BEREKET

İkinci Danışman : —

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Gözen BEREKET

Üye : Prof. Dr. Hayrettin TÜRK

Üye : Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ

Üye : Prof. Dr. Semra BİLGİÇ

Üye : Doç. Dr. Aysel YURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

N-SÜBSTİTÜE ANİLİN VE N-SÜBSTİTÜE PİROLLERİN BAKIR ÜZERİNDE ELEKTROPOLİMERİZASYONLARI VE ANTİKOROZİF ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

BERRİN DURAN

ÖZET

Bu çalışmada, bakır yüzeyinde N-süstitüe anilin türevlerinden N-etil anilin ve N-metil anilinin, N-süstitüe pirol türevlerinden de N-metil pirolün 0,3 M okzalik asit ortamında, dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektropolimerizasyonları gerçekleştirilerek, elektroaktif poli(N-etil anilin) (PNEA), poli(N-metil anilin) (PNMA) ve poli(N-metil pirol) (PNMPy) homopolimerleri biriktirilmiştir. Homopolimerlerin sentezinde elektropolimerizasyon koşulları (son potansiyel, tarama hızı, döngü sayısı) araştırılarak, 0,1 M H₂SO₄ ortamında optimum korozyon performansı veren PNEA, PNMA, PNMPy filmleri biriktirilmiştir. 1,1 V ve 1,2 V olmak üzere iki farklı son potansiyelde 30 mV/s tarama hızında 20 döngüde biriktirilen PNEA(1,1 V) ve PNEA(1,2 V) filmlerinin; 1,1 V son potansiyelde 50 mV/s tarama hızında 20 döngüde biriktirilen PNMA filmlerinin ve 0,9 V son potansiyelde 20 mV/s tarama hızında 30 döngüde biriktirilen PNMPy filmlerinin en iyi korozyon performansı verdikleri belirlenmiştir. PNMPy filmleri dönüşümlü voltametri, ATR-FTIR ve SEM ile karakterize edilmiş; PNEA ve PNMA filmlerinin karakterizasyonunda ise bu tekniklere ek olarak UV-gör. spektroskopisinden yararlanılmıştır. PNEA ve PNMA filmlerinin korozyon performansları, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve Tafel ekstrapolasyon yöntemleriyle; PNMPy filmlerinin antikorozif özellikleri ise EIS ve anodik polarizasyon eğrileriyle incelenmiştir. Homopolimerlerin koruma mekanizmalarının PNEA ve PNMA için pasifleştirme ve ağırlıklı olarak bariyer özelliğinden; PNMPy filmleri için de kendiliğinden iyileşme etkisinden kaynaklandığı anlaşılmıştır.

N-metil pirol (NMPy), N-fenil pirol (NPhPy), N-metoksifenil pirol (NMeOPhPy) monomerlerinin elektropolimerizasyonları, lityum perklorat içeren asetonitril ortamında dönüşümlü voltametri yöntemiyle, 0 +1,4 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 10 döngüde, okzalik asit ortamında biriktirilen poli(pirol) (PPy) tek kaplaması üzerinde gerçekleştirilerek PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy çift kaplamaları elde edilmiş olup polimer filmler, dönüşümlü voltametri ve SEM ile karakterize edilmiştir. Korozyon performansları, açık devre potansiyelinin zamanla değişimi, EIS ve anodik polarizasyon eğrileri ile incelenerek, bakırı korozyondan anodik olarak koruduklarını göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Elektropolimerizasyon, iletken polimerler, bakır, korozyon.

ELECTROPOLYMERIZATIONS OF N-SUBSTITUTED ANILINES AND N-SUBSTITUTED PYRROLES ON COPPER AND INVESTIGATION OF THEIR ANTICORROSIVE PROPERTIES

BERRÍN DURAN

SUMMARY

In this study, electroactive poly(N-ethyl aniline) (PNEA), poly(N-methyl aniline) (PNMA), poly(N-methyl pyrrole) (PNMPy) homopolymers were electrodeposited on copper in 0.3 M oxalic acid medium via cyclic voltammetry technique by electropolymerization of N-ethyl aniline (NEA), N-methyl aniline (NMA) from N-substituted aniline derivatives and N-methyl pyrrole (NMPy) from N-substituted pyrrole derivatives. PNEA, PNMA, PNMPy films that give optimum corrosion performance in 0.1 M H₂SO₄ solution media were electrodeposited by exploring electropolymerization conditions (upper potential limit, scan rate, cycle number) during the synthesis of homopolymers. PNEA(1.1 V) and PNEA(1.2 V) films synthesized at two different upper potential limit for 1.1 V and 1.2 V with a scan rate of 30 mV/s with 20 cycles; PNMA films synthesized at 1.1 V upper potential limit with a scan rate of 50 mV/s with 20 cycles and PNMPy films synthesized at 0.9 V upper potential limit with a scan rate of 20 mV/s with 30 cycles were found to have the best corrosion performance. PNMPy films were characterized by cyclic voltammetry, ATR-FTIR and SEM; PNEA and PNMA films were characterized by UV-vis. spectroscopy in addition to these techniques. Corrosion performances of PNEA and PNMA films were investigated by Tafel extrapolation and electrochemical impedance spectroscopy (EIS); on the other hand, anticorrosive properties of PNMPy films were investigated by EIS and anodic polarization curves. Protection mechanisms of homopolymers arised from passivating and mainly barrier effects for PNEA and PNMA films while that of self-healing effect for PNMPy films.

Electropolymerization of N-methyl pyrrole (NMPy), N-phenyl pyrrole (NPhPy), N-methoxyphenyl pyrrole (NMeOPhPy) monomers achieved in lithium perchlorate containing acetonitrile medium by cyclic voltammetry in a potential range of 0 +1.4 V with a scan rate of 50 mV/s with 10 cycles on poly(pyrrole) (PPy) single layer which was previously electrodeposited on copper from oxalic acid medium and obtained PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy, PPy/PNMeOPhPy bilayers. These coatings were characterized by cyclic voltammetry and SEM methods. Corrosion performances of bilayers were investigated by OCP-time curves, anodic polarization curves and EIS; results showed that bilayer films impart anodic protection to copper.

Keywords: Electropolymerization, conducting polymers, copper, corrosion.

TEŞEKKÜR

Doktora süresince, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarımında danışmanlık ederek beni yönlendiren, desteğini ve emeğini esirgemeyen, her türlü olanağı sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gözen Bereket'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Sağladığı ATR-FTIR spektroskopisi imkanlarından dolayı Sayın Prof. Dr. A. Sezai Saraç'a (İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü) içtenlikle teşekkürlerimi arz ederim.

Tez çalışmalarım süresince görüşlerini paylaşan Sayın Prof. Dr. Hayrettin Türk'e (Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü) teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında laboratuvarını benimle paylaşan ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Aysel Yurt'a ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesine maddi desteği ile olanak sağlayan, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkür ederim (Proje No: 200519021).

Çalışmalarım sırasında SEM mikrofotografılarının çekiminde gösterdiği özenden dolayı Can Metehan Turhan'a, IR spektrumlarının alınması sırasındaki yardımlarından dolayı Aslı Gençtürk'e teşekkür etmek isterim.

Doktora süresince bana her konuda yardımcı olan eşim Murat Duran'a ve desteği ile her zaman yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

Berrin Duran

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxx
1. GİRİŞ	1
2. BAKIR METALİ	7
2.1 Bakırın Özellikleri	7
2.2 Bakırın Kullanıldığı Yerler	10
2.3 Bakır Bileşikleri	10
2.4 Bakır ve Korozyon	11
3. KOROZYON	13
3.1 Korozyonun Tanımı, Oluşumu ve Önemi	13
3.2 Korozyon Hızı	17
3.3 Korozyonun Elektrokimyasal Termodinamiği	18
3.4 Korozyonun Elektrokimyasal Kinetiği	19
3.4.1 Elektrodun denge durumuna kinetik bakış	21

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4.2 Polarizasyon	23
3.4.2.1 Aktivasyon polarizasyonu	23
3.4.2.2 Derişim polarizasyonu	27
3.4.2.3 Direnç polarizasyonu	29
3.5 Pasiflik	29
3.6 Korozyonu Önleme Teknikleri	33
3.6.1 Metallerin özelliklerinin değiştirilmesi	33
3.6.2 Koroziv ortamın değiştirilmesi	33
3.6.3 İnhibitör kullanılması	33
3.6.4 Malzeme seçimi	34
3.6.5 Tasarım	34
3.6.6 Koroziv ortamdaki elektrot potansiyelini değiştirmek	34
3.6.6.1 Anodik koruma	34
3.6.6.2 Katodik koruma	34
3.6.7 Kaplamalar	35
4. ORGANİK KAPLAMALAR, İLETKEN POLİMER KAPLAMALAR VE KOROZYON	37
4.1 Organik Kaplamalar ve İletken Polimerler Kaplamaların Koruma Mekanizmaları	39
4.1.1 Elektrokimyasal ara yüzeyin değişmesi	41
4.1.2 Metal yüzeyinin pasifleşmesi	45
4.1.3 Doplayıcı anyonların korozyon inhibitörü davranışıyla kendiliğinden iyileştirme etkisi	48
4.1.4 Polimerin bariyer etkisi	50
4.1.4.1 Poroziteye bağlı bariyer etkisi	50

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1.4.2 Isıl işlem ile porozitenin azalması	51
4.1.4.3 İyonların çapraz değişimi	52
4.2 Aktif Metaller Üzerinde İletken Polimer Kaplama Teknikleri, Mikro Kalınlıktaki İletken Polimer Filmlerin Korozyon Performansları	53
4.2.1 Elektropolimerizasyon ile biriktirilen iletken primer kaplamalar	53
4.2.1.1 Demir esaslı metaller	54
4.2.1.2 Demir dışındaki metaller	55
4.3 Bakırın İletken Polimer Kaplamalarla Korozyondan Korunması Çalışmaları İle İlgili Literatür Özeti	57
4.4 <i>N</i> -Metil anilin ve Prolün Elektropolimerizasyon Mekanizmaları	68
4.4.1 <i>N</i> -Metil anilinin elektropolimerizasyon mekanizması	68
4.4.2 Prolün elektropolimerizasyon mekanizması	70
5. ÇALIŞMADA KULLANILAN YÖNTEMLER	75
5.1 Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry, CV)	75
5.2 Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi	76
5.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)	81
5.3.1 Empedans verilerinin gösterimi	85
5.3.2 Elektrik devresi elemanları	87
5.3.3 Fiziksel elektrokimya ve eşdeğer devre elemanları	88
5.4 ATR-FTIR Spektroskopisi (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	92
5.5 Taramalı Elektron Mikroskopi (Scanning Electron Microscopy, SEM)	93
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	95
6.1 Çalışmada Kullanılan Cihazlar	95

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.2 Kullanılan Hücreler	95
6.3 Elektrokimyasal Sentez ve Korozyon Testlerinde Kullanılan Elektrotlar ...	96
6.4 Elektrokimyasal Yöntemle Polimer Sentezi	97
6.4.1 Genel	97
6.4.2 Materyaller	98
6.4.2.1 Monomerler	98
6.4.2.2 Çözücüler	99
6.4.2.3 Destek elektrolitler	99
6.4.3 Homopolimerlerin ve çift kaplamaların elektrokimyasal sentezi	99
6.4.3.1 PNEA homopolimerlerinin sentezi	100
6.4.3.2 PNMA homopolimerlerinin sentezi	100
6.4.3.3 PNMPy homopolimerlerinin sentezi	100
6.4.3.4 PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy çift kaplamalarının sentezi	101
6.5 Polimer Filmlerinin Karakterizasyonu	102
6.5.1 Dönüşümlü voltametri	102
6.5.2 ATR-FTIR spektroskopisi	102
6.5.3 UV-görünür bölge spektroskopisi	102
6.5.4 Taramalı elektron mikroskopi (SEM)	103
6.6 Korozyon Testleri	103
6.6.1 Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	103
6.6.2 Elektrokimyasal empedans ölçümleri	104
6.6.3 Açık devre potansiyelinin (open circuit potential, OCP) zamanla değişiminin izlenmesi	104
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	105
7.1 Poli(<i>N</i> -Etil anilin) (PNEA) Filmlerinin Sentezi	105

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.1.1 Platin üzerinde poli(<i>N</i> -etil anilin) sentezi	105
7.1.2 Bakır üzerinde poli(<i>N</i> -etil anilin) sentezi	109
7.1.2.1 Pasifleştirme potansiyel tarama hızının belirlenmesi	109
7.1.2.2 PNEA sentezinde son potansiyelin belirlenmesi	114
7.1.2.3 PNEA sentezinde tarama hızının belirlenmesi	117
7.1.2.4 PNEA sentezinde döngü sayısının belirlenmesi	123
7.1.2.5 +1,1 V ve +1,2 V son potansiyelde 30 mV/s tarama hızında 20 döngüde PNEA sentezi	128
7.1.3 PNEA filmlerinin dönüşümlü voltametri yöntemi ile karakterizasyonu	131
7.1.3.1 PNEA(1,1 V) filmlerinin dönüşümlü voltametri ile karakterizasyonu	132
7.1.3.2 PNEA(1,2 V) filmlerinin dönüşümlü voltametri ile karakterizasyonu	134
7.1.4 PNEA filmlerinin kararlılık testleri	137
7.1.5 PNEA filmlerinin morfolojik ve spektroskopik karakterizasyonu	140
7.1.6 PNEA filmlerinin korozyon performansları	145
7.2 Poli(<i>N</i> -Metil anilin) (PNMA) Filmlerinin Sentezi	157
7.2.1 Platin üzerinde poli(<i>N</i> -metil anilin) sentezi	157
7.2.2 Bakır üzerinde poli(<i>N</i> -metil anilin) sentezi	160
7.2.2.1 PNMA sentezinde son potansiyelin belirlenmesi	160
7.2.2.2 PNMA sentezinde tarama hızının belirlenmesi	165
7.2.2.3 PNMA sentezinde döngü sayısının belirlenmesi	170
7.2.2.4 +1,1 V son potansiyelde 50 mV/s tarama hızında 20 döngüde PNMA sentezi	173
7.2.3 PNMA filmlerinin dönüşümlü voltametri yöntemi ile karakterizasyonu	175
7.2.4 PNMA filmlerinin kararlılık testleri	178
7.2.5 PNMA filmlerinin morfolojik ve spektroskopik karakterizasyonu	179

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.2.6 PNMA filmlerinin korozyon performansları	183
7.3 Poli(<i>N</i> -Metil pirol) (PNMPy) Filmlerinin Sentezi	190
7.3.1 Platin üzerinde poli(<i>N</i> -metil pirol) sentezi	190
7.3.2 Bakır üzerinde poli(<i>N</i> -metil pirol) sentezi	192
7.3.2.1 PNMPy sentezinde son potansiyelin belirlenmesi	193
7.3.2.2 PNMPy sentezinde tarama hızının belirlenmesi	195
7.3.2.3 PNMPy sentezinde döngü sayısının belirlenmesi	199
7.3.2.4 +0,9 V son potansiyelde 20 mV/s tarama hızında 30 döngüde PNMPy sentezi	202
7.3.3 PNMPy filmlerinin dönüşümlü voltametri yöntemi ile karakterizasyonu	203
7.3.4 PNMPy filmlerinin kararlılık testleri	206
7.3.5 PNMPy filmlerinin morfolojik ve spektroskopik karakterizasyonu	208
7.3.6 PNMPy filmlerinin korozyon performansları	211
7.4 Poli(Pirol)/Poli(<i>N</i> -Metil pirol), Poli(Pirol)/Poli(<i>N</i> -Fenil pirol), Poli(Pirol)/Poli(<i>N</i> -Metoksifenil pirol) Çift Kaplamalarının Sentezi	219
7.4.1 Platin üzerinde poli(<i>N</i> -metil pirol), poli(<i>N</i> -fenil pirol), poli(<i>N</i> -metoksifenil pirol) filmlerinin sentezi	220
7.4.1.1 Platin üzerinde poli(<i>N</i> -metil pirol) (PNMPy) filmlerinin sentezi	221
7.4.1.2 Platin üzerinde poli(<i>N</i> -fenil pirol) (PNPhPy) filmlerinin sentezi	222
7.4.1.3 Platin üzerinde poli(<i>N</i> -metoksifenil pirol) (PNMeOPhPy) filmlerinin sentezi	224
7.4.2 Bakır üzerinde poli(pirol)/poli(<i>N</i> -metil pirol), poli(pirol)/poli(<i>N</i> -fenil pirol), poli(pirol)/poli(<i>N</i> -metoksifenil pirol) çift kaplamalarının sentezi	226
7.4.2.1 Bakır elektrotta poli(pirol) (PPy) sentezi	226
7.4.2.2 Bakır elektrotta poli(pirol)/poli(<i>N</i> -metil pirol) çift kaplamalarının sentezi	228

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.4.2.3 Bakır elektrotta poli(pirol)/poli(<i>N</i> -fenil pirol) çift kaplamalarının sentezi	229
7.4.2.4 Bakır elektrotta poli(pirol)/poli(<i>N</i> -metoksifenil pirol) çift kaplamalarının sentezi	230
7.4.3 PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy filmlerinin dönüşümlü voltametri yöntemi ile karakterizasyonu	232
7.4.4 PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy filmlerinin kararlılık testleri	234
7.4.5 PPy, PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy filmlerinin morfolojik karakterizasyonu	236
7.4.6 PPy, PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy filmlerinin korozyon performansları	238
8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	252
KAYNAKLAR DİZİNİ	255
ÖZGEÇMİŞ	272

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1	Sulu çözeltide negatif olarak yüklenmiş metal yüzeyinde katyonların düzenlenmesinin şematik gösterimi	22
Şekil 3.2	Bir elektrotta denge durumu için enerji profilinin şematik gösterimi ...	22
Şekil 3.3	Bir elektrotta aktivasyon polarizasyonu için enerji profilinin şematik gösterimi (ΔG^* : aktivasyon Gibbs serbest enerjisi; η/V : anodik aşırı gerilimi)	24
Şekil 3.4	Polarize edilen bir elektrot için derişim polarizasyonundan kaynaklanan sınır akım yoğunluğunu ve Tafel doğrusundan sapmayı gösteren η -log i grafiğı	27
Şekil 3.5	Aktif-pasif geçişli bir metal için şematik E-log i eğrisi	30
Şekil 4.1	NMA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesi ve dimerleşmesi	69
Şekil 4.2	Baş-kuyruk eşleşmesiyle oluşan dimerlerin çoğalmaları	69
Şekil 5.1	a) Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan gerilim programı, b) elde edilen akım-gerilim eğrisi	75
Şekil 5.2	Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-log i eğrileri	77
Şekil 5.3	Çizgisel polarizasyon eğrisi	80
Şekil 5.4	Uygulanan sinüzoidal potansiyele, sistemin sinüzoidal akım yanıtı	83
Şekil 5.5	Lissajous şeklinin elde edilşinin şematik gösterimi	84
Şekil 5.6	Empedans verilerinin Nyquist diyagramı ile gösterilmesi	86
Şekil 5.7	Empedans verilerinin Bode diyagramları ile gösterilmesi	87
Şekil 5.8	Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi	89
Şekil 5.9	ATR-FTIR spektroskopisinde ışın ile örnek etkileşiminin şematik gösterimi	93
Şekil 6.1	Elektrokimyasal sentez deney düzeneğı	95
Şekil 6.2	a) Bakır çalışma elektrodu b) çalışma elektrodunun hazırlanışının şematik gösterimi	96
Şekil 6.3	Elektropolimerizasyonları gerçekleştirilen monomerlerin moleköl yapıları	98
Şekil 6.4	Bakır elektrotta biriktirilen polimerlerin moleköl yapıları	101
Şekil 7.1	Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında kaydedilen 3 döngölü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,1 V; $v=30$ mV/s)	105

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 7.2	Pt elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında kaydedilen 3 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,2 V; v=30 mV/s)	106
Şekil 7.3	Pt elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,1 V; v=30 mV/s) ..	107
Şekil 7.4	Pt elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,2 V; v=30 mV/s) ..	107
Şekil 7.5	Pt elektrotta sentezlenen PNEA(1,1 V) filminin 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,1 V; v=30 mV/s)	108
Şekil 7.6	Pt elektrotta sentezlenen PNEA(1,2 V) filminin 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,2 V; v=30 mV/s)	109
Şekil 7.7	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında 4 mV/s tarama hızında kaydedilen 3 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,4 V) ...	111
Şekil 7.8	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında 20 mV/s tarama hızında kaydedilen 3 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,4 V) ...	111
Şekil 7.9	4 mV/s tarama hızında pasifleştirilen bakır elektrotta PNEA sentezi ...	113
Şekil 7.10	20 mV/s tarama hızında pasifleştirilen bakır elektrotta PNEA sentezi ..	113
Şekil 7.11	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,4 V; v=20 mV/s) ...	115
Şekil 7.12	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,3 V; v=20 mV/s) ...	115
Şekil 7.13	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V; v=20 mV/s) ...	116
Şekil 7.14	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; v=20 mV/s) ...	116
Şekil 7.15	Farklı son potansiyelerde 20 mV/s tarama hızında 20 döngüde biriktirilen PNEA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	117
Şekil 7.16	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında 50 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)	118

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.17 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında 30 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)	118
Şekil 7.18 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında 20 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)	119
Şekil 7.19 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında 10 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)	119
Şekil 7.20 Farklı tarama hızlarında +1,1 V son potansiyelde 20 döngüde biriktirilen PNEA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	120
Şekil 7.21 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında 50 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V)	121
Şekil 7.22 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında 30 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V)	121
Şekil 7.23 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında 20 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V)	122
Şekil 7.24 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında 10 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V)	122
Şekil 7.25 Farklı tarama hızlarında +1,2 V son potansiyelde 20 döngüde biriktirilen PNEA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	123
Şekil 7.26 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 30 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; v=30 mV/s) ...	124
Şekil 7.27 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; v=30 mV/s) ...	124
Şekil 7.28 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; v=30 mV/s) ...	125
Şekil 7.29 Farklı döngülerde +1,1 V son potansiyelde 30 mV/s tarama hızında biriktirilen PNEA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	125

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 7.30	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 30 dögümlü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V; v=30 mV/s) ...	126
Şekil 7.31	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 dögümlü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V; v=30 mV/s) ...	127
Şekil 7.32	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 10 dögümlü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V; v=30 mV/s) ...	127
Şekil 7.33	Farklı dögülerde +1,2 V son potansiyelde 30 mV/s tarama hızında biriktirilen PNEA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	128
Şekil 7.34	Cu elektrotta +1,1 V son potansiyelde 30 mV/s tarama hızında 20 dögüde PNEA sentezi (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)	129
Şekil 7.35	Cu elektrotta +1,2 V son potansiyelde 30 mV/s tarama hızında 20 dögüde PNEA sentezi (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V)	130
Şekil 7.36	Cu/PNEA(1,1 V) elektrodun 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)	132
Şekil 7.37	PNEA(1,1 V) filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızı ile değişimi grafiği	133
Şekil 7.38	PNEA(1,1 V) filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızının karekökü ile değişimi grafiği	134
Şekil 7.39	Cu/PNEA(1,2 V) elektrodun 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V)	135
Şekil 7.40	PNEA(1,2 V) filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızı ile değişimi grafiği	136
Şekil 7.41	PNEA(1,2 V) filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızının karekökü ile değişimi grafiği	136
Şekil 7.42	PNEA(1,1 V) filminin 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında kaydedilen 50 dögümlü voltamogramı (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; v=30 mV/s) ...	138
Şekil 7.43	PNEA(1,2 V) filminin 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında kaydedilen 50 dögümlü voltamogramı (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V; v=30 mV/s) ...	138
Şekil 7.44	Poli(N-alkil) anilinlerin redoks mekanizması (R: alkil grubu, A: eşlenik anyondur)	140

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 7.45	a) Kaplanmamış b) 4 mV/s tarama hızında pasifleştirilmiş c) 20 mV/s tarama hızında pasifleştirilmiş d) Cu/PNEA(1,1 V) e) Cu/PNEA(1,2 V) f) 24 saat korozyondan sonra Cu/PNEA(1,2 V) bakır elektrotların SEM mikrografları	141
Şekil 7.46	NEA monomerin FTIR spektrumu	143
Şekil 7.47	PNEA(1,1 V) ve PNEA(1,2 V) filmlerinin FTIR spektrumları	143
Şekil 7.48	NEA monomer ile PNEA(1,1 V) ve PNEA(1,2 V) filmlerinin UV spektrumları	144
Şekil 7.49	Kaplanmamış, kısmen pasifleştirilmiş ve PNEA film ile kaplı bakır elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	145
Şekil 7.50	Bakır ve kısmen pasifleştirilmiş bakırın 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	148
Şekil 7.51	Kaplanmamış ve kısmen pasifleştirilmiş bakırın sülfürik asitteki korozyonu için önerilen eşdeğer devre	149
Şekil 7.52	PNEA(1,1 V) filminin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları	150
Şekil 7.53	Cu/PNEA(1,1 V) elektrodun sülfürik asit ortamında a) ilk 24 saat b) 48 saatteki korozyonu için önerilen eşdeğer devreler	151
Şekil 7.54	PNEA(1,2 V) filminin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları	152
Şekil 7.55	Cu/PNEA(1,2 V) elektrodun sülfürik asit ortamında a) ilk 48 saat b) 72 saatteki korozyonu için önerilen eşdeğer devreler	154
Şekil 7.56	Kaplanmamış ve kısmen pasifleştirilmiş bakır elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi	155
Şekil 7.57	Cu/PNEA(1,1 V) elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi	156
Şekil 7.58	Cu/PNEA(1,2 V) elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi	156
Şekil 7.59	Pt elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında kaydedilen 3 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,1 V; v=50 mV/s)	157
Şekil 7.60	Pt elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,1 V; v=50 mV/s) ...	158

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 7.61	Pt elektrotta sentezlenen PNMA filminin 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,1 V; v=50 mV/s)	159
Şekil 7.62	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +0,9 V; v=20 mV/s) ...	161
Şekil 7.63	+0,9 V son potansiyelde biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	161
Şekil 7.64	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,0 V; v=20 mV/s) ...	162
Şekil 7.65	+1,0 V son potansiyelde biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	162
Şekil 7.66	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; v=20 mV/s) ...	163
Şekil 7.67	+1,1 V son potansiyelde biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	163
Şekil 7.68	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V; v=20 mV/s) ...	164
Şekil 7.69	+1,2 V son potansiyelde biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	164
Şekil 7.70	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,3 V; v=20 mV/s) ...	165
Şekil 7.71	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMA ortamında 20 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)	166
Şekil 7.72	20 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	166
Şekil 7.73	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMA ortamında 30 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)	167
Şekil 7.74	30 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	167
Şekil 7.75	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMA ortamında 50 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)	168

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 7.76	50 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	168
Şekil 7.77	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMA ortamında 100 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)	169
Şekil 7.78	100 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	169
Şekil 7.79	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; v= 50 mV/s) ...	170
Şekil 7.80	10 döngü ile biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	171
Şekil 7.81	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; v= 50 mV/s) ...	171
Şekil 7.82	20 döngü ile biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	172
Şekil 7.83	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 30 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; v= 50 mV/s) ...	172
Şekil 7.84	30 döngü ile biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	173
Şekil 7.85	Cu elektrotta +1,1 V son potansiyelde 50 mV/s tarama hızında 20 döngüde PNMA sentezi (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)	174
Şekil 7.86	Cu/PNMA elektrodun 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında farklı tarama Hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)	175
Şekil 7.87	PNMA filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızı ile değişimi grafiği	177
Şekil 7.88	PNMA filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızının karekökü ile değişimi grafiği	177
Şekil 7.89	PNMA filminin 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında kaydedilen 50 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; v=50 mV/s)	179
Şekil 7.90	a) Kaplanmamış bakır b) Pasifleştirilmiş bakır c) Cu/PNMA (x 10k) d) Cu/PNMA (x 25k) e) PNMA film kalınlığı f) 24 saat korozyondan sonra Cu/PNMA elektrodun SEM mikrografları	180

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.91 NMA monomerin FTIR spektrumu	181
Şekil 7.92 PNMA filminin FTIR spektrumu	181
Şekil 7.93 NMA monomer ve PNMA filminin UV spektrumları	182
Şekil 7.94 Kaplanmamış, kısmen pasifleştirilmiş ve PNMA filmi ile kaplı bakır elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	183
Şekil 7.95 Bakır ve kısmen pasifleştirilmiş bakırın 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	185
Şekil 7.96 PNMA filminin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları	186
Şekil 7.97 Cu/PNMA elektrodun sülfürik asit ortamında a) ilk 4 saat b) 24 ve 48 saatteki korozyonu için önerilen eşdeğer devreler	188
Şekil 7.98 Kaplanmamış ve kısmen pasifleştirilmiş bakır elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi	189
Şekil 7.99 Cu/PNMA elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi	189
Şekil 7.100 Pt elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında kaydedilen 3 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; v=20 mV/s)	190
Şekil 7.101 Pt elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMPy ortamında kaydedilen 30 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; v=20 mV/s) ...	191
Şekil 7.102 Pt elektrotta sentezlenen PNMPy filminin 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; v=20 mV/s)	192
Şekil 7.103 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMPy ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; v=20 mV/s) ...	193
Şekil 7.104 +0,9 V son potansiyelde biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	194
Şekil 7.105 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMPy ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +1,0 V; v=20 mV/s) ...	194
Şekil 7.106 +1,0 V son potansiyelde biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	195

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.107 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMPy ortamında 10 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V)	196
Şekil 7.108 10 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	196
Şekil 7.109 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMPy ortamında 20 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V)	197
Şekil 7.110 20 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	197
Şekil 7.111 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMPy ortamında 30 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V)	198
Şekil 7.112 30 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	198
Şekil 7.113 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMPy ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; v=20 mV/s) ...	199
Şekil 7.114 20 döngü ile biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	200
Şekil 7.115 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMPy ortamında kaydedilen 30 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; v=20 mV/s) ...	200
Şekil 7.116 30 döngü ile biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	201
Şekil 7.117 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMPy ortamında kaydedilen 40 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; v=20 mV/s) ...	201
Şekil 7.118 40 döngü ile biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları	202
Şekil 7.119 Cu elektrotta +0,9 V son potansiyelde 20 mV/s tarama hızında 30 döngüde PNMPy sentezi (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V)	203
Şekil 7.120 Cu/PNMPy elektrodun 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V)	204
Şekil 7.121 PNMPy filminin katodik akım yoğunluklarının tarama hızı ile değişimi grafiği	205

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.122 PNMPy filminin katodik akım yoğunluklarının tarama hızının karekökü ile değişimi grafiği	206
Şekil 7.123 PNMPy filminin 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; v=20 mV/s)	207
Şekil 7.124 a) Kaplanmamış bakır b) Pasifleştirilmiş bakır c) Cu/PNMPy (x 20k) d) Cu/PNMPy (x 10k) e) PNMPy film kalınlığı f) 168 saat korozyondan sonra Cu/PNMPy elektrodun SEM mikrografları	208
Şekil 7.125 NMPy monomerin FTIR spektrumu	209
Şekil 7.126 PNMPy filminin FTIR spektrumu	210
Şekil 7.127 Kaplanmamış bakırın 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen anodik polarizasyon eğrileri	211
Şekil 7.128 Kaplanmamış ve PNMPy film ile kaplı bakır elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında 168 saat sonunda kaydedilen anodik polarizasyon eğrileri	212
Şekil 7.129 Kaplanmamış bakırın 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları	214
Şekil 7.130 PNMPy filminin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları	216
Şekil 7.131 Cu/PNMPy elektrodun sülfürik asit ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre	217
Şekil 7.132 Kaplanmamış bakır elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi ..	218
Şekil 7.133 Cu/PNMPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi	218
Şekil 7.134 Cu elektrotta 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	219
Şekil 7.135 Pt elektrotta 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	220
Şekil 7.136 Pt elektrotta 0,1 M LiClO ₄ + 0,015 M NMPy içeren asetonitril ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	221
Şekil 7.137 Pt elektrotta sentezlenen PNMPy filminin ACN-LiClO ₄ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s) ...	222

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.138 Pt elektrotta 0,1 M LiClO ₄ + 0,015 M NPhPy içeren asetonitril ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	223
Şekil 7.139 Pt elektrotta sentezlenen PNPhPy filminin ACN-LiClO ₄ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s) ...	224
Şekil 7.140 Pt elektrotta 0,1 M LiClO ₄ + 0,015 M NMeOPhPy içeren asetonitril ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	224
Şekil 7.141 Pt elektrotta sentezlenen PNMeOPhPy filminin ACN-LiClO ₄ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	225
Şekil 7.142 Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M Py ortamında kaydedilen 5 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +1,4 V; v=50 mV/s) ...	227
Şekil 7.143 Cu/PPy elektrotta 0,015 M NMPy + 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	228
Şekil 7.144 Cu/PPy elektrotta 0,015 M NPhPy + 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	230
Şekil 7.145 Cu/PPy elektrotta 0,015 M NMeOPhPy + 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	231
Şekil 7.146 Cu elektrotta sentezlenen PPy/PNMPy filminin 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril ortamındaki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	232
Şekil 7.147 Cu elektrotta sentezlenen PPy/PNPhPy filminin 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril ortamındaki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	233
Şekil 7.148 Cu elektrotta sentezlenen PPy/PNMeOPhPy filminin 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril ortamındaki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	233
Şekil 7.149 PPy/PNMPy filminin 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	234

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.150 PPy/PNPhPy filminin 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	234
Şekil 7.151 PPy/PNMeOPhPy filminin 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)	235
Şekil 7.152 a) Cu/PPy b) 24 saat korozyondan sonra Cu/PPy c) Cu/PPy/PNMPy d) 24 saat korozyondan sonra Cu/PPy/PNMPy elektrotların SEM mikrografları	236
Şekil 7.153 a) Cu/PPy/PNPhPy b) 24 saat korozyondan sonra Cu/PPy/PNPhPy c) Cu/PPy/PNMeOPhPy d) 24 saat korozyondan sonra Cu/PPy/PNMeOPhPy elektrotların SEM mikrografları	238
Şekil 7.154 Kaplanmamış, PPy, PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy ile kaplanmış bakır elektrotlar için 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamındaki E-t eğrileri	239
Şekil 7.155 Kaplanmamış, PPy, PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy ile kaplanmış bakır elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında 48 saat daldırma süresi sonunda kaydedilen anodik polarizasyon eğrileri	241
Şekil 7.156 PPy filminin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları	242
Şekil 7.157 Cu/PPy elektrodun sülfürik asit ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre	243
Şekil 7.158 PPy/PNMPy filminin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları	244
Şekil 7.159 Cu/PPy/PNMPy elektrodun sülfürik asit ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre	244
Şekil 7.160 PPy/PNPhPy filminin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları	245
Şekil 7.161 Cu/PPy/PNPhPy elektrodun sülfürik asit ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre	246
Şekil 7.162 PPy/PNMeOPhPy filminin 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları	247
Şekil 7.163 Cu/PPy/PNMeOPhPy elektrodun sülfürik asit ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre	248

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.164 Cu/PPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi	249
Şekil 7.165 Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi	250
Şekil 7.166 Cu/PPy/PNPhPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi	250
Şekil 7.167 Cu/PPy/PNMeOPhPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi ..	251

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.1 Bir elektrik devresinde en çok kullanılan devre elemanları	88
Çizelge 5.2 Eşdeğer devrelerde karşılaşılan devre elemanları ve empedans eşitlikleri	92
Çizelge 7.1 PNEA(1,1 V) filminin i-v ve i-v ^{1/2} grafiklerinden elde edilen veriler	134
Çizelge 7.2 PNEA(1,2 V) filminin i-v ve i-v ^{1/2} grafiklerinden elde edilen veriler	137
Çizelge 7.3 Kaplanmamış, pasifleştirilmiş ve PNEA kaplı bakır elektrotların potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri ve porozite değerleri	147
Çizelge 7.4 Kaplanmamış ve kısmen pasifleştirilmiş bakır elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamındaki EIS analizi	149
Çizelge 7.5 Cu/PNEA(1,1 V) elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerindeki EIS analizi	151
Çizelge 7.6 Cu/PNEA(1,2 V) elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi	154
Çizelge 7.7 PNMA filminin i-v ve i-v ^{1/2} grafiklerinden elde edilen veriler	178
Çizelge 7.8 Kaplanmamış, pasifleştirilmiş ve PNMA kaplı bakır elektrodun potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri	184
Çizelge 7.9 Kaplanmamış ve kısmen pasifleştirilmiş bakır elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamındaki EIS analizi	186
Çizelge 7.10 Cu/PNMA elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi	188
Çizelge 7.11 PNMPy filminin i-v ve i-v ^{1/2} grafiklerinden elde edilen veriler	206
Çizelge 7.12 Kaplanmamış ve PNMPy kaplı bakır elektrotların anodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri	213
Çizelge 7.13 Kaplanmamış bakırın 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi	215
Çizelge 7.14 Cu/PNMPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi	217
Çizelge 7.15 Cu/PPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi	243

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 7.16	Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi	245
Çizelge 7.17	Cu/PPy/PNPhPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi	246
Çizelge 7.18	Cu/PPy/PNMeOPhPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi	248

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
α	Simetri faktörü
A	Elektrot alanı
β_a	Anodik Tafel sabiti
β_c	Katodik Tafel sabiti
C	Derişim, Kapasitör
C_{dl}	Çift tabaka kapasitansı
D	Difüzyon, Difüzyon katsayısı, Örneğin yoğunluğu
ε	Dielektrik sabiti
E	Potansiyel, Elektromotor kuvveti
E_{kor}	Korozyon potansiyeli
E_{ocp}	Açık devre potansiyeli
E_p	Çukurcuk (pitting) potansiyeli
E'_p	Polarize edilen elektrodun potansiyeli
E_{p_a}	Anodik pik potansiyeli
E_{p_k}	Katodik pik potansiyeli
E_{pp}	Primer (birincil) pasifleşme potansiyeli
E_t	Pasiflik bozulma (transpasif) potansiyeli
E_{tp}	Tam pasifleşme potansiyeli
I	Akım şiddeti
ΔI_{p_a}	Anodik pik akımları arasındaki akım farkı
i	Akım yoğunluğu
\bar{i} ve \bar{i}	Kısmi akım
i_o	Denge tepkimesi akım yoğunluğu
i_a	Anodik akım
i_{p_a}	Anodik pik akım yoğunluğu
i_{p_k}	Katodik pik akım yoğunluğu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ΔG	Serbest enerji değişimi
f	Frekans
F	Faraday
i_k	Katodik akım
i_{kor}	Korozyon akımı
i_p	Pasifleşme kritik akım yoğunluğu
i_{tp}	Tam pasiflik akım yoğunluğu
ϕ	Faz kayması, faz açısı
η	Aşırı gerilim
η_A	Aktivasyon polarizasyonu
η_C	Derişim polarizasyonu
η_R	Direnç polarizasyonu
L	İndüktans
mpy	Korozyon hızı (mile per year)
M	Metal, Metalin atom kütlesi
v	Tarama hızı
n	Elektron sayısı, Pürüzlülük faktörü
P	Porozite, İndirgenmiş haldeki polimer
ΔP	Kütle azalması
P^{n+}	Yükseltgenmiş haldeki polimer
r	Reaksiyon hızı
R	Evrensel gaz sabiti, Rezistör
R^2	Regresyon faktörü
Q	Elektrik yükü, Sabit faz elemanı
R_p	Polarizasyon direnci
T	Mutlak sıcaklık, Süre

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Ω	Açısal frekans
W	Warburg difüzyon elemanı
z	Aktarılan iyon yükü
Z	Empedans
Z	Mutlak empedans
Z'	Gerçek empedans
Z''	Sanal empedans
Z _w	Warburg empedansı

Kısaltmalar

AC	Alternatif akım
ACN	Asetonitril
Ag/AgCl	Gümüş-gümüş klorür elektrot
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy
BNS	Bütil naftalin sülfonat
CV	Dönüşümlü voltametri
DBSA	Dodesilbenzen sülfonik asit
DC	Doğru akım
DMSO	Dimetil sülfoksit
E	Emeraldin poli(anilin) formu, Potansiyel
ECP	Elektroaktif iletken polimer (Electroactive conducting polymer)
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
IHP	İç Helmholtz tabakası (Inner Helmholtz plane)
LE	Lökoemeraldin poli(anilin) formu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
NEA	<i>N</i> -etil anilin
NMA	<i>N</i> -metil anilin
NMPy	<i>N</i> -metil pirol
NMeOPhPy	<i>N</i> -metoksifenil pirol
NPhPy	<i>N</i> -fenil pirol
OCP	Açık devre potansiyeli (Open circuit potential)
OHP	Dış Helmholtz tabakası (Outer Helmholtz plane)
PANi	Poli(anilin)
PAP	Poli(amino fenol)
PIn	Poli(indol)
PN	Pernigranilin poli(anilin) formu
PNEA	Poli(<i>N</i> -etil anilin)
PNMA	Poli(<i>N</i> -metil anilin)
PNMeOPhPy	Poli(<i>N</i> -metoksifenil pirol)
PNMPy	Poli(<i>N</i> -metil pirol)
PNPhPy	Poli(<i>N</i> -fenil pirol)
POA	Poli(<i>o</i> -anisidin)
POEA	Poli(<i>o</i> -etoksi anilin)
POT	Poli(<i>o</i> -toluidin)
PPy	Poli(pirol)
PSS	Poli(stiren) sodyum sülfonat
PTh	Poli(tiyofen)
Py	Pirol
SDBS	Sodyum dodesil benzen sülfonat
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
TOF-SIMS	Time of flight secondary ion mass spectroscopy
UV-gör.	Mor ötesi ve görünür bölge
XRD	X-ışınları difraksiyonu (X-ray diffraction)
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (X-ray photoelectron spectroscopy)

1. GİRİŞ

Bakır ve alaşımları, elektrikli ve elektronik aletlerde, otomotiv, telekomünikasyon ve denizcilik gibi farklı endüstriyel alanlarda kullanılmaktadırlar (Veleva, et al., 1996; Edgar, 1999). Soy bir metal olmasına rağmen, çeşitli çevre koşullarında korozyona uğradığı bilinmektedir (Steppan, et al., 1987). Pek çok alanda kullanılan bakırın korozyonunun başlaması ve ilerlemesi, teknolojinin başlıca kaygılarından biridir. Bu nedenle bakır ve alaşımlarının korozyonunu engelleyecek ya da azaltacak yeni önlemlerin alınmasına giderek ilgi artmaktadır.

Son yıllarda metal ve alaşımların korozyondan korunmasında, iletken polimerlerin kullanımı ve geliştirilmelerine ilgi artmıştır. 1980'li yıllardan beri şarj edilebilir piller, sensörler, elektrokromik ekranlar ve enerji depolama sistemleri gibi teknolojik uygulamaları olan iletken polimer kaplamalar, pek çok araştırmanın odak noktası konumundadır (Nalwa, 1997; Diaz and Bargon, 1986). Ayrıca iletken polimerlerin, çevreyle dost kaplamalar olarak aktif metallerin korozyondan korunmasında da kullanılabileceği gösterilmiştir (Ferreira, et al., 2001; Beck, et al., 1993).

Elektrokimyasal olarak biriktirilen polimer kaplamaların kimyasal inhibitörlere üstünlüğü, tek basamakta sentezlenebilir olmaları, düşük toksisiteleri, çevre ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkilerinin daha az olmalarıdır (Hasanov and Bilgiç, 2009). İletken polimerlerin metal ve alaşımların korozyondan korunmasında kullanımlarıyla ilgili farklı çalışmalar, son yıllarda literatürde yerini almış olup poli(anilin) (PANi) ve poli(pirol) (PPy) bu çalışmalarda en çok yer alan kaplamalardır (Tan and Blackwood, 2003; Talo, et al., 1999; Tüken, et al., 2004a, b; Kilmartin, et al., 2002; Meneguzzi, et al., 1999; Iroh, et al., 2003; Popovic, et al., 2005; Hammache, et al., 2003; Özyılmaz, et al., 2006).

Elektrokimyasal olarak sentezlenen polimerlerin iletkenlik, kararlılık, porozite gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri, metal, elektrolit, pH, ve kaplama tekniği gibi deneysel parametreler ile doğrudan ilişkilidir (Inzelt, et al., 2000). İletken polimer kaplamaların sentezinde galvanostatik, potansiyostatik ve dönüşümlü voltametik olmak üzere üç farklı elektrokimyasal teknikten yararlanılabilmektedir. Galvanostatik yöntemde, reaksiyon süresince sabit akım uygulanır ve kaplamanın molekül ağırlığı ve kalınlık gibi özelliklerinin, etkili ve yeterli ölçüde kontrol edilebilmesine olanak sağlar. Uygulanan potansiyelin reaksiyon süresince sabit olduğu potansiyostatik yöntemde, elektrokimyasal türlerin reaktiflik düzeyi kontrol edilebilmektedir. Dönüşümlü voltametricide ise değişen potansiyel programı uygulanır ve reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında kullanılır (Iroh, et al., 2003).

Elektronik iletken polimerlerin, soy olmayan metaller üzerinde biriktirilebilmesi için özel şartların yerine getirilmesi gerekmektedir (Sitaram, et al., 1997; Tallman, et al., 2002; Spinks, et al., 2002). Demir, alüminyum, çelik, bakır gibi metallerin yükseltgenme potansiyeli monomerin yükseltgenme potansiyelinden düşük olduğundan, elektropolimerizasyon sırasında karşılaşılan metal çözünmesi, kendiliğinden gerçekleşen ve polimerleşme reaksiyonu ile yarışan bir süreçtir (Rammelt, et al., 2003; Gelling, et al., 2001; Saidman and Bessone, 2002; Herrasti and Ocon, 2001; Kinlen et al., 2002). Bu nedenle elektrokimyasal olarak iletken polimer sentezi, çözücü ve/veya destek elektrolit seçiminin yanı sıra, elektropolimerizasyon reaksiyonunu baskılamadan, metalin çözünme hızını azaltmak üzere pasif halde tutmayı sağlayan elektrokimyasal parametrelere bağlıdır (Chaudhari, et al., 2007). Metaller ve alaşımların pasiflik özellikleri, potansiyellerine, sıcaklığa ve ortamın pH'ına bağlıdır (Hasanov and Bilgiç, 2009). Bu parametrelerin bilinmesi, iletken polimer ile kaplama şartlarının belirlenmesi açısından önemlidir.

Tek tabakalı polimer kaplamalar (homopolimer, monolayer) metal ve alaşımların korozyonuna karşı iyi koruma sağlamaktadırlar. Diğer taraftan, yapılan bazı çalışmalarda iki tabakalı (çift kaplı, bilayer) polimer kaplamaların, korozyonun önlenmesinde daha etkili olduğu belirtilmiştir (Tan and Blackwood, 2003; Tüken, et al.,

2004a; Moayed and Newman, 1998). π -bağları içeren ve konjuge çift bağ oluşturan polimerler, yüksek iletkenlik sağlamakla birlikte; bu elektroaktif polimer filmler, korozif türlerin (O_2 , H^+ ve Cl^-) saldırısına karşı fiziksel bariyer olarak davranarak ya da metallere anodik koruma sağlayarak koruma etkisi göstermektedirler (Ferreira, et al., 1999; Andion, et al., 2002; Rout, et al., 2003; Tan and Blackwood, 2003; Kraljic, et al., 2003; Kilmartin, et al., 2002; Camalet, et al., 1998).

Bakır teknolojik alanda kullanımı yaygın olan bir metal olmasına rağmen, iletken polimer kaplamalarla korozyondan korunmasıyla ilgili yapılmış çok az sayıda çalışma bulunmaktadır (Fenelon and Breslin, 2002, 2003; Cascelheira, et al., 2003; Bazzaoui, et al., 2004; Prissanaroon, et al., 2004; Tüken, et al., 2004c, 2005, 2006; Shinde, et al., 2006a, b; Chaudhari, et al., 2006; Martins dos Santos, et al., 2006; Patil, et al., 2004). Bu durum, bakır üzerinde elektropolimerizasyonun zor olması ile ilişkilidir.

Literatürde anilin ve *o*-toluidin, *o*-anisidin, *o*-etoksi anilin, 2,5-dimetil anilin gibi halka süstitüe anilinlerin, bakır yüzeyinde elektropolimerizasyonları sulu çözeltilerde nötral ortamda gerçekleştirilmiş ve elde edilen polimerlerin yapay deniz suyu ortamında (%3 - %3,5 NaCl çözeltisinde) korozyon performansları araştırılmıştır (Özyılmaz, et al., 2005a; Shinde, et al, 2005; Chaudhari, et al., 2006; Chaudhari and Patil, 2007; Shinde, et al., 2006a, b).

Poli(*N*-metil anilin) (PNMA) önemli poli(anilin) türevlerinden biri olmakla birlikte, NMA'nın yükseltgenme potansiyelinin halka süstitüe anilinlere göre düşük olması, organik çözücülerdeki çözünürlüğünün fazla olması ve PNMA'nın PANi'ye göre pH'a duyarlılığının fazla olması gibi üstün niteliklerinden dolayı son zamanlarda *N*-süstitüe anilin türevlerine de ilgi artmış bulunmaktadır (Wei, et al., 2006). Ayrıca *N*-süstitüe anilinler, anilindeki azot atomuna bir alkil grubunun süstitüe olduğu anilin türevleri olduklarından, bakırın korozyondan korunmasında poli(*N*-süstitüe anilin)lerin poli(anilin)e alternatif olabilirliğinin araştırılması ilginç görünmektedir. Bunun yanı sıra *N*-etil anilin (NEA) ve *N*-metil anilin (NMA) gibi *N*-süstitüe anilinlerin, kolay

ulaşılabilir, düşük maliyetli ve suda oldukça çözünebilen monomerler olmaları nedeniyle çevreye zararlı organik çözücülerin kullanımına alternatif olarak sulu ortamda elektropolimerizasyonlarının gerçekleştirilebilmesi, bu monomerleri çekici hale getirmektedir.

N-süstitüe anilinlerin (NEA ve NMA) okzalik asit ortamında demir, yumuşak elik, 304 paslanmaz elik ve Al-2024 alaşımı üzerinde biriktirilebildiği bilinmektedir (Yağan, et al., 2005, 2007, 2008a; Shah and Iroh, 2002). Ancak bakır yüzeyinde *N*-süstitüe anilinlerin elektropolimerizasyonuna literatürde rastlanmamıştır. Hatta daha genel bir ifade ile pirol ve *N*-metil pirol dışındaki herhangi bir monomerin, bakır elektrotta asidik ortamda elektropolimerizasyonu ile ilgili yapılmış çalışma bulunmamaktadır.

Poli(pirol)ün ilk kez elektrokimyasal olarak, yaklaşık 30 yıl kadar önce Diaz ve çalışma grubu tarafından sentezlenmesinden bu yana demir, alüminyum, bakır, pirinç, yumuşak elik ve paslanmaz elik gibi farklı elektrotlar üzerinde elektropolimerizasyonu yoğun olarak çalışılmaktadır (Bazzaoui, et al., 2004, 2005; Branzoi, et al., 2006; Tüken, et al., 2004d; Tietje-Girault, et al., 2007). Pek çok çözücüde çözünmediğinden, farklı kimyasal çevrelerde kullanılabilmesinin yanı sıra sentezinin kolaylığı, redoks özelliklerinin iyi olması, yükseltgenmiş formdaki kararlılığı, yüksek iletkenliği ile elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı (Wise, et al., 1998; Simoneta and Berthelota, 1991; Diaz and Bargon, 1986) iletken polimerler arasında öne çıkmaktadır. Poli(pirol)ün bu özelliklerine ek olarak, metallerin korozyondan korunmasında da kullanıldığı belirtilmiştir (Ferreira, et al., 2001; Reut, et al., 1999; Su and Iroh, 1997, 2000). Poli(*N*-metil pirol) (PNMPy) ise düşük iletkenliğine rağmen, teknolojik uygulamalarda poli(pirol)e alternatif oluşturması nedeniyle ilgi toplamaktadır (Nalwa, 1997).

Pirol suda iyi çözünebilen (~1 M) bir monomer olduğundan, sulu ortamda elektropolimerizasyonu, elektrosentez sırasında zararlı kimyasalların kullanımına alternatif oluşturmaktadır. Elektropolimerizasyonun sulu ortamda yapılması, atıkların

ortadan kaldırılmasına ait maliyetin büyük ölçüde azalmasına katkıda bulunmakta, ayrıca daha ılımlı reaksiyon şartlarında (oda sıcaklığı, düşük akım ve düşük potansiyel) çalışılmasına olanak tanımaktadır (Prissanaroon, et al., 2004).

Bakır elektrot yüzeyinde poli(piról) ise sulu okzalik asit, dodesil benzen sülfonik asit, sodyum dodesil benzen sülfonat ile nötral sodyum okzalat, sodyum tartarat, sodyum salisilat ve sodyum dihidrojen fosfat ortamlarında biriktirilerek %3,5 NaCl ya da 0,1 M H₂SO₄ ortamlarındaki korozyon performansları incelenmiştir (Tüken, et al., 2004c; Prissanaroon, et al., 2004; Wang, et al., 2007; Martins dos Santos, et al., 2006; Redondo and Breslin, 2007). Poli(*N*-metil pirol)ün ise karbon fiber mikro elektrot ve çelik üzerinde biriktirilmesine ait yapılmış çalışmalar bulunmaktadır (Saraç, et al., 2008a; Iroh and Su, 1998; Su and Iroh, 2000).

İletken polimerlerin korozyondan koruyabilme kapasiteleri, polimerin yapısı ve iletkenliği ile ilişkilidir (Rajagopalan and Iroh, 2003). Bu kaplamaların korozyon uygulamalarında kullanılmasında, yapışkanlık ve su geçirgenlik özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır. Antikoroziyel malzemeler olarak iletken polimerlerin kullanımında karşılaşılan en önemli problemlerden biri, polimerin su almasıdır. Kaplamadaki porların arasından suyun difüzyonu sırasında, koroziyel türler de metal yüzeyine taşınır. Bu süreç, kaplamanın bariyer etkisinin azalmasına neden olur ve kaplamanın su toplamasıyla sonlanır. Bu bağlamda kaplamadaki porların sayısı ve büyüklüğünün, koruma etkinliği üzerinde büyük rolü bulunmaktadır (Tüken, et al., 2007). Polimer ana zincirinin fonksiyonel gruplar içermesiyle oluşturulan yapısal değişiklikler ile kaplamanın iletkenliği ve porozitesi değiştirilebilmektedir. Bu anlamda *N*-metil pirol, yapısındaki metil grubunun yarattığı hidrofobik etki ile pirole göre daha avantajlı görünmektedir; diğer taraftan, metil grubunun varlığı kaplamanın metal yüzeyine yapışkanlığını azaltmaktadır (Shah and Iroh, 2002). Böyle durumlarda, kaplamanın özelliklerinin iyileştirilmesi adına çift kaplama yapılması alternatif olabilmektedir.

Bu çalışmada *N*-süstitüe anilin türevlerinden *N*-etil anilin ve *N*-metil anilin monomerlerinin, bakır elektrotta okzalik asit ortamında, dönüşümlü voltametri

yöntemiyle elektropolimerizasyonlarının yanı sıra, maksimum korozyon performansı veren kaplamanın elde edilmesi amacıyla optimum elektropolimerizasyon koşullarının belirlenmesi; optimum koşullarda biriktirilen ve dönüşümlü voltametri (CV), ATR-FTIR, UV-gör., SEM teknikleri aracılığıyla yapıları aydınlatılan poli(*N*-etil anilin) (PNEA) ve poli(*N*-metil anilin) (PNMA) polimer filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyon performanslarının, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve Tafel ekstrapolasyon yöntemleri ile incelenmesi hedeflenmiştir.

Poli(pirol)ün metalleri korozyondan koruma amaçlı kullanılması çokça çalışılmış olmasına rağmen, *N*-metil pirol dışındaki pirol türevlerinin bakır yüzeyinde elektropolimerizasyonu ile bu amaçla kullanımına ilişkin çalışma bulunmamaktadır. Buradan yola çıkılarak süstitüe pirollerin, bakır üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilerek korozyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırılmasının ilginç olabileceği düşünülmektedir. *N*-süstitüe pirol türevleri olan (*N*-metil pirol) (NMPy), (*N*-fenil pirol) (NPhPy) ve (*N*-metoksifenil pirol) (NMeOPhPy), piroldeki azot atomuna süstitüe konumda sırasıyla -CH₃, -C₆H₅, -C₆H₄OCH₃ hidrofobik gruplarını içerdiklerinden, poli(pirol)e göre daha iyi korozyon performansı göstermeleri beklenmektedir. NPhPy ve NMeOPhPy monomerleri suda çözünmemektedirler; bu nedenle sadece *N*-metil pirolün okzalik asit sulu çözeltisinde, dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektropolimerizasyonu ile maksimum korozyon performansı veren poli(*N*-metil pirol) (PNMPy) homopolimer kaplamanın optimum elektropolimerizasyon koşulları belirlenerek, yapısının aydınlatılması ve sülfürik asit ortamındaki korozyon performansının incelenmesi amaçlanmıştır. Buna ek olarak, bahsedilen *N*-süstitüe pirol monomerlerinin lityum perklorat içeren asetonitril ortamında (ACN-LiClO₄) elektropolimerizasyonları olanaklı olmakla birlikte, ACN-LiClO₄ ortamında da bakır pasifleşmeyip, aşırı çözünmesi devam etmektedir (Tüken, et al., 2005, 2006). Bu sorunun üstesinden gelmek amacıyla, bakır elektrot okzalik asit ortamında ince bir poli(pirol) film ile kaplandıktan sonra oluşan modifiye bakır elektrot (Cu/PPy) üzerinde, ACN-LiClO₄ ortamında poli(*N*-metil pirol) (PNMPy), poli(*N*-fenil pirol) (PNPhPy) ve poli(*N*-metoksifenil pirol) (PNMeOPhPy) filmlerinin dönüşümlü voltametri yöntemiyle biriktirilmesi ve korozyon performanslarının karşılaştırılması hedeflenmiştir.

2. BAKIR METALİ

Bakır ile birlikte, grup IB'yi oluşturan gümüş ve altın elementlerine bakır ailesi elementleri adı verilir. Bu ailenin bütün elementleri, çok aktif olmayan metalik karaktere sahiptirler ve hem kovalent hem de iyonik bileşikler meydana getirirler; kompleks iyonları meydana getirme eğilimleri de fazladır.

Bakır, yerkabuğunda % 0,0001 gibi çok küçük bir oranda bulunan, ancak maden yatağı oluşturma yeteneği yüksek olan elementlerden biridir (Yalçın ve Gürü, 2002). Bakır, doğada üç ayrı şekilde bulunur:

i) Serbest bakır,

ii) Sülfür cevherleri halinde bakır: Kalkosit Cu_2S , Bornit Cu_5FeS_4 ve Kalkopirit CuFeS_2 olup, en önemli bakır mineralleri sülfürlü olanlardır.

iii) Oksidasyona uğramış bakır filizleri: Malahit $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$, Azurit $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$, Kuprit Cu_2O ve Melakonit CuO 'dur.

2.1 Bakırın Özellikleri

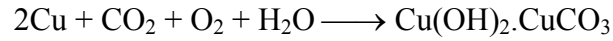
Bakır dövülebilen, tel halinde çekilebilen, açık kırmızı renkli ve yumuşak bir metal olup özgül ağırlığı 8,9'dur. Gümüşten sonra elektriği en iyi ileten metaldir. Bakır tel veya birçok bakır bileşiği, alevi yeşile boyar; hidroklorik asit ile ısıtıldıklarında bakır halojenürleri ve diğer bakır bileşikleri, alevi maviye boyarlar (Özdemir, 1981).

Bakırın en faydalı özellikleri, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği yanında, korozyona ileri düzeyde dayançlı olması, mekanik özelliklerinin alaşımlama ve soğuk şekillendirme yolu ile geniş sınırlar arasında değiştirilebilmesi, talaş kaldırılarak

işlenmesi ve şekillendirilmesindeki kolaylıklar olarak özetlenebilmektedir. Ayrıca lehim ve kaynak işlemlerine elverişlidir. Korozyona dayancı nedeni ile üst yüzey kaplaması olarak kullanımı yaygındır (Doruk, 1982).

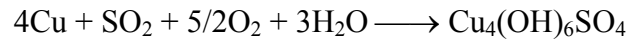
Bakır kuru havada bekletildiğinde, yüzeyinde ince bir bakır oksit tabakası oluşur ve donuk bir renk alır; bu haliyle korozyona dayanıklı bir özellik kazanır. Bakır üzerinde meydana gelen Cu_2O kırmızı, CuO siyah renklidir (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Nemli havada bırakılan bakırın rengi matlaşır ve yüzeyi yeşil renkli bazik bakır karbonattan meydana gelen bir koruyucu tabaka ile kaplanır:



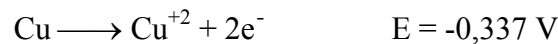
Bazik bakır karbonat

Havadaki kükürt dioksit (SO_2), bakır ile birleşerek formülü $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ olan bazik bakır sülfat oluşturur. Bazı binaların çatılarında rastlanan yeşil renk, bu bileşiğin meydana gelmesindedir.

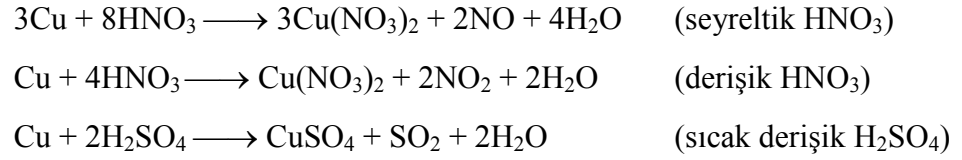


Bazik bakır sülfat

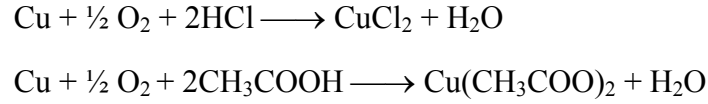
Elektrokimyasal seride hidrojenin altında bulunması nedeniyle, bakır asitlerle muamele edildiğinde hidrojen yerini alarak bu elementi açığa çıkartamaz. Böylelikle bakır, hidronyum iyonuna etki etmediği gibi oksitleyici olmayan asitlerde de çözünmez. Bakırın standart yükseltgenme potansiyeli değeri de bu gerçeği gösterir:



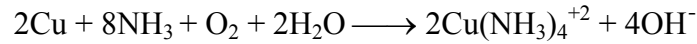
Metalik bakır, nitrik asitte ve sıcak derişik sülfürik asitte derhal çözünür:



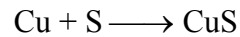
Diğer asitler, bir yükseltgen yanında tepkimeye girerler.



Bakır, bazik maddelerden sadece amonyaktan etkilenir; oksijenli ve nemli ortamda amonyak ile reaksiyona girerek bakır tetraamin kompleksini yapar.



Kükürt ve kükürtlü bileşikler, bakırda korozif etki yaparlar. Örneğin, 100°C'nin altında kükürtle ısıtılırsa bakır (II) sülfür oluşur.



Oksijenli ortamda 300°C üzerinde ısıtılan bakır, siyah renkli bakır (II) okside CuO, dönüşür; 1000°C üzerinde ısıtıldığında kırmızı renkli bakır (I) okside Cu₂O, dönüşür. Metalik bakır, halojenlerle birleşerek CuF₂, CuCl₂, CuBr₂ ve CuI₂ bileşiklerini yapar (Özdemir, 1981).

2.2 Bakırın Kullanıldığı Yerler

Bakırın teknikteki önemi, daha çok iyi elektrik ve ısı iletme kabiliyeti ile korozyona karşı dayanımından ileri gelir. Yüksek elektrik iletkenliğinden dolayı özellikle elektrik endüstrisinde, elektrik kablo ve tellerinin, elektrik cihazlarının yapımında kullanılır. İkinci önemli özelliği olan yüksek ısı iletme yeteneğinden dolayı, sıcak su serpantin boruları ve termofison yapımında yararlanılır. Bundan başka, gemi teknelerinin kaplanmasında, matbaacılıkta baskı plakaları yapımında, LPG gaz borularında, ev ve süs eşyaları yapımında kullanılır. Ayrıca bakırın korozyona dayanıklı oluşu, kimya ve gıda endüstrisindeki tesisatlarda makine imalatında kullanılmasına imkan verir.

Bakırın diğer metallerle yaptığı birçok alaşımı bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri, bakır-çinko alaşımı olan pirinç (%60 Cu + %40 Zn) ve bakır-kalay alaşımı olan tunç ya da diğer adıyla bronzdur (%90 Cu + %10 Sn) (Özdemir, 1981).

2.3 Bakır Bileşikleri

Birçok bakır (I) ve bakır (II) bileşiği mevcuttur; ancak bakır (II) bileşikleri, bakır (I) bileşiklerinden daha fazladır. Elektrot potansiyellerine bakılarak da bakır (I) bileşiklerinin pek kararlı olmadıkları söylenebilir. Bakır (I) bileşikleri katı halde kararlı, çözeltilerinde ve nemli halde havada kararsız olup, hemen bakır (II) bileşiklerine yükseltgenirler. Bakır (I) bileşikleri, genellikle suda çözünmeyen veya kompleks yapıda kovalent bağ içeren bileşiklerdir. Bunlar içinde en önemlileri, klorürlü, siyanürlü, oksitli, sülfürlü bileşikleridir.

Bakır (I) klorür (CuCl veya Cu_2Cl_2), klorürün aşırısında CuCl_3^- , CuCl_4^{2-} kompleksleri; bakır (I) siyanür (CuCN), siyanürün aşırısında $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ kompleksi vererek çözünür.

Bakır (II) bileşikleri genellikle suda çözünürler; çözünen bakır (II) bileşikleri çözeltilerinde mavi-yeşil renklidirler. Bakır (II) iyonları da koordinasyon bileşikleri verirler; amonyak ile bakır (II) tetra amin ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$), klorür ile bakır (II) tetra klorür (CuCl_4^{-2}), hidroksit ile bakır (II) tetra hidroksit ($\text{Cu}(\text{OH})_4^{-2}$) halinde verdiği kompleksler örnek olarak verilebilirler (Tezcan ve Tezcan, 2007).

2.4 Bakır ve Korozyon

Bakırın teknolojik önemi olan metaller arasındaki ayrıcalıklı özelliği, soy bir metal olmasıdır. Bakırın elektrot potansiyeli, hidrojeninkine oranla 0,337 V daha soydur. Bu özelliğinin bakıra sağladığı üstünlük, oksitleyici olmayan asitli ortamlarda korozyona karşı bağışık olmasıdır. Korozyona dayançlı olmalarını kuvvetli pasifleşme eğilimlerine borçlu olan metallere karşılık bakır, deniz suyu gibi çukurcuk korozyonuna neden olan ortamlarda güvenle kullanılır. Suya bıraktığı iyonları kirletici organizmalar için zehirleyici olduğundan, bunların yüzeyde tutunmalarına olanak vermez; bu özelliği ile sularda, özellikle deniz suyunda diğer metallere üstünlük sağlar. Atmosfere terk edilen bakır ve alaşımlarının görünümü ilk yıl içinde siyaha dönüşür. Bunun nedeni yüzeyde oluşan Cu_2O tabakasıdır. Çinko fakirleşmesine duyarlı pirinçler dışında, bakır ve diğer bakır alaşımlarının atmosferik korozyonu eşit dağılımlıdır. Korozyon ürünlerinden oluşan yüzey tabakaları koruyucu olduğundan, korozyon hızlarında zamanla düşme görülür. Bakır ve bakır alaşımlarına özgü korozyon hızları, farklı atmosferler için aşağıdaki gibidir:

Kırsal atmosfer: 0,2 – 0,6 $\mu\text{m}/\text{yıl}$

Deniz atmosferi: 0,6 – 1,1 $\mu\text{m}/\text{yıl}$

Şehir-endüstri atmosferi: 0,9 – 2,2 $\mu\text{m}/\text{yıl}$

Sonuç olarak bakır ve alaşımlarının atmosferik korozyondan önemli ölçüde etkilenmedikleri söylenebilir. Bunun ötesinde, yüzeyde oluşan renk ve dönüşümleri, bu malzemeleri mimari açıdan çekici yapmaktadır.

Oksijen reaksiyonu ile metallerin korozyonuna neden olan ortamlarda, örneğin sularda, bakırın korozyon dayancı yüzeyinde oluşan bakır oksit tabakasının koruyucu özelliğinden kaynaklanır. Korozyon için gerekli olan oksijenin, metal yüzeyine ulaşmasını durağan koşullarda yeterince engelleyen bakır oksit tabakası, hareket halindeki ortamlarda bu yeteneğini zamanla kaybeder. Bunun sonucunda korozyon hızı, ortamın akma hızı ile artış gösterir. Bakırın korozyona karşı güvenle kullanılabilmesi için, saldırganlığına bağlı olarak ortamın akma hızının belirli değerlerin altında kalması sağlanmalıdır. Bakır oksit tabakası, başta karbonik asit olmak üzere bazı organik asitlerce zengin sularda kararlılığını kaybeder; buna karşılık havalandırılmış sularda oksit tabakası daha kararlıdır.

Bakır, temelde çukurcuk korozyonuna dayançlı olmasına karşın, bazı olumsuz koşullar bakırda çukurcuk oluşumuna yol açar. Özellikle pas ve benzeri kirlilikler bakımından zengin sularda, etkinliklerini arttırdıkları görülür. Bunun nedeni, bakır yüzeyinde düzensiz ve boşluklu bir yapı ile çökelen kirliliklerdir. Metal yüzeyini uygun zaman aralıkları ile bu çökeltilerden temizleyerek, çukurcuk oluşumu önlenir.

İndirgeyici koşullar altındaki yüksek korozyon dayancına karşın, bakırın oksitleyici ortamlarda örneğin oksitleyici asit (HNO_3 vb.) ve tuzlarda (FeCl_3 vb.) çözüldüğü görülür. Amonyum iyonu içeren ortamlarda bakır, kompleks iyonlarına dönüşerek çözünür ve bakır oksit tabakasının oluşmasını engelleme ötesinde, bakırın çözünme eğilimini de artırır. Amonyum iyonu, bazı bakır alaşımlarında görülen gerilimli korozyon çatlamasının nedeni olarak da ayrıca önem taşır. Bu olumsuz sonuçları göz önünde tutularak, bakır ve alaşımlarının ortak olduğu ısı sistemlerinde, kazan suyunun amonyak ve hidrazin ile işlemi sakıncalı sayılmalıdır.

Korozyon dayancını artırmak için bakıra %15-0,15 miktarında arsenik katılır (arsenikli bakır). Arsenikli bakır, tatlı suyun soğutucu olarak kullanıldığı kondenser ve ısı değiştiriciler için yeterli bir malzemedir. Bakırın, mekanik özellikler ve korozyon dayancı bakımından yeterli olmadığı hallerde, bakır alaşımları kullanılır (Doruk, 1982).

3. KOROZYON

3.1 Korozyonun Tanımı, Oluşumu ve Önemi

Metallerin, çevreleriyle kimyasal ya da elektrokimyasal olarak reaksiyona girerek metalik özelliklerini kaybetmesi, korozyonun tanımı olarak verilebilir. Kimyasal tepkimelerin büyük bir kısmı, elektrokimyasal yarı hücrelere ayrılabilmesinden korozyonu, metallerin elektrokimyasal tepkimeler vererek aşınması şeklinde tanımlamak mümkündür. Korozyon, Latince çevresi tarafından aşındırılma anlamına gelen “*corrosus*”dan türetilmiştir.

Bilindiği gibi metaller doğada kararlı oksitleri, sülfürleri gibi bileşikleri halinde bulunurlar ve cevherlerinden indirgenme yoluyla elde edilirken, doğadaki temel tepkimeler tersine çevrilir, enerji kapasiteleri artırılır, entropileri küçültülür ve metalik yapıyı sağlamak üzere enerji sarf edilir. Birçok ortamda metaller kararlı değildir ve çevreleriyle etkileşerek fazla enerjilerini dışarı verme, entropilerini artırma ve doğadaki termodinamik olarak kararlı bileşikleri haline dönme eğilimi gösterirler, buna korozyon denir. Bu doğal yapıya dönüşme eğilimleri, üretimleri sırasında harcanan enerji ile doğru orantılıdır.

Ortamın doğası göz önüne alınmaksızın korozyon, elektriksel bir kuru pilde olduğu gibi elektrokimyasal olarak yürüyen bir reaksiyondur. Bu reaksiyon, metal yüzeyinde ya da metal/çözelti ara yüzeyinde ve çoğu kez difüzyonla denetlenen heterojen olaylarla yürür. Korozyon tepkimelerinin elektrokimyasal yoldan yürüyebilmesi için aşağıdaki üç koşulun, aynı anda bir araya gelmesi gereklidir (Bayramoğlu, 1993; Üneri, 1998):

- i) Bir potansiyel farkı bulunmalıdır,
- ii) Elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu olmalıdır,

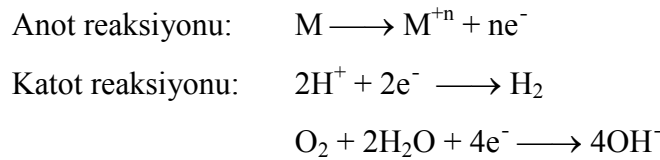
iii) Sürekli bir akım iletim yolu bulunmalıdır.

Korozyon tepkimeleri, metallerin termodinamik kararsızlığı (Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller hariç) veya dış kaçak akımların etkisiyle yürüdüğünden, serbest enerji değişimi (i) koşulunu yerine getirir. Metalin korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerinde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları oluştuğu zaman, elektrik devresi tamamlanarak (iii) koşulu yerine getirilmiş olur. Bilindiği gibi akım iletim yolu olmadığında, anotta serbest kalan elektronlar katoda gidemez ve korozyon durur.

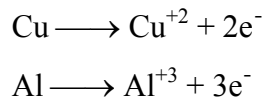
Bir korozyon olayındaki anodik ve katodik tepkimeler, tepkime veren bölgeler arasındaki serbest enerji farkından dolayı yürür.

Bu koşullar göz önüne alınırsa en korozif ortamın, çeşitli maddeler içeren sulu ortamlar olduğu görülür. Pratikte de karşımıza çıkan bu koşullardır. Sulu ortamlarda korozif etki gösteren belli başlı maddeler, O₂, CO₂, H₂S, NH₃, asitler, bazlar, asit tuzları, oksitleyici maddeler, çözünmüş katılar ve metal yüzeyinde birikinti oluşturanlardır. Saf su korozif değildir; ancak yukarıdaki maddeleri içerdiği zaman korozif olur.

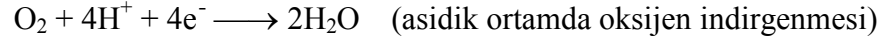
Korozyonun mekanizması, elektrokimyasal bir pilin mekanizmasıyla aynıdır; sulu ortamlarda yürüyen reaksiyonlar şöyle sıralanabilir:



Burada n, metalin kaybettiği elektron sayısını göstermektedir. Örneğin,



anodik olarak metal çözünür; katodik tepkimeler için ise şu örnekler verilebilir:



Elektrokimyasal bir pilde olduğu gibi burada da anotta açığa çıkan elektronların tamamı, katodik tepkime ile harcanmak zorundadır. Anot tepkimesi ile katot tepkimesi, Faraday yasalarına göre tamamen eşdeğerdir.

Bu reaksiyonlar metal/çözelti ara yüzeyinde yürürler. Bir korozyon olayının mekanizmasını ayrıntılı olarak inceleyebilmek için aşağıdaki durumlar göz önüne alınmalıdır:

* Korozyonda anot ve katot tepkimeleri, ayrı ayrı ele alınmalıdır. Anotta çözünen metal miktarı, Faraday yasalarına uygun olarak elektrik miktarı ile orantılıdır.

* Anot ve katot tepkimelerinin enerji ilişkilerinin bilinmesi gereklidir. Bilindiği gibi bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi, tepkime serbest enerjisinin (ΔG) işaretine bağlıdır; negatif işaretli olduğu koşullarda, mutlak değerinin büyüklüğü oranında tepkime kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir.

* Termodinamik açıdan olanaklı olan korozyon tepkimelerinin, kinetiğinin araştırılması gerekir. Termodinamik olarak olası tepkimelerin hızı, ancak kinetik ile belirlenebilir. Anodik ve katodik olayların kinetiği ayrı ayrı incelenerek, tepkimelerin nasıl denetlenebileceği konusunda bilgi edinilebilir.

Termodinamik incelemeler sonucu metalin bağımsızlık koşullarında olduğu saptanmışsa, korozyon olayından söz edilemez.

Metal pasif koşullarda ise, termodinamik olarak korozyon olanaklıdır fakat korozyon hızı o kadar küçüktür ki korozyona uğramadığı varsayılabilir.

Termodinamik incelemeler sonucu metalin aktif koşullarda bulunması, metalin yeterli hızda korozyona uğrayacağını gösterir (Bayramoğlu, 1993).

Korozyonun başlaması ve bitmesi tamamen pilde olduğu gibidir. Ancak başlaması ve sürmesi metal yüzeyinde değişik koşulların oluşmasına, örneğin çözelti içinde özel aktif iyonların bulunmasına, metalik malzemenin dizaynına, metalin metalürjik özelliklerine, alaşımları oluşturan metallerin birbirlerine göre aktiflik farklılıkları gibi birçok nedene bağlıdır. Korozyona uğramış metal yüzeyi ve yan kesitinin görünüşüne bakılarak korozyon değişik sınıflara ayrılmıştır. Görünüşü, oluşma koşulları ve etkiyen yan faktörlere bağlı olarak literatürde farklı korozyon tiplerinden söz edilmektedir.

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 ve birçok makine parçası, korozyon ile karşı karşıyadır. Bütün bu yapılar korozyon sebebiyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir.

Metallerin korozyona uğramaları yani kendi doğal yapılarına dönmelerinin termodinamik açısından normal olduğu düşünülürse, yeryüzünde meydana gelen korozyonun ne kadar büyük boyutta olduğu anlaşılabilir. Korozyonun doğrudan sebep olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon sebebiyle ortaya çıkan diğer kayıpların da dahil edilmesi gereklidir. Dolayısıyla korozyonun neden olduğu ekonomik kaybın boyutu göz önüne alındığında, korozyonu önlemeye yönelik çalışmaların ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır.

3.2 Korozyon Hızı

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için, her birinin korozyon hızının nicel olarak verilebilmesi gerekir. Korozyon hızı, metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Metal yüzeyinin her yanında aynı hızla çözünmenin olduğu koşullarda, korozyon hızı kütle azalması olarak verilebilir. Kütle azalması yüzey alanı ile ilişkilidir; bu nedenle birim alan ve birim zamandaki kütle azalması korozyon hızını verir.

$$\text{Korozyon hızı} = \frac{\text{Kütle azalması}}{\text{Metalin yüzey alanı} \times \text{Zaman}} \quad (3.1)$$

Kütle, yüzey ve zaman birimleri keyfi seçilebilir. Ancak en çok kullanılan uluslar arası birimler, kütle için gram ya da miligram, yüzey alanı için m² ya da dm² ve zaman için yıl ya da gündür.

Korozyon hızının bir diğer ifade şekli de akım yoğunluğu olarak verilmesidir. Bilindiği gibi kütle azalması ile akım yoğunluğu arasında, Faraday yasaları gereğince doğrudan ilişki vardır. Korozyon hızının çok hızlı olarak ölçülmesi, elektrokimyasal yöntemlerle olanaklıdır. Bu yöntemlerle hız, doğrudan akım yoğunluğu olarak verilir. Kütle kaybı ile akım yoğunluğu arasındaki ilişkiyi şu şekilde özetlemek olanaklıdır:

Bir korozyon hücresinde 1 F (96500 C) elektrik geçtiği zaman, bir eşdeğer gram metal çözünür. ΔP gram metalin çözüldüğü koşullarda, Q (I.t) coulomb elektrik geçmiştir. Metalin atom ağırlığı M ve eşdeğer ağırlığı M/z olmak üzere;

$$\frac{M/z}{F} = \frac{\Delta P}{Q} = \frac{\Delta P}{I \cdot t} \quad (3.2)$$

bağıntısı yazılabilir. t, saniye olmak koşulu ile yukarıdaki bağıntı şu şekilde yazılabilir:

$$I = \frac{\Delta P (g) \times 96500 \times z}{M (g) \times t (s)} = \text{coulomb/s} = \text{amper} \quad (3.3)$$

Akım şiddeti amper biriminde elde edilir. ΔP kütle azalması birim alan başına kütle azalması (g/cm^2) olarak alınır, I akım şiddeti, i akım yoğunluğu (A/cm^2) olarak verilir (Bayramoğlu, 1993).

Metalin incelme hızını ondalıksız olarak veren diğer bir korozyon hızı anlatım şekli ise yılda mil (mpy) ifadesi olup, aşağıdaki eşitlik ile verilir. Denklemdaki, W kütle azalmasını (mg), D örneğin yoğunluğunu (g/cm^3), A örnek yüzeyini (in^2) ve T süreyi (saat) belirtmektedir (Üneri, 1998).

$$\text{mpy} = \frac{534W}{DAT} \quad (3.4)$$

3.3 Korozyonun Elektrokimyasal Termodinamiği

Kimyasal termodinamik yardımıyla, birçok olayın deney yapmadan kendiliğinden yürüyüp yürüyemeyeceğini önceden söyleyebilme olanağı bulunduğu gibi metalürji ve kimya alanında birçok konunun daha iyi aydınlatılması da olanaklıdır.

Kimyasal termodinamik ile metallerin sulu çözeltilerdeki korozyonunun incelenmesinde bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Çünkü sulu çözeltilerde ilerleyen reaksiyonlar, sadece kimyasal reaksiyonlar olmayıp aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonlardır. Bu nedenle korozyon olaylarının enerji bakımından incelenmesi için kimyasal termodinamik yeterli değildir; aynı zamanda elektrokimyasal termodinamikten de yararlanmak gerekir. Yani elektrokimyasal dengelerde, basınç (P) ve derişimden (C) başka elektrot potansiyelini (E) de kullanma zorunluluğu ortaya çıkmaktadır.

Bir metalin çözünme potansiyeli de korozyon üzerinde etkilidir. Genel olarak çözünme potansiyeli hidrojenin çözünme potansiyelinden küçük olan metaller, hidrojen çıkışı ile çözünürler. Metalin çözünme potansiyeli hidrojeninkinden ne kadar küçükse, korozyon da o kadar büyük olur. Çözünme potansiyelleri hidrojenin küçük olan metallere örnek olarak kurşun, kobalt, nikel, kalay, talyum, kadmiyum, demir, krom, çinko, mangan, alüminyum, sodyum, seryum, berilyum ve lityum verilebilir.

Çözünme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyelinden (0 V) büyük, ancak oksijenin çözünme potansiyelinden (+1,23 V) küçük olan metaller, hidrojen çıkışı ile korozyona uğramazlar; ancak oksijen içeren oksitleyici ortamlarda korozyona uğrayabilirler. Bu metaller antimon, bizmut, bakır ve gümüşdür. Çözünme potansiyeli, oksijenin çözünme potansiyelinden daha büyük olan metaller ise (örneğin altın) genel olarak sulu çözeltilerde korozyona uğramazlar. Bununla birlikte çözünme potansiyeline göre korozyona uğraması beklenen metalin korozyona uğramadığı ve aksine korozyona uğramaması gereken metalin korozyona uğradığı görülebilir. Korozyon olayları, metallerin standart elektrot potansiyelleri dizisine göre beklenenden çok daha karmaşıktır. Çünkü genel olarak bir metal korozyona uğradığında, çeşitli reaksiyonlar bir arada yürür. Bu kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonların herhangi birini ayrı olarak incelemek mümkün değildir. Böyle karmaşık olayları incelemek için en uygun yol, grafiksel yöntemdir. Böylece aynı zamanda yürüyen kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyon dengelerini bir arada incelemek olanaklıdır. Bu yöntemle, elektrokimyasal denge diyagramları, elektrot potansiyelini ordinatta, ortamın pH'ını apsiste göstererek çizilebilir. Bu diyagramlara “*Pourbaix*” diyagramları veya “*potansiyel-pH diyagramları*” denir (Üneri, 1998).

3.4 Korozyonun Elektrokimyasal Kinetiği

Mühendislik uygulamalarında kullanılan metal ve alaşımların, uzun vadede korozyon sonucu bozulmaları kaçınılmaz olup bu metallerin korozyon direncinden söz ederken, korozyon hızı ile ilişkilendirilmesi gerekir. Reaksiyon hız teorisi oldukça

karmaşık olup, korozyon sırasında gerçekleşen elektrokimyasal sürecin temel hız eşitliklerini ifade edebilecek temel prensiplerin özetlenmesi yeterlidir.

Birçok reaksiyon için oda sıcaklığında reaksiyon hızı, Arrhenius eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte ΔG^* , aktivasyon enerjisi olup reaksiyonun oluşması için türlerin sahip olması gereken enerjidir; r ise reaksiyon hızıdır.

$$r = Ae^{-\Delta G^*/RT} \quad (3.5)$$

Bu eşitliğin elektrot süreçlerine uygulanabilmesi için elektriksel terimlerle yeniden ifade edilmesi gerekir. Elektrotlar arasında taşınan iyonlar, elektrik yükü bulundurlar; bu nedenle 3.5 eşitliğindeki r terimi yerine elektrik akımı i terimi getirilmelidir. Sürecin enerjisi, yük ile bu yükün taşınması sırasındaki potansiyel düşüşü E çarpımına eşittir. Termodinamik büyüklükler, maddenin molü başına düşen değişimleri cinsinden ifade edildiğinden ve 1 mol tek yüklü iyon için toplam yük $F=96500$ coulomb'a eşit olduğundan, elektrot süreci için toplam serbest enerji değişimi ΔG , aşağıdaki eşitlikle ifade edilir ve eşitlikteki z, süreç sırasında aktarılan iyonik türün yüküdür.

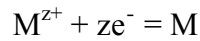
$$\Delta G = -zFE \quad (3.6)$$

(3.5) ile verilen Arrhenius eşitliğindeki dönüştürmeler yapılarak, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$i = k \exp \frac{-\Delta G^*}{RT} = k \exp \frac{zFE^*}{RT} \quad (3.7)$$

3.4.1 Elektrodun denge durumuna kinetik bakış

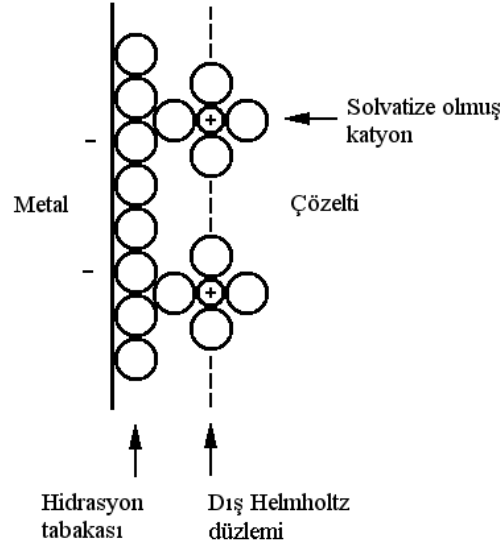
Elektrottaki denge dinamik olup, iyonik türler iletken yüzeyde eş zamanlı olarak oluşurlar ve indirgenerek tekrar yüksüz hale gelerek değişim gösterirler. Bu duruma somut örnek olarak metal çözünmesi verilebilir:



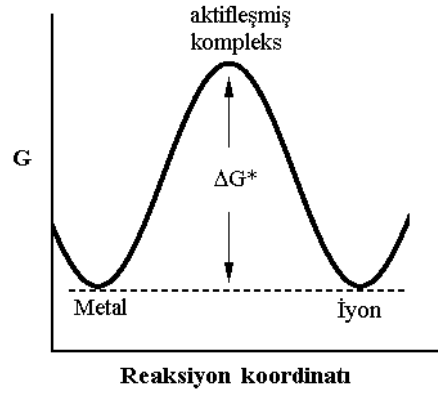
Metal iyon halinde çözünür (yükseltgenir) ve iyon tekrar metal yüzeyinde aynı hızda birikir (indirgenir). Elektrot denge halinde olduğundan, ne ileri ne de geri yöndeki süreçler için Gibbs serbest enerjisinde, ΔG , net bir değişiklik olmaz. Metalin yükseltgenmesi veya indirgenmesi sırasındaki serbest enerji değişimi, elektrikle yüklü iyonun, elektrot denge potansiyelinin oluşturduğu elektrik alanını geçmesi sırasında yaptığı eşdeğer büyüklükteki elektriksel iş ile dengelenir. İyonlar elektrikle yüklü parçacıklar olduğundan, iyon akışı eşit büyüklükte fakat zıt yönlü elektrik akımı oluşturur. Metalden ayrılan ve metale ulaşan akımlar sırasıyla \vec{i} ve \vec{i} olarak gösterilirler ve “kısmi akım” olarak adlandırılırlar. Bu akımların denge halinde büyüklükleri, “denge tepkimesi akım yoğunluğu” veya “yük değişimi akım yoğunluğu” i_0 olarak karşımıza çıkar.

$$\vec{i} = \vec{i} = i_0 \quad (3.8)$$

Aktivasyon enerjisi, metal atomlarını metal yüzeyinde hidratize metal iyonu haline dönüştürmek için gerekli aşırı enerjidir. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi hidratize iyonlar, su moleküllerinin oluşturduğu tek tabakalı hidrasyon tabakasının engellemesi nedeniyle metal yüzeyine dış Helmholtz yüzeyinden daha fazla yaklaşamazlar. Dolayısıyla dönüşüm sırasında metal atomları kısmen solvatize durumdadırlar ve bu nedenle geçici olarak yüksek enerjili haldedirler.



Şekil 3.1 Sulu çözeltide negatif olarak yüklenmiş metal yüzeyinde, katyonların düzenlenmesinin şematik gösterimi



Şekil 3.2 Bir elektrotta denge durumu için enerji profilinin şematik gösterimi

Reaksiyonun enerji profili şematik olarak, Şekil 3.2’de gösterilmiştir. 3.7 eşitliğinin uygulanması, aktivasyon serbest enerjisinin bir fonksiyonu olarak denge tepkimesi akım yoğunluğunu verir:

$$i_0 = \bar{i} = \bar{i} = k \exp \frac{-\Delta G^*}{RT} \quad (3.9)$$

Bu eşitlikteki ΔG^* : aktivasyon enerjisi,
 T : sıcaklık,
 R : evrensel gaz sabiti,
 k : sürece ve iyon aktivitesine bağlı olan bir sabittir.

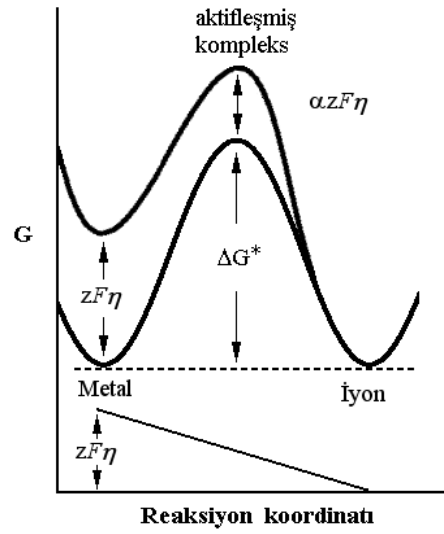
3.4.2 Polarizasyon

Elektrottaki denge durumu bozulduğunda, yüzey boyunca net bir akım geçer ve akımın yönü ve büyüklüğüne bağlı olarak potansiyeli değişir. Potansiyeldeki bu kayma “*polarizasyon*” olarak adlandırılır ve “*aşırı gerilim*” olarak bilinen η ile gösterilir. Polarizasyonun, aktivasyon, derişim ve direnç polarizasyonu olmak üzere olası üç türü bulunmaktadır.

3.4.2.1 Aktivasyon polarizasyonu

Aktivasyon polarizasyonu, elektrottaki denge bozulduğu zaman yükseltgenme (çözünme) ve indirgenme (birikme) aktivasyon enerjilerinde relatif değişikliğin görülmesidir. Derişim ve direnç polarizasyonlarının katkılarına bağlı olmaksızın, toplam polarizasyonun daima bir parçasıdır. Yükseltgenme ya da indirgenme akımına bağlı olarak polarizasyon, anodik yani pozitif veya katodik yani negatiftir.

Elektrodun η aşırı gerilimi ile anodik olarak polarize edildiği varsayıldığında, aktivasyon polarizasyonu ile ilişkili olarak serbest enerji değişim profili, Şekil 3.3’de gösterilmektedir. $\Delta G = -zFE$ olduğundan, polarizasyon metalin enerjisini iyona göre $zF\eta$ kadar ve aktifleşmiş kompleksin enerjisini de $\alpha zF\eta$ kadar artırır. Burada α , simetri faktörü olup Şekil 3.3’de görülen eğrinin maksimumunu tanımlar. Maksimum noktası, her iki minimum noktasından eşit uzaklıkta olduğunda $\alpha = 0,5$ olur.



Şekil 3.3 Bir elektrotta aktivasyon polarizasyonu için enerji profilinin şematik gösterimi (ΔG^* : aktivasyon Gibbs serbest enerjisi; η : anodik aşırı gerilimi)

Elektrodun dengede olduğu durum için yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerinin her ikisi de ΔG^* 'a eşit olur; fakat polarize elektrot için yükseltgenme aktivasyon enerjisi [$\Delta G^* - (1-\alpha)zF\eta$] değerine düşer ve indirgenme aktivasyon enerjisi de [$\Delta G^* + \alpha zF\eta$] değerine yükselir (Şekil 3.3'deki profilin geometrisinden). Böylece her iki kısmi akım, artık birbirine eşit değildir. Yükseltgenme akımı, \bar{i} :

$$\bar{i} = k \exp \frac{-[\Delta G^* - (1-\alpha)zF\eta]}{RT} \quad (3.10)$$

$$= k \exp \frac{-\Delta G^*}{RT} \exp \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \quad (3.11)$$

$$= i_0 \exp \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \quad (3.12)$$

ve benzer şekilde indirgenme akımı, \bar{i} :

$$\bar{i} = i_o \exp \frac{-\alpha z F \eta}{RT} \quad (3.13)$$

Net akım, iki kısmi akımın farkıdır:

$$i_{\text{net}} = \bar{i} - \bar{i} = i_o \left[\exp \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha z F \eta}{RT} \right] \quad (3.14)$$

Bu eşitlik “*Butler-Volmer*” eşitliği olup, toplam anodik akım i_{net} ile aşırı gerilim η arasındaki ilişkiyi verir.

Tafel veya yüksek alan yaklaşımı

Birçok amaçla, Eşitlik 3.14’ün kullanımı daha pratik olan, sadeleştirilmiş hali kullanılmaktadır. Eğer polarizasyon $\eta > 0,1$ V aşırı gerilim ile anodik ise, \bar{i} önemsizdir ve $i_{\text{net}} \approx \bar{i}$ yaklaşımı yapılarak eşitlik aşağıdaki hali alır:

$$i_{\text{net}} \approx \bar{i} = i_o \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \quad (3.15)$$

Sabit sıcaklıkta (genel olarak oda sıcaklığında) verilen bir elektron için, α ve z sabittir ve yukarıdaki eşitlik yeniden düzenlenirse aşağıdaki gibi olur:

$$\eta_{\text{anodik}} = b \log i_o + b \log i_{\text{anodik}} \quad (3.16)$$

Benzer şekilde $\eta > -0,1$ V olduğu katodik polarizasyon için \bar{i} ihmal edilebilir ve $i_{\text{net}} \approx \bar{i}$ olur:

$$\eta_{\text{katodik}} = b \log i_o - b \log i_{\text{katodik}} \quad (3.17)$$

Eşitlik 3.16 ve 3.17, genelde tek eşitlik ile birleştirilirler:

$$\eta = b \log i_o \pm b \log i \quad (3.18)$$

Bu yüksek alan yaklaşımı, 1905 yılında Tafel tarafından ampirik olarak bulunan eşitlik ile aynı olduğundan, Tafel eşitliği olarak bilinmektedir. Tafel eğimi adı verilen b, sabit olup aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$b = \frac{2.303 RT}{(1 - \alpha)zF} \quad (3.19)$$

Simetri Faktörü, α

Eşitlik 3.14'deki $\alpha = 0,5$ olduğunda, hiperbolik sinüs fonksiyonu elde edilir ve Eşitlik 3.20 ile verilir:

$$i_{\text{net}} = i_o \left[\exp \frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] = 2i_o \sinh \frac{zF\eta}{2RT} \quad (3.20)$$

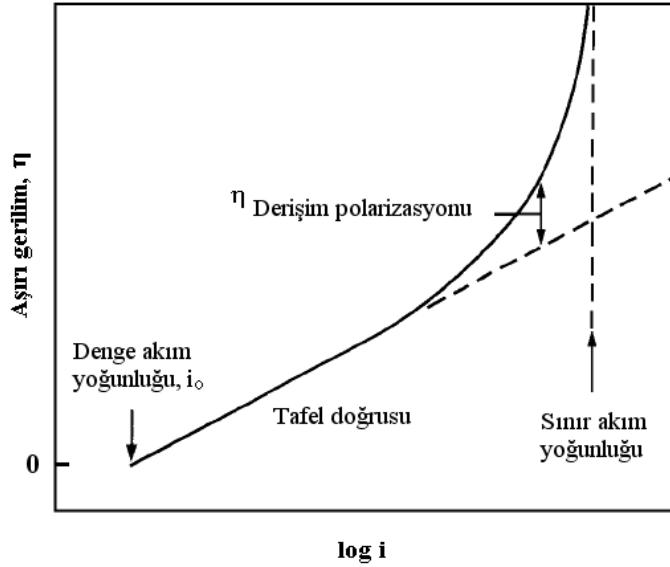
Düşük alan yaklaşımı

Eşitlik 3.20, polarizasyonun küçük ($< 0,05$ V) olduğu durumlar için Eşitlik 3.14'de yaklaşım yapmak üzere kullanılabilir. Bağımsız değişkenlerin küçük değerleri için hiperbolik sinüs fonksiyonu, lineer fonksiyon olarak basitleştirilebilir:

$$i_{\text{net}} = 2i_o \sinh \frac{zF\eta}{2RT} \approx \frac{i_o zF\eta}{RT} \quad (3.21)$$

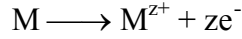
Bu eşitlik, Butler-Volmer eşitliğinin düşük alan yaklaşımıdır.

3.4.2.2 Derişim polarizasyonu



Şekil 3.4 Polarize edilen bir elektrot için derişim polarizasyonundan kaynaklanan sınır akım yoğunluğunu ve Tafel doğrusundan sapmayı gösteren $\eta - \log i$ grafiği

Elektrot potansiyeli, denge potansiyelinin çok ötesine değiştirildiği zaman, geçen akım ister anodik akım i_a , ister katodik akım i_k olsun, öncelikle Eşitlik 3.18 ile verilen Tafel eşitliğine göre artar. Ancak iyonların elektrottan çözeltiliye ya da çözeltiden elektroda akım taşıma hızlarında sınırlamalar olduğundan, akım sonsuz olarak artamaz. Bu durum, Tafel eşitliği ile belirlenenin dışında bir aşırı gerilimdir ve Şekil 3.4'de gösterilmektedir. Bu etki, iyonların elektrot yüzeyinde oluşması ya da elektrot yüzeyinden indirgenme hızlarının, çözeltiliye difüzyon hızından fazla olmasından kaynaklanır. Anodik reaksiyonlarda, elektrot çevresinde iyon derişimi artar; buna karşılık katodik reaksiyonlarda elektrot çevresindeki bölgesel iyon derişimi azalır. Bunun sonucunda, verilen akım için Tafel eşitliği ile öngörülen değerden daha büyük polarizasyon olur. Bu aşırı gerilim, η_c ile gösterilen derişim polarizasyonudur. Bu etkinin büyüklüğü, etkin dinamik duruma Nernst eşitliğinin uygulanmasıyla açıklanabilir. Aşağıdaki yükseltgenme reaksiyonunda $[a_{M^{z+}}]$ ve $[a_{M^{z+}}]_p$ sırasıyla çözeltideki ve polarize yüzeydeki iyon aktiflikleri olsun.



Polarize olmayan elektrodun, $M^{z+} + ze^{-} = M$ reaksiyonu için denge potansiyeli E' ile gösterilir.

$$E' = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \log [a_{M^{z+}}] \quad (3.22)$$

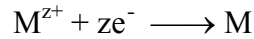
Elektrot polarize edildiği zaman, elektrot potansiyeli daha yüksek bir potansiyel olan E'_p değerinde olup, aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$E'_p = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \log [a_{M^{z+}}]_p \quad (3.23)$$

Verilen bir akım için derişim polarizasyonu, η_c , 3.22 ve 3.23 eşitlikleri ile verilen potansiyeller arasındaki farka eşittir:

$$\eta_c = E'_p - E' = \frac{0,059}{z} \log \frac{[a_{M^{z+}}]_p}{[a_{M^{z+}}]} \quad (3.24)$$

Akım arttıkça $[a_{M^{z+}}]_p$ ve η_c artar; bunun sonucunda elektrot yüzeyindeki iyon aktifliği doygun hale gelir ve sınır akım yoğunluğuna ulaşılır.



Ters yöndeki katodik reaksiyonda, elektrot yüzeyindeki çözeltide M^{+z} iyonlarının indirgenmesiyle iyon derişimi azalır ve derişim polarizasyonu bu kez 3.25 eşitliği ile verilir.

$$\eta_C = E' - E_p = \frac{0,0591}{z} \log \frac{[a_{M^{z+}}]}{[a_{M^{z+}}]_p} \quad (3.25)$$

Bu durumda da sınır akım yoğunluğu tekrar oluşur; çünkü akımın artması, $[a_{M^{z+}}]_p \rightarrow 0$ olmasına yol açar ve $\eta_C \rightarrow \infty$ olur.

3.4.2.3 Direnç polarizasyonu

Bazı elektrot reaksiyonları için ohmik direnç göz önüne alınabilmektedir. Bu durum, reaksiyonun kendisinin ya da eşlik eden reaksiyonların elektrot yüzeyinde film oluşturması durumunda önem kazanır. Direnç boyunca olan potansiyel düşüşüne, direnç polarizasyonu denir ve η_R ile gösterilir. Elektrot yüzeyindeki toplam polarizasyon, aktivasyon, derişim ve direnç polarizasyonlarının toplamına eşittir (Talbot and Talbot, 1998).

$$\eta_{\text{Toplam}} = \eta_A + \eta_C + \eta_R \quad (3.26)$$

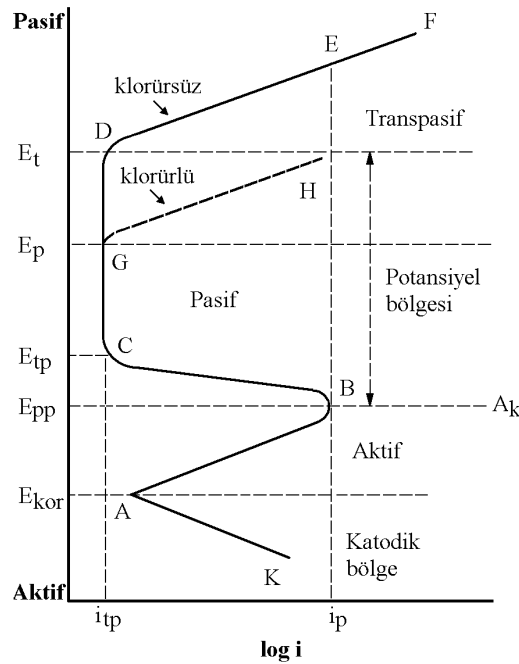
3.5 Pasiflik

Pasiflik basitçe, bir metalin bazı çevresel koşullarda reaksiyon verme yeteneğini yitirmesi olarak tanımlanır. Bilindiği gibi standart elektrot potansiyelleri dizisinde, hidrojen elektrodun üstünde (pozitif potansiyeller) olan metallere soy metaller, altında olan metallere (negatif potansiyeller) soy olmayan veya aktif metaller denir. İlke olarak standart elektrot potansiyelleri dizisinde hidrojenin altında bulunan metallerin, havasız ortamda hidrojen reaksiyonuyla, havalandırılmış ortamlarda hidrojen ve oksijen reaksiyonuyla, hidrojen ile oksijen arasında bulunan metallerin oksijen reaksiyonuyla korozyona uğramaları, oksijenin üzerinde bulunan metallerin inert olmaları beklenir. Ancak hidrojenin altında bulunan bazı aktif metallerin, reaksiyon vermeleri beklenen ortamlarda reaksiyon vermeyip, platin, altın gibi soy metal özelliği gösterdikleri, yani inert metal gibi davrandıkları gözlenmiştir.

Mühendislik bakımından pasiflik çok önemlidir; çünkü genel olarak mühendislikte yapı malzemesi olarak kullanılan birçok metal ve alaşımlar bu özelliği gösterirler. Bunlar demir, nikel, krom, titan, silisyum ve bunların alaşımlarıdır. Bunlara aktif-pasif geçişli metaller denir. Sınırlı koşullar altında çinko, kadmiyum, uranyum ve toryum da pasiflik özelliği gösterirler. Pasiflik işlergesi, en kolay olarak metalin anodik çözünme durumunun incelenmesiyle anlatılabilir.

Aktif-pasif geçişi gösteren metaller, anodik olarak oksitlenirse Şekil 3.5’de görülen S eğrisine benzeyen ABCDF polarizasyon (E-log i) eğrisi verirler. Bu eğri “*Evans diyagramı*” olarak bilinir.

Metal (örneğin demir), başlangıçta pasifleşmeyen metallere benzer bir durum gösterir; yani elektrot potansiyeli artan yönde değiştirildikçe Tafel bağıntısına göre çözünür (genel korozyon) ve eğride AB arası gözlenir. Bu kısım aktif potansiyel bölgesini oluşturur. Akım AB arasında artarken, potansiyelin primer (birincil) pasifleşme potansiyeli denilen E_{pp} ’den daha yüksek potansiyellere arttırılmasıyla azalır.



Şekil 3.5 Aktif-pasif geçişli bir metal için şematik E-log i eğrisi

Pasifleşmenin başladığı E_{pp} potansiyeli, “*Flade potansiyeli*” olarak da tanımlanır. Bu potansiyelin büyüklüğü, ölçme yöntemiyle değişebilir. Şekil 3.5’deki işaretlerin anlamları aşağıdaki gibidir:

- i_{tp} : Tam pasiflik akım yoğunluğu
- i_p : Pasifleşme kritik akım yoğunluğu
- E_{kor} : Korozyon potansiyeli
- E_{pp} : Primer (birincil) pasifleşme potansiyeli
- E_{tp} : Tam pasifleşme potansiyeli
- E_p : Çukurcuk (pitting) potansiyeli
- E_t : Pasiflik bozulma (transpasif) potansiyeli

Aktif bölgede (AB) potansiyel arttırıldıkça, metalin çözünme hızı artar; oluşan metal iyonları daha çok ortama geçerken E_{pp} potansiyelinde (B) metal hidroksit veya metal oksidin çözünürlük çarpımı aşıldığında, metal yüzeyinde hidroksit veya oksit olarak çökmeye başlar. Yüzeyin kapanmaya başlamasıyla, akım BC arasında azalır. Oksit örgüsünün bir yandan bozulup bir yandan oluşması, bu bölgede akım salınımlarına neden olur. Yüzey yeterince kapandığında E_{tp} tam pasifleşme potansiyeline erişilir. $E_{tp} - E_t$ arasında metal yüzeyi pasiftir; pasiflik akımı i_{tp} , potansiyelden hemen hemen bağımsızdır. Bu bölgeye pasiflik bölgesi denir; pasif bölgede akım, potansiyelden hemen hemen bağımsızdır (CD). Tam pasiflik akımının i_{tp} büyüklüğü, oksidin çözünürlüğü ve gözenekliliği ile ilgilidir. i_{tp} , pasiflik koşullarında metalin korozyon hızını gösterir; ne kadar küçükse korozyon hızı da o kadar küçüktür.

E_t potansiyeli üzerinde, anodik akım yeniden artmaya başlar; bu bölgeye transpasif bölge (pasiflik ötesi) denir. Transpasif bölgede akım iki bileşene sahiptir:

- i) Metalin çözünmesi (genel olarak daha yüksek değerlikte, demir için Fe^{3+}),
- ii) Oksijen çıkışı, oksidin çözünmesi veya ikisinin de çözünmesi.

Aktif-pasif geçişli metallerin, korozyon durumlarının belirtilmesinde üç önemli parametre vardır. Bunlar pasiflik çözünmeye akımı i_{tp} , primer pasiflik potansiyeli E_{pp} , ve pasiflik için kritik akım yoğunluğu, i_p 'dir. Bu parametreler, birbirlerinden bağımsız olarak değışirler.

Şekil 3.5 pasiflik konusunda çok yararlı bilgiler verir; öncelikle pasifliği belirlemek için bir yöntem sağlar. Bir pasif metal veya alaşım S biçiminde bir çözünmeye eğrisi verir. Ayrıca aktif bölgeden pasif bölgeye geçişte, çözünmeye hızının azaldığını gösterir. Primer pasifleşme potansiyelinin hemen üstünde metal çözünmeye hızının azalması, bu bölgede metal yüzeyinde bir film oluşmaya başlamasındandır. Potansiyelin artırılması durumunda transpasif bölgede çözünmeye hızının yeniden artması, yüksek potansiyellerde filmin bozulması ile ilgilidir.

Bazı metallerin kendiliğinden pasifleşmeleri de mümkündür. Kendiliğinden pasifleşme olması için, primer pasifleşme potansiyelinde katodik indirgenme hızı, anodik çözünmeye hızına eşit veya ondan büyük olmalıdır (ABC eğrisi). Bir metal veya alaşımın anodik kritik akım yoğunluğu, i_p , ne kadar küçük ise ve primer pasifleşme potansiyeli, E_{pp} , ne kadar aktif ise o metal veya alaşım o kadar kolay pasifleşebilir. O halde bir metal veya alaşımın anodik çözünmeye durumundan (S eğrisi), nicel olarak pasifleşme eğilimini ve bunun sonucunda korozyona karşı dayancını belirlemek olanaklıdır. Korozyona dayanıklı alaşımların geliştirilmesi veya mevcut alaşımlar arasından seçim yapılması, pasifleşme eğrilerinin elde edilip birbirleriyle kıyaslanmasıyla mümkündür. Aktif-pasif geçiş, korozyonu azaltma veya korozyona karşı korumada çok yararlıdır ve pasifleşebilen metal ve alaşımlar, endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Üneri, 1998).

3.6 Korozyonu Önleme Teknikleri

3.6.1 Metallerin özelliklerinin değiştirilmesi

* Metallerin özelliklerinin değiştirilmesi, korozyona karşı direnç sağlayacak alaşım elementlerinin eklenmesi veya metalin saflaştırılması ile sağlanır. Örneğin, çeliğe silisyum ve molibden ilavesi, metali bazı etken ortamlara karşı daha dirençli hale getirmektedir.

* Isıl işlemlerle metalin yapısının değiştirilmesi,

* Yüzey koşullarının, parlatma veya asitle temizlenerek değiştirilmesi.

3.6.2 Korozyon ortamının değiştirilmesi

* Sıcaklığın değiştirilmesi,

* Akış hızının azaltılması,

* Oksitleyici ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması,

* Derişimin değiştirilmesi,

* Sudaki tuzların uzaklaştırılması,

* Sudaki asidin nötralizasyonu,

* Suyun azot gazıyla doyurulmasıyla oksijenin uzaklaştırılması.

3.6.3 İnhibitör kullanılması

İnhibitör bir ortama az miktarda eklendiği zaman, metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan ya da önleyen kimyasal bir maddedir. Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin korozyon özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir. Özellikle soğutma

sularında olduğu gibi kapalı sistemlerde, inhibitör kullanımı ile korozyonla mücadele edilmektedir.

3.6.4 Malzeme seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu, kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir.

3.6.5 Tasarım

Bir yapının dizaynı, çoğu kez yapım için seçilen gereç ölçüsünde önemli olmaktadır. Tasarımda mekanik dayanım gereksinimi yanında, korozyona karşı dayanım da düşünölmektedir. Bütün durumlarda bir bileşenin dizaynı, malzemenin yapısına dayanmalıdır.

3.6.6 Korozi ortamındaki elektrot potansiyelini değiştirmek

3.6.6.1 Anodik koruma

Anodik koruma, pasifleşme özelliği gösteren bir metalin, anodik yönde polarize edilerek pasif hale getirilmesi ilkesine dayanır. Demir, nikel, krom, titan ve bunların alaşımları gibi aktif-pasif geçişi gösteren metallere, özenle denetlenen anodik akım uygulanırsa belirli bir potansiyelden sonra metal pasifleşir ve metalin çözünme hızı azalır. Bir metali anodik olarak korumak, ancak potansiyostat kullanmakla olanaklıdır.

3.6.6.2 Katodik koruma

Katodik koruma iki yöntem ile uygulanır:

i) Dıştan akım uygulanarak: Bir dış kaynaktan, yapının bütün yüzeyine akmak üzere doğru akım uygulanır. Eğer akım miktarı doğru olarak ayarlanırsa, yapı üzerindeki bütün anodik bölgelerden boşalan, korozyon akımını yenecek ve bu noktalardan yapı yüzeyine net bir akım akacaktır. O zaman bütün yüzey, katodik olacaktır ve katodik koruma tamamlanacaktır. Dış akım kaynaklı katodik koruma sistemlerinde Fe-Si, Pb-Sb, Ag-Ti bazlı anotlar kullanılır.

ii) Galvanik anot (tepkir ya da kurban anot) kullanarak: Bir elektrolit çözeltisi içinde, farklı iki metal elektriksel olarak bağlanırsa, indirgenme potansiyeli daha büyük olan metal (soy) katot olup korozyondan korunurken, daha elektronegatif (aktif) metal anot olur. İki metal arasından geçen elektrik akımı anodun çözünmesini hızlandırır, böylelikle kurban edilmiş olur. Galvanik anotlu katodik koruma sistemlerinde kullanılan anot malzemeleri, genellikle çinko, alüminyum ve magnezyumdur.

Katodik korumanın ilk uygulamaları boru hatları üzerine iken, günümüzde iskele ayakları, gemiler, su ve petrol depolama tankları, kimyasal madde taşıyan kaplar, ısı değiştiriciler, betonarme demirleri vb. birçok metalik yapı, katodik olarak korunmaktadır. Özellikle yüksek basınçlı petrol ve doğal gaz boru hatlarının emniyetle işletilebilmesi, ancak katodik koruma yapılarak mümkün olabilmektedir.

3.6.7 Kaplamalar

Metal yüzeyine sıkıca tutunan bir kaplama ile korozyona karşı koruma sağlanabilmektedir. Kaplama türleri aşağıda listelenmiştir:

i) Metalik kaplamalar

* Elektrolizle kaplama

* Kaplanacak metalden daha soy bir metal ile kaplama (Ni, Cr ve akımsız Cr kaplama gibi)

* Katodik koruma sağlayan koruyucu kaplama (Zn kaplama, Zn bakımından zengin boyalar, Al kaplama)

* Püskürtme, giydirme, buhar çöktürülmesi ve difüzyon yöntemleri ile metal kaplama

ii) Anorganik kaplamalar

* Emaye

iii) Kimyasal dönüşüm ile kaplama

* Anodik işlem

* Fosfatlaştırma

* Kromatlaştırma

iv) Organik kaplamalar

* Boya, vernik ve lak ve benzeri kaplamalar

v) İletken polimer kaplamalar

4. ORGANİK KAPLAMALAR, İLETKEN POLİMER KAPLAMALAR VE KOROZYON

İlk iletken polimerler (*ICP, intrinsically conducting polymers* veya *ECP, electroactive conducting polymers*) poli(asetilen), poli(fenilen) gibi doymamış konjuge polimerlerin, kimyasal yükseltgenmesi sonucunda doplanmalarıyla iletken hale geldiklerini gösteren McDiarmid, Heeger ve Shirakawa tarafından 70'li yıllarda keşfedilmiştir (Chiang, et al., 1978).

Yükseltgenebilir monomerlere (fenol ve türevlerine) uygulanan ve homojen, ince, dielektrik filmler elde etmek üzere 70'li yıllarda geliştirilen elektropolimerizasyon tekniği, poli(pirrol) (PPy, 1979), poli(anilin) (PANi, 1981), poli(tiyofen) (PTh, 1982) ile heterosiklik iletken polimerlere genişletilmiştir (Pham, et al., 1978; Diaz, et al., 1979; Mengoli, et al., 1981; Genies, et al., 1985; Tourillon and Garnier, 1982). Yapışkan, homojen, iletken, katı polimer filmlerin, platin veya altın gibi soy bir metal üzerinde monomerin yükseltgenmesiyle elde edilebildiği gösterilmiştir. Bu polimerler, kimyasal veya elektrokimyasal olarak tamamen yükseltgendiklerinde ya da indirgendiklerinde, özelliklerinin iletken ($1-100 \text{ S cm}^{-1}$) ve yalıtkan ($10^{-6}-10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) halleri arasında değişebilir olması, birçok analitik uygulama açısından üstün bir polimer özelliği olarak değerlendirilmektedir (Jang, 2006).

İletken polimerlerin metalleri korozyondan koruma amaçlı kullanımı, DeBerry tarafından 1985'de sülfürik asit ortamında, yumuşak çelik ve paslanmaz çelik üzerinde, anilinin elektropolimerizasyonu ile elde edilen poli(anilin) (PANi) filminin koruyucu etkisinin belirlenmesiyle başlamıştır (DeBerry, 1985). Demir, yumuşak çelik ve paslanmaz çelik üzerinde, nötral ortamda pirolün elektropolimerizasyonuna dayanan çalışma ise sistematik araştırmanın başlangıcını oluşturmuştur. Organik ortamdaki ilk denemeler, polimer biriktirilmesi sırasında metal çözünmesinin fazla olması ve filmlerin metal yüzeyine yapışkanlığının düşük olması nedeniyle başarısızlıkla sonuçlanmıştır (Cheung, et al., 1988; Troch-Nagels, et al., 1992). Bu uygulamanın başarısız olmasına neden olarak, metalin termodinamik yükseltgenme potansiyelinin,

elektropolimerizasyon için gereken potansiyelden daha düşük olması gösterilmiştir. Ancak her iki sürecin bağıl hızlarının değiştirilmesiyle, (elektropolimerizasyonu engellemeden çözünme reaksiyonunun yavaşlatılmasıyla) bu zorluğun üstesinden gelinebilmiştir. Pirolün demir üzerinde elektropolimerizasyonunda, suya oranla daha bazik çözücülerin kullanılması ya da elektrot yüzeyinin kimyasal işleme tabi tutularak, aktifliğinin azaltılmasıyla başarılı sonuçlar alınabilmektedir (Ferreira, et al., 1990, 1996). Metal çözünmesini engellemenin en iyi yolu, metal katyonu ile reaksiyona girebilecek elektrolit seçimi ile çözünmeyen metal tuzu oluşturularak ince bir pasif tabaka elde etmektir. Farklı araştırma grupları bu amaçla, demir, çelik, çinko ve alüminyum için çeşitli elektrolit tuzlar önermişlerdir (Beck and Michaelis, 1992; Beck, et al., 1994; Petitjean, et al., 1999; Hülser and Beck, 1990; Beck and Hülser, 1990).

Aktif metaller üzerinde, korozyondan koruma amacıyla en çok kullanılan iletken polimer kaplama, poli(pirol)dür. Elektropolimerizasyonda, pirolün monomer olarak seçilmesi tesadüfi değildir. Pirol, hem nötral hem de zayıf asidik sulu ortamda çözünebilir bir monomerdur; yükseltgenme potansiyelinin diğer monomerlere oranla daha düşük olmasının yanı sıra çevreye de zararsızdır. Bu özellikleriyle pirol, anilin ve tiyofenden farklı olarak, aktif metaller üzerinde elektropolimerizasyon için daha uygundur. Anilinin elektropolimerizasyonu, aktif metaller için aşındırıcı olan asidik sulu ortam gerektirmektedir; tiyofen ise yükseltgenme potansiyeli yüksek olduğundan, sulu ortamda ancak yüzey aktif maddeler veya siklodekstrin gibi kompleksleştiriciler varlığında polimerleştirilebilmektedir (Bazzaoui, et al., 1996; Sakmeche, et al., 1997; Lagrost, et al., 1998). Bu konuda birkaç derleme yapılmıştır (Tallmann, et al., 2002; Spinks, et al., 2002; Biallozor and Kupniewska, 2005). Tallman ve grubu 2002'de, demirli (ferrous) ve demir içermeyen (non-ferrous) metallerin korozyondan korunmasında PPy, PANi, PTh'nin kullanımını hakkında 2001 yılına kadar yapılan çalışmalarını derleyen bir inceleme yayınlamışlardır. Bu incelemede, çelişkili görünen pek çok sonuç, deneysel koşulların çeşitliliğine dayandırılarak açıklanmış olup, koruma mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için daha fazla çalışma yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

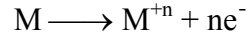
Metallerin korozyondan korunmasında iletken polimerlerin kullanımını örneklerle açıklayan kısa tarihsel özetin ardından, bu malzemelerin koruma teorisine yeni bir anlayış getiren son çalışmaların incelenmesi gereklidir.

Organik kaplamalar, metal ve koroziv ortam arasında öncelikle bariyer olarak davranırlar; ayrıca yapılarında katkılanmış halde bulunan inhibitörlerin, metal yüzeyine salınımı görevini üstlenirler. Organik kaplamalar, pratikte metale sıvı halde uygulanırlar. Sıvı içerisinde çözücü, reçine ve pigment bulunur. Çözücü, askıda ya da çözülmüş halde bulunan reçinenin ve inert pigment taneciklerinin taşınmasını sağlar. Reçine ise çözücü uçtuktan ve kaplama kurduktan sonra, kaplamanın metale ve inert pigmentlere sıkıca tutunmasında rol alır. Bunun dışında reçine, kaplamanın bariyer özelliğini sağlar. Dağılmış pigmentler, oksijen ve suyun geçirgenliğini azaltırlar; kaplamaya matlık ve renk verirler. Organik kaplamalar, astar ya da üst kaplama olarak kullanılmakta olup, poli(üretan)lar ve epoksiler, üst kaplama olarak en çok kullanılan organik kaplamalardır.

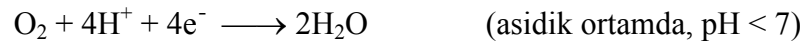
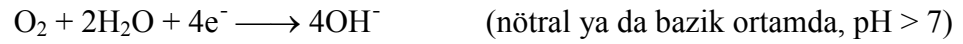
4.1 Organik Kaplamalar ve İletken Polimerler Kaplamaların Koruma Mekanizmaları

Metallerin korozyondan korunmasında organik kaplamaların ve boyaların kullanılması, alışlagelen bir yöntem olup, geniş ölçüde uygulamaları halen devam etmektedir. Demirli ve demir içermeyen malzemeler üzerinde, etkin kaplamalar elde etmek için farklı yöntemler önerilmektedir. Genellikle etkin bir kaplama, farklı kalınlıklarda üst üste birkaç tabakadan oluşur. Astar kaplama, yaklaşık olarak 1 μm kalınlığında olup metal üzerine yapışkanlık sağlar ve inhibitör özelliğine sahiptir; bunu pigmentler ve antikoroziv maddeler içeren daha kalın (20-30 μm) bir polimer tabakası izler. Çoğunlukla bu tabakalar, polimer zincirlerinde çapraz bağlanmayı sağlamak için işleme tabi tutulur ve son olarak pigment içerikli ince bir üst kaplama uygulanır. Boya kaplamanın korozyon performansını belirleyen ana faktörlerden biri, bariyer etkisi ve

inhibitörlerin varlığıdır. Korozyon, yüzeyin farklı bölgelerinde meydana gelen, eş zamanlı yürüyen, anodik ve katodik iki yarı hücre elektrot reaksiyonundan oluşur.



reaksiyonuna göre metal yükseltgenirken, oksijen aşağıdaki reaksiyonlara göre indirgenir.



Anodik ya da katodik reaksiyonlardan birinin ya da her ikisinin hızının azalması, kaplamanın performansının artmasına katkı sağlar. Potansiyelin, metal oksit oluşumuna karşılık gelen pasiflik bölgesine kaydırılması, kurban edilen metalle kaplama yapılması (örneğin çelik üzerinde çinko biriktirilmesi) ya da polimerin çinko tozuyla karıştırılması ile katodik koruma sağlanarak metalin çözünmesi azaltılabilir. Metalin kimyasal veya elektrokimyasal ön işleme tabi tutulmasıyla, yüzeyde oluşan ve metal yüzeyine sıkıca bağlı olan yalıtkan bileşik, metalin pasifleşmesini sağlar.

Korozyon hızını azaltmanın ikinci yolu, oksijen ve suyun metale difüzyonunu engellemektir. İyi koruma, kaplamanın yeterli bariyer etkisi ile oksijen ve suyun yavaş geçişi sonucu sağlanır. Bariyer etkisi, kaplamanın kalınlığı ile artar.

Genelde iyi koruma elde etmek için, her iki etki birlikte yer almalıdır. Ancak boya kaplama ne kadar iyi olursa olsun, su ve oksijen geçişini tamamen önlemez; sadece elektrokimyasal reaksiyonların faradayik sürecini yavaşlatır. Bu durumda, en iyi koruma sağlamanın yolu, kimyasal dönüşümü de sağlayan inhibitörlerin (çoğunlukla kromat tuzları), kaplama ile birlikte kullanılmasıdır (Thomas, 1991; Sangaj and Malshe, 2004).

Kromat esaslı teknikler, demir, çinko ve alüminyum gibi metallerin iyi pasifleşmesini sağlamakla birlikte, yeni çevresel düzenlemeler ile kullanımları yasaklanmıştır. Böylelikle, kromatlara alternatif aranması ihtiyacı doğduğundan, metallerin korozyondan korunmasında elektroaktif iletken polimerlerin kullanılması, yeni ve özgün bir seçenek olarak yer almaktadır. Bu konu hala tartışılmasına rağmen, elektroaktif polimerlerin korozyondan koruma özellikleri, yalıtkan organik kaplamalar için genelde kabul edilenden farklıdır. İletken polimerlerin koruma özelliklerini açıklamak üzere, dört farklı mekanizmadan yararlanılmaktadır:

i) Elektrokimyasal ara yüzeyin değişmesi (metal/çözelti elektrokimyasal ara yüzeyinin yerini polimer/çözelti ara yüzeyinin alması),

ii) Yükseltgenmiş haldeki polimerin metalin pasifleştirmesi,

iii) İnhibitör özelliği gösteren eşlenik iyonların kendiliğinden iyileştirme (self-healing) etkisi,

iv) Polimere katılan çapraz bağlayıcılara bağlı olan bariyer etkisi.

4.1.1 Elektrokimyasal ara yüzeyin değişmesi

Elektrokimyasal ara yüzeyin değişmesi, aktif bir metalin, korozyonu önlemek amacıyla daha soy bir metal (nikel veya krom gibi) ile kaplanması durumuna benzetilebilir. Bu kaplama, alttaki metali tamamen izole ederek korozif çevrenin sızmasını engeller. Bu durum, elektrokimyasal ara yüzeyin artık aktif metal/çözelti ara yüzeyi değil, soy metal/çözelti ara yüzeyi olduğu anlamına gelmektedir. Bu kaplama, soy metal tabakasında delik ya da çizik gibi herhangi bir kusur olmaması durumunda etkilidir; bu kusurların bulunması durumunda ise aktif ve soy metaller arasındaki galvanik eşleşmeden dolayı yerel korozyon olur.

Aktif bir metal, yükseltgenmiş formda bulunan iletken polimer film ile kaplandığında, yukarıdaki duruma benzemektedir. İlk elektrokimyasal ara yüzey, metal/çözeltiden, polimer/çözelti ara yüzeyine dönüşmektedir ve polimer yükseltgenmiş formda kaldığı sürece, metal/polimer ara yüzeyindeki elektriksel potansiyeldeki azalma küçük olduğundan, metalin yükseltgenmesini harekete geçiren itici güç kaybolur. Alttaki metal, artık korozif ortam ile temas halinde değildir. Bu etki, yumuşak çelik ve çinko üzerinde anilinin elektropolimerizasyonunda Lacroix ve çalışma grubu tarafından incelenmiştir (Lacroix, et al., 2000). Asidik ortamda (elektrokimyasal olarak PANi biriktirilmesi için alışlagelen ortamda) anilinin doğrudan elektropolimerizasyonu, anilinin polimerleşmesinden önce aşırı derecede metal çözünmesi nedeniyle, çinko ve çelik üzerinde başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Yüzeyin öncelikle ince bir poli(pirol) film ile kaplanması ile bu durum önlenmektedir. Bu poli(pirol) tabakası, ince bir soy metal tabakası olarak davranarak, asidik ortamda kontrol edilebilir kalınlıkta PANi filminin biriktirilmesine imkan vermektedir. Bu ön işlem sayesinde, metal çözünmesi ikinci basamakta çok az ya da hiç olmamaktadır. Poli(pirol) film, asidik ortamda elektroaktif kararlılığa sahip olup PANi biriktirilmesi artık, platin üzerinde elektropolimerizasyona benzemektedir. Poli(anilin)in elektrokimyasal biriktirilmesi sürecinde, elektrokimyasal ara yüzey poli(pirol)/çözelti ara yüzeyi olmakla birlikte, sistemin bütünü iki tabakalı yapıya sahiptir. Bu durumda elektroaktif ara yüzey, metal/çözelti ara yüzeyinden polimer/çözelti ara yüzeyine dönüştürülmektedir. Bu tip metal/PPy/PANi çift kaplamaları ile PANi ve PPy'nin kompozitlerinin sodyum klorür ortamındaki antikorozyon özellikleri, Iroh ve çalışma grubu tarafından alüminyum alaşımı (AA 2024-T3) ve düşük karbon çeliği üzerinde incelenmiştir. Ayrıca bu çift kaplamaların poroziteyi azalttığı, işlenebilirliği arttırdığı ve tek kaplamalara göre daha iyi koruma sağladığı sonucuna varılmıştır (Rajagopalan and Iroh, 2001, 2003; Iroh, et al., 2003). Yakın geçmişte Hasanov ve Bilgiç, PPy/PANi çift kaplamaları ile kaplanan çelik sübstratların, sülfürik asit sulu çözeltisinde tek kaplamalarından daha iyi korunduğunu ve çelik/PPy/PANi çift kaplamasının, çelik/PANi/PPy çift kaplamasından daha etkili olduğunu göstermiştir. Buradan hareketle, ilk tabakanın ikinci polimer tabakasına yapışkanlık sağladığı ve yüksek koruma elde edilmesinde önemli bir etken olduğu belirtilmiştir (Hasanov and Bilgiç, 2009).

Elektrokimyasal ara yüzeyin değişiminin diğer bir örneği, Michalik ve Rohwerder tarafından verilmiştir (Michalik and Rohwerder, 2005). İzotopik işaretleme tekniği ile $^{18}\text{O}_2$ izotopu kullanılarak, indirgenme sonucu oluşan $^{18}\text{OH}^-$ anyonunun varlığı, kütle spektroskopisi ile saptandıktan sonra, TOF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectroscopy) yöntemiyle de, işaretlenmiş oksijen izotopunun önemli miktarının polimer yüzeyinde olduğu saptanmıştır. Bununla, oksijen indirgenme sürecinin metal/polimer ara yüzeyinden, iletken polimer/çözelti ara yüzeyine kaydığı gösterilmiştir. Ancak bu deneylerde, kaplamanın kusurlu bölgelerinde korozyonun başlamasıyla, iletken polimerin hızlı bir şekilde indirgendiği ve polimer tamamen indirgendiğinde de, oksijen indirgenmesinin metal/polimer ara yüzeyinde gerçekleştiği gösterilmiştir.

Kusursuz bir kaplamada, elektrokimyasal ara yüzeyin değişimi kalıcı olur ve alttaki metali koruyan metal/polimer ara yüzeyinde potansiyel düşmesi minimum olduğundan, kararlı hale ulaşıldığı belirtilir. Ancak bu durum, düşünüldüğü kadar basit değildir.

* Polimer matris, poröz bir yapıya sahiptir; dolayısıyla oksijen ve su, porların içerisinden metal yüzeyine ulaşabilir ve porların sınırladığı bu alanlarda korozyon reaksiyonunun başlamasına neden olur. Bölgesel bir pasifleşme olmadıkça, porların anot olarak davranması nedeniyle, porların içerisindeki bu alanlarda metalin korozyonu, kaplanmamış metalin korozyonundan daha hızlı olabilmektedir.

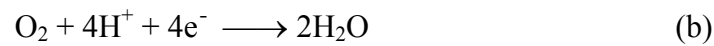
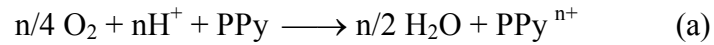
* Polimerin redoks potansiyeli, genellikle metalinkinden yüksektir ve bu yüzden yükseltgenmiş haldeki polimer (P^{n+}), iletken olmayan P haline indirgenmesi sırasında metali (M) yükseltgeme ve (M^{n+}) oluşturma eğilimindedir. İletken olmayan P formunda, elektrokimyasal ara yüzey dönüşümü yerine bariyer etkisi görülür.

Bundan başka, oksijen ve suyun indirgenme kinetiği, metalin potansiyeline bağlıdır. Metalin potansiyelini ise polimerin P^{n+}/P dönüşümü, dolayısıyla da polimerin zamanla doplanma düzeyi belirlemektedir. Polimer iletken halde kalabildiği sürece,

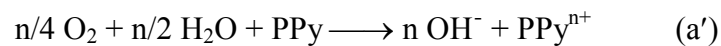
metal/polimer elektrodun potansiyeli, kaplanmamış metal elektrodun redoks potansiyelinden yüksek iken; polimer indirgendiğinde, metal/polimer elektrodun potansiyeli de düşmektedir. Bu durum, açık devre potansiyeli (open circuit potential, OCP) değerinin zamanla değişiminin, koruma etkinliğinin kalitatif olarak belirlenmesinde niçin iyi bir kriter olarak görüldüğüne açıklık getirmektedir. Potansiyelin uzun süre yüksek değerde olması, daha uzun süre koruduğunu belirtir. Bu yöntem, belirli koşullarda (pH, ortam, elektrolit, film kalınlığı) P^{n+} indirgenmesi için sadece ne kadar süre gerektiğini gösterir; ancak korozyon akımı hakkında ipucu vermez. Polimerin yükseltgenmiş/iletken halde bulunması durumunda, açık devre potansiyeli değeri yükselir; indirgenmiş/yalıtkan halde bulunması durumunda da bu değer azalır. Açık devre potansiyelleri, eş kalınlıkta ve testin başlangıcında eşdeğer doplanma seviyelerinde bulunan filmler için karşılaştırılmalıdır.

Polimer üzerinde oksijen indirgenmesi (O_2/H_2O yükseltgenme potansiyeli, polimerinkinden büyük olduğu sürece), yükseltgenmiş halde polimer elde etmeye yaradığı için önemlidir. Örneğin poli(tiyofen) havada nötral halde kararlı iken, poli(3,4-etilendioksitiyofen), poli(pirol) ve poli(anilin) filmleri havada yükseltgenmiş halde kararlıdır.

Oksijen, aşağıdaki iki reaksiyona göre indirgenebilmektedir:



veya



Reaksiyon a ve a' sırasıyla asidik ve nötral ortamda poli(piról)ün oksijenle kimyasal yükseltgenmesi ile ilgili olup oksijen veya suyun indirgenme potansiyeli polimerinkinden daha büyük olduğunda (PPy için her zaman böyledir) gerçekleşir. Oksijen indirgenmesi iletken haldeki polimerde, polimer yüzeyinde olup b reaksiyonu ile gösterilirken; indirgenmiş haldeki polimerde, metal/polimer ara yüzeyinde olur ve b' reaksiyonu ile gerçekleşir. Nötral ortamda b' ile gösterilen reaksiyon meydana gelir ve OH⁻ iyonları salınır.

Oksijen indirgenmesinin polimer yüzeyinde gerçekleşmesiyle OH⁻ iyonlarının çıkışı, bağların bozulmasına ve filmin tabakalara ayrılmasına neden olur (Stoye and Freitag, 1998; Thomas, 1991); ancak polimerin yapışkanlığına etkisi yoktur. Daha önce belirtildiği gibi iletken bir polimer, tamamen geçirmez yapılı değildir ve oksijen ile su porlardan geçerek metal/polimer ara yüzeyinde indirgenir ve OH⁻ iyonları çıkışına neden olur. Dolayısıyla, bölgesel olarak tabakalara ayrılma nedeniyle filmin koruma performansı azalır.

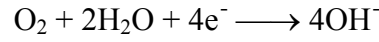
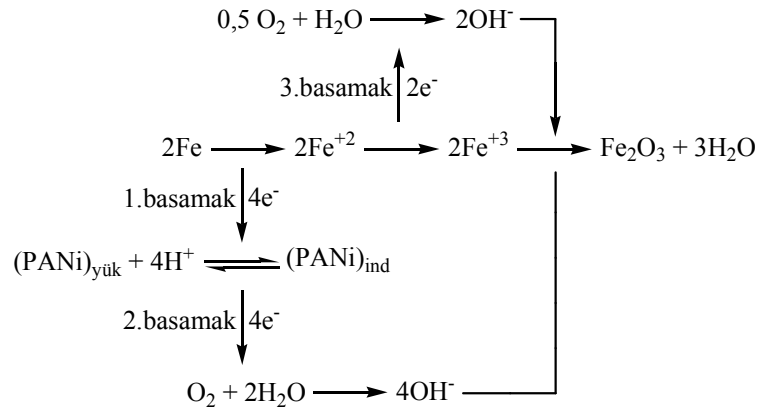
Sonuç olarak, elektrokimyasal ara yüzeyin değişmesi korozyonu kısa bir süre için yavaşlatır, ancak tamamen engellemez. Sözü edilen ideal, sabit ve kararlı hale nadiren ulaşılır.

4.1.2 Metal yüzeyinin pasifleşmesi

Metal yüzeyinin pasifleşmesi, yükseltgenmiş formdaki iletken polimerin, metalin potansiyelini, çözünme hızının yavaş olduğu pasif bölgede tutması varsayımına dayanır. Bu etkiyi anlamak için, aktif bir metalin tipik anodik polarizasyon eğrisinde gözlenen üç farklı bölgeyi (aktif, pasif ve transpasif potansiyel bölgelerini) hatırlamak gerekir. Daha önce Evans diyagramında (Şekil 3.5) gösterildiği gibi korozyon potansiyeli, metal ile temas halinde olan yükseltgeyiciye bağlı olarak (H⁺, O₂ ya da yükseltgenmiş formda bulunan iletken polimer) aktif ya da pasifliğe karşılık gelen daha düşük ya da daha yüksek potansiyellere kayabilmektedir.

Pasifleşme bölgesinin ($E_{pp}-E_i$) genişliği ve bu bölgeye ulaşmak için gereken akım yoğunluğu, metal, çözeltinin pH'ı, metal ile etkileşimde olan anyonların türü gibi parametrelere bağlıdır. Bu son nokta, literatürde rapor edilen bazı çelişkili sonuçların merkezi olduğu için kritiktir. Uç bir örnek olarak tiyosalisilat gibi bazı anyonlar, çinkoya mükemmel bir pasiflik sağlar. Böylece çinko kaplı sistemde bu anyonlar varlığında, çizik ya da kusur oluşması durumunda pasifleşme için çok düşük akım yoğunluğu yeterlidir. Üzerinde kusur oluşmuş çinko kaplı sistemin her zaman bu anyonlarla temas şansı olmadığından, böyle sistemlerde korozyon olasıdır. Aksine bazı elektrolitik ortamlar çok dar pasiflik aralığı sağlar ve metalin çözünmesine karşılık gelen aktif bölgede akım yoğunluğu yüksektir. Bu nedenle çinko kaplı sistemde kusur bulunması durumunda, pasif bölgeye ulaşmak için yüksek akım yoğunluğu gereklidir. Bu durumda, kaplama gereken elektrik yükünü sağlamaz ve kendiliğinden pasifleşme gerçekleşmez.

Metal yüzeyinde, yükseltgenmiş formda bulunan bir iletken polimer varsa, metal ve polimer arasında galvanik eşleşme olur. Korozyon akımı, polimerin indirgenmesi ve metalin yükseltgenmesine karşılık gelen karma potansiyele sahip olup, kinetik esastır. Düşük korozyon akım yoğunluğu elde etmek için istenen durum, polimerin indirgenmesinin, metalin pasiflik bölgesine karşılık gelmesidir. Bu durum, DeBerry'nin öncülüğünü yaptığı çalışmalarda (DeBerry, 1985) ve şimdilerde PANi kaplı demirli malzemelerin, asitli ortamdaki davranışlarında kabul görmektedir. Lu ve grubu, XPS ve Auger analiz sonuçlarına dayanarak, yükseltgenmiş halde bulunan PANi kaplı çelik üzerinde, pasifleştirici demir oksitlerin ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve Fe_3O_4) varlığını göstermişlerdir (Lu, et al., 1995). Bu gözlemler, başka araştırmacılar tarafından da kanıtlanmış ve PANi kaplamalarda demir oksit oluşumuna ait genel şema önerilmiştir (Bernard, et al., 1999, 2001; Cook, et al., 2004a; Wessling, 1997). Bu şemaya göre Fe ve $(\text{PANi})_{\text{yük}}$ (yükseltgenmiş haldeki PANi) arasında, $(\text{PANi})_{\text{ind}}$ (nötral haldeki PANi) ve Fe^{+2} oluşturmak üzere redoks reaksiyonu gerçekleşmektedir. Nötral haldeki PANi, oksijen ve su varlığında $(\text{PANi})_{\text{yük}}$ haline yeniden yükseltgenirken, Fe^{+2} de Fe^{+3} 'e yükseltgenmektedir.



reaksiyonuna göre oksijenin indirgenmesiyle oluşan OH^- iyonunun, Fe^{+3} iyonu ile etkileşmesi, Fe_2O_3 oluşumuna yol açar. Demir (III) oksit oluşumunu açıklayan bu şema, çok kararlı pasif oksit oluşumunu ve korozyona karşı uzun süre koruma etkisini açıklamaktadır.

Poli(piröl)ün metalleri korozyondan koruması, geniş ölçüde araştırılmıştır. Poli(anilin)den farklı olarak, poli(piröl)ün metaller üzerinde biriktirilmesi genelde pirölün sulu ortamda elektropolimerizasyonu ile yapılır. PPy de oksijen varlığında kolayca yükseltgendiğinden (Wu, et al., 2007) bu özelliği ile PANi'ye benzer; dolayısıyla demir ve çelik üzerine kaplandığında, pasifleştirici mekanizmanın oluşması beklenir. Son zamanlarda Michalik ve Rohwerder, kaplamada küçük bir kusur bulunduğu, PPy kaplamanın alttaki metali korozyondan koruduğunu ve klorürlü çözeltilerde birkaç saat için metali pasif halde tutabildiğini göstermişlerdir (Michalik and Rohwerder, 2005). PPy ile korumada diğer bir parametre, metalin korunmasında kritik olduğu bulunan kusurun boyutudur. Büyük bir kusur olması durumunda, PPy'nin doplanmış halden doplanmamış hale geçişinin yarattığı akım yoğunluğu, demiri pasifleştirmek için yeterince yüksek olmadığından, pasifleştirici etki kaybolur. Bunun ötesinde, PPy doplanmış halde iken O_2 indirgenmesi PPy/çözelti ara yüzeyinde iken; doplanmamış hale geçtikten sonra indirgenme reaksiyonu, polimer/metal ara yüzeyine kayar. Bunun sonucunda OH^- iyonları, polimer/metal ara yüzeyinde oluşur ve

tabakalara ayrılmaya ve filmin bozulmasına neden olur. PPy kaplamalarda oksijenin indirgenme reaksiyonunun, polimer/metal ara yüzeyinde olmasından dolayı filmin bozulması, sıradan kaplamaların aynı nedenle bozulmasından daha hızlıdır ve PPy filmin indirgenmiş halde porozitesinin daha büyük olmasının sonucudur.

Çeşitli elektrolitler, özellikle de pasifleştirici olarak bilinen anyonlar kullanılarak yapılan benzer deneyler literatürde yerini almıştır. Bu deneyler, pasifleştirici etkinin rasyonelleştirilmesi bakımından önemlidir.

4.1.3 Doplayıcı anyonların korozyon inhibitörü davranışıyla kendiliğinden iyileştirme etkisi

Daha önce belirtildiği gibi, iletken polimerle kaplı metal yüzeyinde çizik ya da kusur olduğunda, polimer ve metal arasında galvanik eşleşme olur. Bu galvanik eşleşme, bir taraftan polimerin indirgenmesi ile doplayıcı anyonların serbest kalmasını, diğer taraftan metalin yükseltgenmesini içerir. Ayrıca polimer yüzeyinde oksijenin indirgenmesi, polimerin yükseltgenmesine neden olur; kaplamadaki çizik üzerinde oksijen indirgenmesi ise OH^- iyonlarının oluşumuna neden olur. Metale bağlı olarak, iki etkinin oluşacağı tahmin edilebilir. Metalin potansiyeli, çiziklerin içinde metal oksit oluşumuna neden olur (metal demir ya da bakır ise pasifleşme görülür); metal veya doplayıcı anyonlar anodik ya da katodik inhibitörler olarak davranır (Cook, et al., 2004b). Kaplamada küçük bir kusur ortaya çıktığında, inhibitör salınır ve metal ile bölgesel olarak reaksiyona girmesiyle kendiliğinden iyileşme sağlanır. Anyonik inhibitörlerle doplanan iletken polimerlerde, bu etki sıkça görülmektedir. Doplayıcı anyonlar polimer yapısından ayrılmazlar; sadece korozyon başladığında serbest kalırlar; bunun yanı sıra bu kaplamaların korozyona karşı artan koruma etkisi göstermeleri, (Barisci, et al., 1998; Kinlen, et al., 1999; De Souza, et al., 2001) Kendig ve grubu tarafından “*smart coatings*” olarak adlandırılmalarına yol açmıştır (Kendig, et al., 2003).

Antikorozyon özellikleriyle bilinen fosfonik asit ve türevleri (özellikle amino-tris-metilenfosfonik asit), PANi'nin doplanmasında anyon olarak kullanılmış ve PANi ile kullanılan tipik doplayıcı anyonlardan (paratoluen sülfonik asit ve türevlerinden) daha etkili oldukları gösterilmiştir (Kinlen, et al., 2002).

Kendiliğinden iyileşme etkisi, anyonun hareketliliğine ve anyonun polimerden salınma eğilimine bağlıdır. İletken polimerin doplanma-doplanmama genel sürecinde anyonun salınma eğilimi, Miller ve grubu tarafından incelenmiş (Chang and Miller, 1988), anyonun serbest kalmasında ya da polimere katılmasında boyut, hareketlilik, değerlik elektronlarının etkisi ise Weidlich ve grubu tarafından araştırılmıştır (Weidlich, et al., 2005).

Demir üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilen ve MoO_4^{2-} ile doplanan PPy filmlerinin (1-1,2 μm kalınlıkta) koruma etkisi, Rammelt ve grubu tarafından incelenmiştir. PPy indirgenmesi sırasında MoO_4^{2-} iyonlarının salındığı ve oksijen içeren 0,1 M NaCl ortamında, bu anyonun pasifleştirici etkisi olduğu gözlenmiştir (Rammelt, et al., 2005).

PPy, *p*-toluen sülfonat (tosilat) anyonları ile doplandığında filmin bozulması, kaplamadaki kusurlara iki farklı klorür tuzu çözeltisinin (potasyum klorür ve tetrabutil amonyum klorür) enjekte edilmesiyle test edilmiş olup, böylece polimerin indirgenmesi ile tabakalara ayrılma hızının değişimi, doplayıcı anyonların salınımı veya katyonun polimere katılımı etkisi ile incelenmiştir. Tabakalara ayrılma, elektrolitte bulunan katyonun doğasına bağlı olarak belirgin biçimde farklılık göstermektedir. Bu nedenle sadece polimerin indirgenmesinin meydana geldiği azot atmosferinde, kusur içerisinde bulunan tetrabutil amonyum ile tabakalara ayrılma hızı çok yavaştır; fakat tetrabutil amonyum, potasyum gibi daha küçük bir katyon ile yer değiştirdiğinde, tabakalara ayrılma hızı artmaktadır. Bu bulgulara göre, tosilat anyonu yavaş salındığından polimerin indirgenmesi de yavaş olur ve polimerin indirgenmesi, klorürlü çözeltide tetrabutil amonyum gibi büyük bir katyon bulunmasıyla hızlandırılmaz. Aksine tetrabutil amonyum, polimer içerisindeki hareketliliği daha fazla olan potasyum ile yer

değiştirdiğinde, polimerin indirgenmesi hızla artar ve tabakalara ayrılmaya neden olur. Bu durum, indirgenme süreci ilerledikçe korozyon sürecinden bağımsız olarak, PPy'nin yapışkanlığının azaldığını kanıtlamaktadır.

Kendiliğinden iyileşme mekanizması, polimerin indirgenmesine eşlik eden anyonların salınımıyla pasifleşmenin artırılması olarak düşünülebilir; kusur etrafındaki elektrolitik ortamın kontrol edilmesi, bir ölçüde pasifleşmeyi kolaylaştırır.

4.1.4 Polimerin bariyer etkisi

Bir boya kaplamanın bariyer etkisi oluşturması, korozyondan iyi koruması için gereken temel özelliklerden biridir. Güçlü bir bariyer etkisi, oksijen ve suyun kaplamadan içeri difüzyonunu azaltır; dolayısıyla da ara yüzeydeki korozyonu yavaşlatır (Thomas, 1991; Sangaj and Malshe, 2004). Bununla birlikte klorür gibi aşındırıcı anyonların kaplamaya difüzyonu, korozyon nedeni olup bariyer etkisinde dikkate alınmalıdır. Polimerin iletken olup olmamasına bağlı olmaksızın, oksijen ve suyun difüzyon hızı polimerin porozitesine bağlıdır. Ancak klorür iyonlarının difüzyonu, polimerdeki iyon değişimi sırasında olur ve doplanmış haldeki iletken polimer için kritiktir. Dolayısıyla, doplayıcı anyonun doğasına bağlı olarak korozyona yol açtığından önemlidir (Hien, et al., 2005).

4.1.4.1 Poroziteye bağlı bariyer etkisi

Daha az poröz yapılı polimerin bariyer etkisinin daha iyi olduğu, dolayısıyla metali korozyondan daha iyi koruduğu bilinmektedir (Thomas, 1991; Sangaj and Malshe, 2004). Sulu ortamda elektropolimerizasyon ile metal üzerine doğrudan biriktirilen iletken polimerler, poröz yapıdırlar (Hallik, et al., 2007). Üstelik sulu ortamda sentezlenen polimerler, fazla miktarda su içerdiklerinden kusurlu yapıya sahiptirler. Polimer filmler genellikle havada kurutulurlar; fakat bunun sonucunda içerdikleri fazla suyu kaybetmezler. Suyun tamamını uzaklaştırmak amacıyla

malzemeyi ısısal işleme tabi tutmak, polimeri daha sıkı yapılı hale getirerek bariyer etkisini artırır.

Bu konuda göz ardı edilen diğer bir etki ise elektropolimerizasyon tekniği olup, kullanılan tekniğe bağlı olarak, aynı monomerler ile farklı sonuçlar elde edildiği kaydedilmiştir. Salisilat tuzları varlığında çinko üzerinde PPy sentezi ve okzalik asit ortamında çelik üzerinde PPy sentezi örnekleriyle bu durum açıklanmıştır (Petitjean, et al., 1999; Su and Iroh, 1997; 1998).

4.1.4.2 Isıl işlem ile porozitenin azalması

Pirol içeren sodyum diizopropil salisilat ve salisilat sulu çözeltilerinde, çinko üzerinde biriktirilen poli(pirol) filmlerinde ısısal işlem ile porozitenin azaldığı görülmüştür. PPy filmleri %3,5 NaCl çözeltisine daldırıldığında, açık devre potansiyelinin çok hızlı azaldığı (10 dakikada 0 V'dan -1 V'a düştüğü) saptanmıştır. PPy film, sodyum klorür çözeltisine daldırılmadan önce azot atmosferi altında 180°C'de bir saat ısısal işleme tabi tutulduğunda, açık devre potansiyelindeki azalmanın yarım saat sonra başlaması, iyileşme olarak değerlendirilmiş olmasına rağmen filmin bariyer etkisinin zayıf olduğu gözlenmiştir. Isısal işlem, azot atmosferi yerine açık havada uygulandığında, filmin iyileşmesinin daha fazla olduğu saptanmıştır (Hermelin, et al., 2008). Açık devre potansiyelinin değeri başlangıçta +0,2 V iken, çinkonun salisilat ortamındaki potansiyeli olan -1 V'a düşmeden önce, 40 saatten fazla süre ile 0 V'da sabit kalmıştır.

Sonuç olarak, sulu ortamda elektrokimyasal olarak biriktirilen filmlerin su içerikleri, dolayısıyla poroziteleri çok yüksektir. Bu filmlerin bariyer etkisinin artırılması için suyun uzaklaştırılması gereklidir.

4.1.4.3 İyonların çapraz değişimi

Hien ve grubu, tetraokzalat varlığında demir üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilen poli(pirol)ün metale anodik koruma sağladığını (pasifleştirici etki) ve bu etkinin, aşındırıcı anyonların (Cl⁻) yükseltgenmiş metale difüzyonunun önlenmesi kadar etkili olduğunu göstermiştir (Hien, et al., 2005). Polimer sadece tetraokzalat ile doplandığında pasifleşme etkisi zayıf kalır; polistiren sodyum sülfonat (PSS) veya sodyum dodesilsülfonat (SDS) gibi daha büyük anyonlar, doplayıcı olarak polimere katıldığında bu etki önemli ölçüde artar. Ancak bu anyonların varlığında, doğrudan elektropolimerizasyon ile oluşan poli(pirol)ün yapışkanlığı düşük olduğundan, elektropolimerizasyon iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Öncelikle filmin demire yapışkanlığının artırılmasının yanı sıra, demire pasiflik ve kendiliğinden iyileşme sağlamak üzere pirolün elektropolimerizasyonu, sodyum tetraokzalat varlığında yapılmıştır. Daha sonra bu modifiye elektrot üzerinde ikinci PPy tabakası, PSS ve SDS içeren pirol sulu çözeltisinde elektrokimyasal olarak elde edilmiştir. Çift kaplamanın demire yapışkanlığının (korozyondan iyi korumanın öncelikli şartını oluşturur) daha fazla olduğu görülmüştür. Bu şekilde kaplanarak %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan demir elektrotların, açık devre potansiyelinin zamanla değişimini eğrilerinin karşılaştırılması, SDS ile doplanan PPy'nin korumasının belirgin derecede arttığını ortaya koymuştur. PSS ve tetraokzalat ile doplanan PPy filmler için, potansiyelin pasif demirden aktif demir haline kayma süresi sırasıyla 50 ve 40 saat iken, SDS ile doplanan poli(pirol)de potansiyel kayması için geçen sürenin 500 saat olduğu belirlenmiştir.

İletken polimer kaplamalarda, organik kaplamalarda karşılaşılan genel etkilerden (hidratasyon, çapraz bağlama ile yapının sıkılaştırılması, hidrofobik özellik) bağımsız olarak, doplayıcı anyonların varlığından kaynaklanan spesifik etkiler göz önüne alınmalıdır. Bu durum, doplayıcı anyon ile çevrede bulunan iyonların (özellikle aşındırıcı klorür anyonlarının) değişimi ile ilgilidir ve çevredeki iyonların kaplamaya difüzyonu, iletken polimere büyük doplayıcı anyonlar eklenmesiyle yavaşlatılabilir. İnce bir pasifleştirici tabaka, genelde elektrokimyasal biriktirme süreciyle elde edilir ve bariyer etkisinin artmasına katkıda bulunur; bu nedenle de koruma özelliğini artırır.

4.2 Aktif Metaller Üzerinde İletken Polimer Kaplama Teknikleri, Mikro Kalınlıktaki İletken Polimer Filmlerin Korozyon Performansları

Son zamanlarda, aktif metallerin korozyondan korunmasında halen kullanılmakta olan anorganik inhibitörlerin yerini alabilecek pek çok yeni araştırma yapılmıştır. 80'li yıllarda, gelecek vaat eden ve koruyucu niteliği de alışlagelen yöntemler ile (özellikle kullanımı yasaklanmış olan hayli koruyucu Cr (VI) pigmentli kaplamalarla) yarışabilecek düzeyde olan, iletken polimer kaplamalar önerilmiştir. Bu bağlamda iletken polimerler kaplamalar, metal üzerine doğrudan film olarak (elektrokimyasal ya da kimyasal süreç ile) biriktirilen astar üzerine, üst kaplama olarak uygulanmıştır. Ayrıca yalıtkan polimerlerle harman (blend) halinde veya sıradan kaplamaların koruma özelliklerini değiştirmek amacıyla, katkı maddesi olarak da kullanılmışlardır. Bundan başka PANi'nin kullanıldığı ilk çalışmaların aksine, son zamanlarda PPy ve PTh ile türevleri ile yapılan çalışmalarda artış gözlenmiştir.

4.2.1 Elektropolimerizasyon ile biriktirilen iletken primer kaplamalar

Bu teknik, kimyasal biriktirmeye kıyasla pek çok avantaj sunmaktadır. Şüphesiz sulu ortamda, bir monomerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle kalınlığı kontrol edilebilen bir polimer film elde edilebilmesi çok önemlidir. Bu işlem kolaylıkla otomatikleştirilerek, farklı endüstriyel kaplama uygulamalarında kullanılabilir. Bu tekniğin diğer avantajı, metal ve polimer arasında çok iyi elektriksel temas sağlaması olup, bu özellik kaplamanın pasifleşme ve kendiliğinden iyileşme etkisi gösterebilmesinin ilk koşulu olan, iletken polimerin redoks davranışının iyi olmasıyla ilişkilidir. Bununla birlikte, aktif bir metal üzerinde iletken polimerin elektrokimyasal olarak biriktirilmesi kolay değildir ve metal çözünmesi olmadan monomerin yükseltgenmesinin olabilmesi için metalin önceden pasifleştirilmesi gereklidir. Her farklı durum için bu engeli aşabilecek metal-monomer sisteminin belirlenmesi kolay olmayıp, iletken polimer sentezinde önemlidir.

Sonuç olarak elektropolimerizasyon, iki basamaklı süreç ile (elektrodun ön işlem görmesi, daha sonra elektropolimerizasyon) veya monomerin uygun elektrolit varlığında tek basamakta elektropolimerizasyonu ile gerçekleştirilir.

Elektroaktif iletken polimerlerin metale yapışkanlığı, özellikle doplayıcı iyonlar polimerden ayrıldığında önemli olup, iyi koruma için kritik bir faktördür; ancak ayrıntılarıyla incelenmemiştir. Genellikle metal iyonları ile doplayıcı anyon arasında çökme reaksiyonu ile oluşan ve metale sıkıca bağlı olan ince, pasif, ara tabaka, polimerin yapışkanlığını artırır. Bu durum, monomer ve metale bağlı olarak uygun elektrolitin seçilmesini gerektirir. Aşağıda, en yaygın iletken polimerler (PPy, PANi, PTh ve türevleri), demir içeren ve içermeyen metaller üzerinde ele alınmıştır.

4.2.1.1 Demir esaslı metaller

a) PPy kaplamalar

İletken polimerlerin elektrokimyasal olarak biriktirilmesi, en çok demir üzerinde gerçekleştirilmiştir. Demir üzerinde sulu ortamda PPy'nin ilk elektrokimyasal sentezi, nitrat tuzları varlığında, Schirmeisen ve Beck tarafından gerçekleştirilmiştir (Schirmeisen and Beck, 1989). Daha sonra bu proses, yapışkanlığı arttırmak adına demir yüzeyinin seyreltik nitrik asitle ön işleme tabi tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir (Ferreira, et al., 1996, 1999; Fraoua, et al., 1999).

Okzalot tuzları kullanıldığında, elektropolimerizasyon sürecinde metal bir miktar çözünmesine rağmen yapışkan ve homojen PPy filmlerini, Beck ve Michaelis elde etmişlerdir (Beck and Michaelis, 1992; Beck, et al., 1994). Daha sonra Su ve Iroh, elektrokimyasal sentez parametreleri değişiminin, çelik yüzeyinde biriktirilen PPy filmlerinin özelliklerine etkisini incelemiştir (Su and Iroh, 1998).

PPy sentezi için farklı elektrolitler araştırılmıştır. Son zamanlarda Bazzaoui ve çalışma grubu, sakkarin sodyum hidratı önermiş olup, aynı zamanda destek elektrolit olarak sakkarin ilave edilmiş okzalik asit ortamını da incelemiştir (Bazzaoui, et al., 2006a; Attarzadeh, et al., 2008).

b) PANi kaplamalar

Demirin korozyondan korunmasında PANi'nin ticari bir ürün olarak kullanılmasını ilk kez öneren Wessling'in (Wessling and Posdorfer, 1999) öncü çalışmasından bu yana, demir üzerine PANi'nin elektrokimyasal yöntemle biriktirilmesi de incelenmektedir. DeBerry'nin çalışmasından sonra, farklı elektrolitler sistematik olarak denenmiştir. Sazou ve Georgolios, okzalik asidin en uygun elektrolit olduğunu ancak yüzey ön işlem görmediğinde filmlerin gözenekli olup, aşındırıcı klorür çözeltilisinde uzun süre dayanmadığını, dolayısıyla da korozyon performanslarının düşük olduğunu ortaya koymuştur (Sazou and Georgolios, 1997). Korozyon performansını arttırmak amacıyla PPy gibi aside dayanıklı ince bir iletken polimer film, birincil tabaka olarak biriktirildikten sonra, PANi biriktirilmesi önerilmiştir (Tan and Blackwood, 2003).

4.2.1.2 Demir dışındaki metaller

Uygulamada alüminyum, çinko ve bakır en yaygın kullanılan metallerdir. Alüminyum ve alaşımları (AA-2024 T3, AA-7075) uçak endüstrisinde geniş ölçüde kullanılırlar ve demirin aksine, ince bir oksit tabakası ile doğal olarak korunurlar. Saf alüminyum ile alaşımları arasında gözlenen elektrokimyasal farklılıklar, alüminyum alaşımlarının bakır ve çinko gibi diğer metalleri içermesiyle açıklanabilmektedir. Çinko, başlıca otomobil ve inşaat sektöründe kullanılır; Ni ve Cu gibi metallerle de alaşımları hazırlanır. Bakır, modern endüstrinin önemli bileşenlerinden biridir ve sadece elektrik tesisatlarında değil, su tesisatları ve ısıtma sistemlerinde de kullanılmaktadır. Doğal atmosferde bakır, göreceli olarak kararlı olmasına rağmen sözü edilen bu üç metal de

(Al, Zn, Cu) korozyona uğrar ve demir esaslı metallerde olduğu gibi uygun kaplamalar ile korunmaları gerekir. Kromatlama işlemlerinin yerini, doğa dostu işlemlerin alması gerekmektedir ve bu nedenle de iletken polimerlerin, demir dışındaki metaller için de kullanılmaları önerilmektedir.

a) Alüminyum ve alaşımları

Alüminyum üzerinde doğrudan elektropolimerizasyon için en yaygın kullanılan heterosiklik monomer, piroldür. Poli(pirrol)ün elektrokimyasal olarak biriktirilmesine ait ilk önemli sonuç, Beck tarafından okzalik asit ortamında elde edilmiştir (Beck and Hülser, 1990; Hülser and Beck, 1990). Naoi ve grubu, dodesilbenzen sülfonat (SDBS), bütül naftalin sülfonat (BNS) ve dodesil sülfat (SDS) gibi çeşitli sodyum sülfonat yüzey aktif maddelerin varlığında, poröz Al_2O_3 ile poli(pirrol)ün yüksek akım yoğunluğu ile birikmesinin olası olduğunu göstermişlerdir (Naoi, et al., 2000). Bazzaoui ve grubu ise, alüminyum üzerinde yapışkan PPy biriktirilmesinde sakkarin sodyum hidratın başarıyla kullanımından söz etmektedir (Bazzaoui, et al., 2006b). AA-2024 alaşımı üzerinde PANi türevlerinin biriktirilmesi, okzalik asit ortamında *N*-etil anilinin elektropolimerizasyonu ile Shah ve Iroh tarafından gerçekleştirilmiştir (Shah and Iroh, 2002).

b) Çinko

Çinko kaplı çelik levhalar, otomobil endüstrisinde kullanılmaktadırlar ve diğer metaller gibi boyama sürecinde, kromatlaştırma işlemi uygulanmaktadır. Bu nedenle, çinko üzerinde iletken polimerlerin, elektrokimyasal olarak biriktirilmesinin araştırılması gereklidir. Ancak çinkonun bazı özelliklerinden dolayı, elektrokimyada kullanımını kolay değildir:

i) Elektronegatifliği demirden yüksek olup, çok düşük potansiyelerde yükseltgenir,

ii) Alüminyum gibi ince bir yalıtkan tabaka tarafından korunmuş değildir,

iii) Pasiflik aralığı demir kadar geniş olmayıp, sınırlıdır ve yüksek pH'da (bazik ortamda) pasifleşir. Bu durum, iletken polimer biriktirilmesi için uygun değildir. Dolayısıyla iletken polimerlerin pasifleştirme etkisi beklenmediğinden, korozyondan koruma kendiliğinden iyileşme ve bariyer etkisi ile sağlanmaktadır.

Çinko üzerinde de en kolay biriktirilebilen polimer poli(pirol)dür. Metal olarak çinko kullanıldığında en büyük zorluk, polimerin hızlı birikmesini sağlayan ve metal çözünmesini önleyen uygun destek elektrolitin bulunmasıdır. Sodyum salisilat, bu şartları en iyi ölçüde yerine getirerek, endüstriyel boyutta kaplama süreci ile yarışabilecek tarzda ultra hızlı biriktirme sağlamaktadır (Petitjean, et al., 1999, 2005). Son zamanlarda Martins ve grubu, çinko üzerinde sabit akımda PPy biriktirilmesinde destek elektrolit olarak sodyum tartarat kullanmışlardır (Martins, et al., 2004).

c) Bakır

Bakır üzerinde iletken polimer biriktirilmesi konusu, değişik gruplarca araştırılmış ve ağırlıklı olarak pirol ve *o*-süstitüe anilinlerin, değişik destek elektrolitlerde biriktirilmesi konusunda araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmaların geniş özeti, Bölüm 4.3'de verilmektedir.

4.3 Bakırın İletken Polimer Kaplamalarla Korozyondan Korunması Çalışmaları İle İlgili Literatür Özeti

Pirolün bakır elektrot yüzeyinde, nötrale yakın sodyum okzalat çözeltisinde elektropolimerleştirilmesiyle, homojen ve yapışkan poli(pirol) film elde edilmiştir. Okzalat çözeltisinde, ilk olarak bakır elektrodun yükseltgenmesi ile oluşan bakır okzalat pasif tabakası, poli(pirol) filmlerinin büyümesini kolaylaştırmıştır. Bu tabaka, bakır

elektrodun çözünmesinin önlenmesinde yeterince koruyucu olup, pirolün ara yüzeyde elektropolimerizasyonuna olanak verir ve yapışkan bir poli(pirol) filmi elde edilir. Bu filmlerin, sekizinci gün sonunda bile iletken ve kararlı oldukları; ayrıca asitlendirilmiş ve nötral 0,1 M NaCl çözeltisinde, yüksek anodik potansiyellere polarize edilmelerine rağmen korozyona karşı belirgin biçimde koruma sağladıkları bulunmuştur (Fenelon and Breslin, 2002).

Bakır-nikel (70Cu30Ni) elektrotta, Cu^{+2} kationları içeren nötrale yakın sodyum okzalat çözeltisinde, pirolün elektropolimerizasyonu ile homojen ve yapışkan poli(pirol) filmleri elde edilmiştir. Cu^{+2} iyonlarının varlığı, elektropolimerizasyon reaksiyonunun hızını ve polimerin yapışkanlığını arttırmıştır. Bakır kationlarının yokluğunda ise elektrodun yükseltgenmesi ile nikel içeriği zengin bir tabaka meydana geldiğinden ve bu tabaka, elektropolimerizasyonun yapıldığı şartlarda, elektron transfer reaksiyonunu ve pirolün elektropolimerizasyonunu kolaylaştırmak açısından yeterince iletken olmadığından, CuNi elektrot yüzeyinde yapışkan bir poli(pirol) film elde edilememiştir. PPy filmleri, asitlendirilmiş ve nötral 0,1 M NaCl çözeltilerinde yüksek anodik potansiyellere polarize edilmelerine rağmen, kararlılığını korumuş ve korozyondan belirgin derecede koruma özelliği sergilemişlerdir (Fenelon and Breslin, 2003).

Bakır üzerinde poli(pirol) kaplamalar, sodyum salisilat sulu çözeltisinde elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. Homojen filmler, önemli ölçüde metal çözünmesi olmaksızın, galvanostatik ve potansiyostatik olarak elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin redoks davranışları, aynı şartlarda soy metaller üzerinde biriktirilen PPy filmleri ile benzer özelliktedir. PPy yükseltgenmiş halde, bakır yüzeyine son derece yapışkandır; ancak -0,5 V'dan (doygun kalomel elektroda göre) daha düşük potansiyel uygulandığında, yapışkanlığı kaybolmaktadır. Bakırın sodyum salisilat çözeltisinde yükseltgenmesi, metal çözünmesini önleyen ancak elektron transferini engellemeyen bir tabakanın oluşumuna yol açarak, ardından pirolün yükseltgenmesiyle PPy film oluşumuna olanak sağlar. Elektropolimerizasyon sırasında salisilat anyonları, doplayıcı anyon olarak polimer yapısına katılmaktadır; ancak bu anyonların büyük olması, polimerin redoks davranışı sırasında elektroaktivitesinin azalmasına yol açmaktadır.

Katodik potansiyel uygulandığında kaplamanın yapışkanlığını kaybolmasının, bakır oksit ve/veya bakır salisilat kompleks tabakasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Casalheira, et al., 2003).

Poli(piröl)ün bakır ve pirinç elektrotlarda, 0,2 M sodyum tartarat ($C_4H_4Na_2O_6$) sulu çözeltisinde elektrokimyasal sentezi, pirölün anodik yükseltgenmesiyle yapılmıştır. Tartarat iyonları yüzeyde pasif tabaka oluşumuna yol açarak, çalışma elektrodunun çözünmesini yavaşlatır ve pirölün elektropolimerizasyonu gerçekleştirir. Elektropolimerizasyondan önce çalışma elektroduna, pasifleştirme ya da herhangi bir kimyasal ön işlem uygulanmamıştır. Bakır ve pirinç elektrotlar üzerinde, farklı elektrokimyasal teknikler kullanılarak (potansiyodinamik, potansiyostatik ve galvanostatik) fazlasıyla yapışkan ve homojen poli(piröl) filmler biriktirilmiştir. Elektropolimerizasyon sırasında pirinç üzerindeki akım yoğunluğunun, bakırdan daha büyük olduğu gözlenmiştir. PPy filmleri ile elektrokimyasal olarak kaplanan bakır ve pirinç elektrotların korozyon davranışları, 0,1 M HCl çözeltisinde, DC polarizasyon ve ağırlık azalması yöntemleriyle değerlendirilmiştir. Sentezlenen poli(piröl) filmleri SEM, XPS, FTIR ve Raman analizi gibi farklı mikroskopik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. SEM, FTIR ve Raman spektroskopisi, elde edilen PPy filmlerinin, Pt üzerinde biriktirilen PPy filmleri ile aynı yapıya ve morfolojik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Galvanostatik olarak biriktirilen PPy filmlerinin, yaygın olan nikel veya krom dekoratif üst kaplamalara alternatif olabileceği gösterilmiştir (Bazzaoui, et al., 2004).

Poli(piröl) film sentezi bakır ve pirinç elektrotlar üzerinde, monomer içeren 0,3 M oksalik asit çözeltisinde, dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PPy kaplı elektrotların korozyon performansları 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman eğrileri kullanılarak incelenmiştir. PPy kaplamanın, uzun daldırma sürelerinde bakır ve pirincin korozyonuna karşı önemli koruma sağladığı gösterilmiştir; ancak PPy kaplama bakır üzerinde, pirince göre daha iyi sonuç vermiştir. Bu sonuç, polimer film ve yükseltgenmiş bakır yüzeyi arasındaki

yapışkanlığın daha iyi olmasına dayandırılmıştır. Koruyucu etki, kaplamanın korozif türlerin girişine karşı bariyer özelliğinden kaynaklanmaktadır. Sentez sırasında belirli miktarda Cu^{+2} katyonu ortama katılmıştır ve bu iyonların varlığı, polimer örgüsüne katılmaları nedeniyle sentezlenen PPy filmi modifiye eden etkiye sahiptir (Tüken, et al., 2004d).

Elektrokimyasal olarak parlatılmış bakır elektrot yüzeyinde, dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{H}$) sulu çözeltisinde pirolün elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle, düzgün ve esnek poli(pirol) filmleri elde edilmiştir. Modifiye edilen bakır elektrot yüzeyinin karakterizasyonunda, dönüşümlü voltametri ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. Elektrokimyasal olarak parlatılan bakır yüzeyinin, Cu_2O ile kısmen pasifleşmiş olduğu bulunmuştur. Bu tabaka, pirolün elektropolimerizasyonunu engellemeden bakır çözünmesini etkili bir biçimde azaltır. Bakır substrat ve PPy(DBSA) film arasındaki ara yüzey tabakası, kütle spektroskopisi (TOF-SIMS) ile karakterize edilmiş olup, kükürt içeriği zengin bir tabakanın gözlenmesi, ara yüzeyde ince bir DBSA tabakasının varlığını belirtmiştir. Bu çalışma PPy/bakır ara yüzeyi ile PPy yüzeylerinin anlaşılması, dolayısıyla elektronik ve sensör uygulamalarında bakır yüzeyinde daha yapışkan PPy kaplamaların geliştirilmesi için temel bir anlayış sunmaktadır (Prissanaroon, et al., 2004).

Bakır üzerinde elektrokimyasal yöntemle poli(pirol) biriktirmek üzere, farklı destek elektrolitler araştırılmıştır. Bu amaçla okzalik asit, sodyum okzalat, sodyum/potasyum tartarat ve sodyum salisilat, destek elektrolit olarak kullanılmış olup poli(pirol) biriktirilmesindeki kolaylıkları ve elde edilen filmin özellikleri karşılaştırılmıştır. Pirol içeren ve içermeyen ortamda, bu elektrolitler varlığında yapılan elektrokimyasal ölçümler, poli(pirol) biriktirilmesinden önce bakırın yeterince pasifleştiğini göstermiştir. Üstelik FTIR verileri, pirolün elektropolimerizasyonunu engellemeden bakır çözünmesini önleyen pasifleştirici ince tabakanın, kimyasal yapısını ortaya koymuştur. Okzalik asit ortamındaki pasifleştirici tabakanın, sadece bakır (I) okzalatından oluştuğu belirlenmiştir. Sodyum okzalat ve sodyum/potasyum tartarat ortamında oluşan pasifleştirici tabakanın yapısı tamamıyla aydınlatılamamış olup,

sodyum salisilat ortamında salisilat anyonlarının bakır (II) katyonları ile kompleks oluşturduğu anlaşılmıştır. Çalışılan farklı destek elektrolit ortamlarının hepsinde, bakır üzerinde poli(pirol) oluşumu meydana gelmiştir; ancak her birinin elektrokimyasal sentez koşulları ve davranışları farklıdır. Yüzeyin yapısının aydınlatılmasına ait FTIR çalışmaları, her durumda pasifleştirici tabakanın Cu (I) veya Cu (II) komplekslerinden oluştuğunu ortaya koymuştur. Cu (I) komplekslerinin IR ile tanımlanmaları kolay sayılabilmektedir; ancak Cu (II) komplekslerinin spektrumunda daha gürültülü ve karmaşık olması nedeniyle tanımlanmaları daha zor olup, okzalik asit ortamında yüzeyde oluşan tek türün, bakır (I) okzalat olduğu açıkça belirlenmiştir. Yüzeydeki bu kompleksler, polimerizasyon sürecini engellemeden metalin çözünmesini önlemektedir. Çalışılan dört ortam arasında, metal çözünmesinin önlenmesinde ve galvanostatik koşullarda polimer biriktirilmesinde en etkili olanın, sodyum salisilat olduğu belirlenmiştir. Okzalik asit ve okzalat ortamları, düşük akım yoğunluklarında ya da potansiyodinamik koşullarda poli(pirol) biriktirilmesinde elverişli iken; düşük ve yüksek akım yoğunluklarında galvanostatik koşullarda poli(pirol) biriktirilmesinde tartarat ortamı uygundur, ancak faradayik verim düşüktür (%50). Biriktirilen poli(pirol) kalitesini geliştirmek için daha fazla çalışma yapılması gerektiği, dolayısıyla bakırın nötral ya da asidik koşullarda korozyondan korunmasına katkısı olacağı belirtilmiştir (Martins dos Santos, et al., 2006).

Poli(pirol)'ün bakır elektrotlar üzerinde 0,3 M okzalik asit ortamında elektrokimyasal sentezi, farklı teknikler kullanılarak araştırılmıştır. Sentezlenen filmlerin, çok yapışkan ve homojen oldukları bulunmuştur. Cu/PPy elektrodun korozyon davranışı, %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman eğrileri kullanılarak incelenmiştir. Kaplamanın porozitesi ile antikorozyon özellikleri arasındaki ilişki açıklanmıştır. Uzun daldırma sürelerinde bakırın korozyonunu önleme açısından en iyi kaplamanın, kronoamperometri tekniği ile elde edildiği görülmüştür. Bakır üzerinde elde edilen poli(pirol) kaplamalar, oldukça agresif olan %3 NaCl ortamında üstün korozyon davranışı sergilemiştir. En iyi PPy tabakası, sabit akım uygulanarak elde edilmiş olup biriktirilen polimer, sabit polimerleşme hızından dolayı, düşük porozite ve yüksek homojenliğe sahiptir. İyi bariyer etkisi ve

redoks özelliğine sahip kaplama elde etmek için, biriktirme sürecinde yüksek monomer derişimi (0,3 M) kullanılmıştır. Elde edilen kaplamalar, 25 günden fazla bakırın pasifliğini koruyabilmektedir (Herrasti, et al., 2007).

Çok yapışkan ve homojen poli(piról) filmleri, NaH_2PO_4 çözeltisinde bakır üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. Poli(piról) filmler, piról içeren fosfat çözeltisinde bakır elektrodun -0,4 V ile +1,8 V aralığında polarize edilmesiyle elektrokimyasal olarak ve yükseltgenmiş formda sentezlenmişlerdir. Elde edilen polimerler homojen, sıkı yapılı ve bakır yüzeyinde kuvvetli yapışkan özelliktedir. İlk olarak bakır elektrodun fosfat çözeltisinde yükseltgenmesiyle bakır fosfat, bakır oksit ya da hidroksit tabakası karışımı oluşmasıyla, poli(piról) filmlerin büyümesi kolaylaşır. Bu tabaka, bakır elektrodun çözünmesinin engellenmesinde yeterince koruyucu olup, aynı zamanda pirólün elektropolimerizasyonuna olanak sağlayacak derecede iletken ve yapışkan poli(piról) film elde edilmesine olanak sağlar. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ve açık devre potansiyeli değerleri, poli(piról) kaplamanın klorürlü çözeltide bakırı korozyondan etkin olarak koruduğunu ortaya koymaktadır. Ancak uzun daldırma sürelerinde, korozyondan koruma etkinliği azalmaktadır. Yükseltgenmiş halde bulunan poli(piról) film, korozyona karşı fiziksel bariyer olarak davranmakla birlikte klorür iyonlarının girişı, polimerin koruyucu etkinliğini azaltmaktadır. Polimerin koruyucu etkisinin, 0,1 M NaCl içerisinde 8 gün sürekli daldırma süresi sonunda bile devam ettiği bulunmuştur (Redondo and Breslin, 2007).

Poli(piról)ün elektrokimyasal sentezi sodyum sakkarinat ve piról içeren sulu ortamda, bakır ve pirinç üzerinde başarıyla gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik, potansiyostatik ve dönüşümlü voltametrik olarak farklı elektrokimyasal tekniklerle sentezlenen kaplamalar, homojen ve yapışkan olup SEM, XPS, IR ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Yükseltgenmiş poli(piról)ün N 1s XPS sinyalinden, doplanma düzeyinin filmin sentezinde kullanılan elektrokimyasal tekniğe bağlı olduğu anlaşılmıştır. Bakır/PPy ve pirinç/PPy elektrotların korozyon performansları, %3 NaCl ve 0,1 M HCl ortamında farklı daldırma sürelerinde, lineer polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir.

Sonuçlar, sodyum sakkarinat çözeltisinde bakır ve pirinç üzerinde sentezlenen PPy kaplamaların, bu metalik yüzeylerin korozyona karşı direncini arttırdığını göstermiştir (Bazzaoui, et al., 2007).

Poli(*N*-metil pirol) (PNMPy) filmlerinin bakır elektrotlarda elektrokimyasal sentezi, okzalik asit ortamında potansiyostatik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Polimerin oluşabilmesi için +2 V'dan (doygun kalomel elektroda göre) daha yüksek bir potansiyelin uygulanması gerektiği ve elde edilen polimerin aşırı yükseltgenmiş formda olduğu bulunmuştur. Bu kaplamanın bakırı korozyondan koruma etkisi, 0,1 M NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon, açık devre potansiyeli ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. PNMPy filmlerinin korozyondan koruma etkisinin, PPy ile karşılaştırılabilir düzeyde olduğu gözlenmiştir. Koruma mekanizmasının, fiziksel bariyer etkisinden kaynaklandığı önerilmiştir. FTIR spektrumları, polimerizasyon çözeltisinde -0,4 +1,8 V potansiyel aralığındaki tarama sırasında, bakır yüzeyinde ilk basamak olarak okzalat komplekslerinin oluştuğunu belirtmektedir. Bu kompleksler, okzalik asit ortamında +2,5 V'da NMPy'nin elektropolimerizasyonuna imkan veren bir tabaka oluşturur. PNMPy kaplı bakır elektrodun açık devre potansiyeli değeri, kaplanmamış bakırinkinden büyüktür ve polimerin metali koruduğunu gösterir. PNMPy filmlerinin koruma etkinlikleri Tafel eğrilerinden elde edilmiş olup, PPy kaplamaninkine benzerdir. EIS sonuçları, birkaç saatlik daldırma süresi sonunda polimer tabakasına anyonik difüzyonun başladığını göstermektedir. Daldırma süresinin artmasıyla, PNMPy kaplı elektrotların yük transfer direncindeki artış, PNMPy filmlerinin koruyucu özelliğini göstermektedir. Sentezlenen polimer aşırı yükseltgenmiş formda bulunduğundan, koruma mekanizması ağırlıklı olarak bariyer etkisinden kaynaklanmaktadır. Sıkı film tabakası metal yüzeyini koruyan, aynı zamanda bakır yüzeyinde oluşan bakır bileşiklerini ayıran bir membran olarak davranır. SEM fotoğraflarının, filmin korozif çözeltide 7 günlük daldırma süresinin sonunda sıkı yapısının bozulduğunu göstermesiyle, film tabakasına su ve iyon geçişiyle polimer yapısının bozulduğu anlaşılmaktadır (Redondo, et al., 2009).

Poli(tiyofen)in (PTh) elektrokimyasal sentezi, bakır elektrot üzerinde LiClO_4 içeren asetonitril ortamında (ACN-LiClO_4) incelenmiştir. Yüzeyin yeterince pasifleştirilememesi ve monomerin yükseltgenme potansiyelinde bakır çözünmesinin devam etmesi nedeniyle, tiyofenin doğrudan elektrooksidasyonu ile korozyondan koruyucu PTh filminin bakır yüzeyinde elde edilemediği gösterilmiştir. Bakır elektrot üzerinde PTh sentezi, öncelikle çok ince kaplanan poli(pirol) film üzerinde gerçekleştirilmiştir. PPy film, 0,1 M monomer içeren okzalik asit sulu çözeltisinde biriktirilmiştir. Daha sonra PTh film sentezi, PPy kaplı bakır elektrot üzerinde 0,1 M tiyofen içeren ACN-LiClO_4 çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. PPy/PTh kaplı bakırın korozyon davranışı, %3,5 NaCl çözeltisinde incelenmiştir. Bu amaçla elektrokimyasal empedans spektroskopisi, anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman diyagramlarından yararlanılmıştır. PPy/PTh kaplamanın, bakır uzun daldırma sürelerinde önemli ölçüde korozyondan koruduğu gösterilmiştir. Bu kaplamanın, korozif türlerin geçişine karşı çok düşük geçirgenliğe sahip olduğu ve %3,5 NaCl çözeltisinde uzun daldırma sürelerinde etkili bariyer özelliği gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca bakırın korozyon ürünlerini modifiye ederek, bir miktar anodik koruma da sağlamıştır (Tüken et al., 2005).

Poli(indol) (PIn) filmin elektrokimyasal sentezi, poli(pirol) kaplı bakır elektrot üzerinde gerçekleştirilmiştir. Primer PPy kaplama sulu okzalik asit ortamında yapılmış olup, PIn üst kaplama 0,15 M LiClO_4 içeren asetonitril çözeltisinde elde edilmiştir. PPy/PIn ve PPy kaplamaların korozyon performansları, %3,5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi, anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman diyagramları kullanılarak incelenmiştir. PPy kaplamanın, korozif türlerin saldırısına karşı fiziksel bariyer olarak davrandığı ve bakırın korozyonunu azalttığı gösterilmiştir. Bu kaplama yüzeydeki koruyucu oksit tabakasının oluşumunu katalizleyerek, bir miktar anodik koruma da sağlamıştır. Ayrıca PPy/PIn kaplamanın, tek PPy kaplamasından daha iyi sonuçlar verdiği gösterilmiştir. PPy/PIn kaplama PPy ile karşılaştırıldığında, daha düşük geçirgenliğe ve daha yüksek kararlılığa sahip olduğundan, uzun daldırma sürelerinde etkili bariyer özelliği gösterdiği anlaşılmıştır.

Toplam porozite değerleri, 200 saat daldırma süresinin sonunda tekli PPy kaplama için %30,2 iken, PPy/PIn kaplama için %5,23 olarak hesaplanmıştır (Tüken, et al., 2006).

Bakır elektrotta poli(anilin) filmlerinin sentezi, anilin içeren 0,2 M sodyum okzalat çözeltisinde, dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. PANi kaplı bakırın korozyon performansı, %3,5 NaCl ortamında, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, anodik polarizasyon ve açık devre potansiyeli-zaman eğrileri ile incelenmiş ve PANi kaplamanın bakıra önemli koruma sağladığı gösterilmiştir. Polimer filmin, korozif ortamın aşındırıcı etkisine karşı bariyer olarak davrandığı, ayrıca yüzeyde koruyucu bakır oksit filmin oluşumunu katalizlediği anlaşılmıştır (Özyılmaz, et al., 2005a).

Bakır üzerinde poli(*o*-anisidin) (POA) filmleri, dönüşümlü voltametrik yöntemle sodyum okzalat sulu çözeltisinde sentezlenmiş ve sentezlenen filmlerin yapısı CV, UV-gör., FTIR spektroskopisi, SEM ve X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile aydınlatılmıştır. XRD ölçümleri, polimerizasyondan önce $Cu_2O \cdot H_2O$ ara yüzeyinin oluştuğunu; optik adsorpsiyon spektroskopisi sonuçları ise poli(*o*-anisidin)in, pernigranilin ve emeraldin tuzu karışımlarının oluştuğunu ortaya koymuştur. Elde edilen filmlerin, kimyasal kararlılıklarını havada 7 gün korudukları gözlenmiştir. POA filmlerinin korozyon performansları, %3 NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ile değerlendirilmiş ve bu kaplamaların, korozyon potansiyelini arttırdığı ve bakırın korozyon hızını yaklaşık 100 kat azalttığı bulunmuştur (Patil, et al., 2004).

Bakır üzerinde salisilat sulu ortamında, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak poli(*o*-anisidin) kaplamalar, elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Dönüşümlü voltametri, UV-gör., FTIR, X-ışınları spektroskopisi (XPS) ile SEM teknikleri, kaplamaların karakterizasyonunda kullanılmış ve bakır yüzeyinde *o*-anisidin'in elektrokimyasal polimerizasyonu için, salisilat sulu çözeltisinin uygun bir ortam olduğu anlaşılmıştır. Bakırın salisilat sulu çözeltisinde polarizasyonu ile Cu_2O ve/veya bakır salisilat kompleksi oluşmasından dolayı metal yüzeyi pasifleşir. *o*-Anisidin'in elektrokimyasal polimerizasyonu, pasif tabakanın oluşumundan sonra

gerçekleşir ve parlak, homojen, sıkı yapılı ve fazlasıyla yapışkan poli(*o*-anisidin) filmi elde edilir. UV adsorpsiyon spektroskopisi, poli(*o*-anisidin)in emeraldin tuzu formunun oluştuğunu ortaya koymuştur. Bu çalışma, bakır korozyondan koruma uygulamalarında kullanılabilir (%3 NaCl ortamında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ile yapılan ön çalışmanın sonuçlarına göre), fazlasıyla yapışkan poli(*o*-anisidin) sentezi için elektrokimyasal polimerizasyon tarifi sunmaktadır (Chaudhari, et al., 2006).

Bakır üzerinde, *o*-anisidin içeren sodyum salisilat ortamında, dönüşümlü voltametik, galvanostatik ve potansiyostatik yöntemlerle poli(*o*-anisidin) (POA) kaplamalar sentezlenmiştir. Bu kaplamaların antikorozyon özellikleri, %3 NaCl çözeltisinde, açık devre potansiyeli ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları, bakır üzerindeki POA'nın %3 NaCl çözeltisinde korozyondan koruyucu etkisini ortaya koymuştur. POA kaplı bakırın korozyon potansiyelinin pozitif değere kayması, bakır yüzeyinin POA ile korunduğunu göstermiştir. Dönüşümlü voltametik, galvanostatik ve potansiyostatik yöntemlerle sentezlenen POA filmler, bakırın korozyon hızını sırasıyla 100, 100 ve 7 kat azaltmaktadır. Dönüşümlü voltametik yöntemle sentezlenen POA'nın, daha sıkı yapılı ve daha yapışkan olduğu kanıtlanmıştır. Filmlerin yapısı, dönüşümlü voltametri, UV-gör. ile FTIR spektroskopisi ve SEM tekniği ile karakterize edilmiştir. Bakır elektrotta *o*-anisidin elektropolimerizasyonunun, bakır yüzeyinin Cu₂O ve/veya bakır salisilat kompleksi oluşumuyla pasifleşmesinden sonra gerçekleşerek, parlak, homojen ve yapışkan POA filminin oluştuğu gözlenmiştir. UV adsorpsiyon spektroskopisi, poli(*o*-anisidin)in emeraldin tuzu formunun oluştuğunu ortaya koymuştur. POA filmlerinin porozite değerleri, potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile belirlenmiş ve porozitenin sentez metoduna bağlı olduğu anlaşılmıştır. POA kaplamanın, klorürlü ortamda bakırın korozyondan korunmasında üstün performans sergilediği sonucuna varılmıştır (Chaudhari, et al., 2007).

Bakırın %3 NaCl ortamında korozyondan korunmasında, poli(*o*-toluidin) (POT) filmlerinin etkisi incelenmiştir. POT filmleri bakır yüzeyinde, sodyum okzalat sulu

çözeltisinde dönüşümlü voltametik yöntemle sentezlenmiş; elde edilen filmlerin yapışkan, parlak ve homojen oldukları bulunmuştur. POT filmleri dönüşümlü voltametri, UV-görünür bölge spektroskopisi, FTIR spektroskopisi ve SEM ile karakterize edilmiştir. POT filmlerinin antikorozyon özellikleri, potansiyodinamik polarizasyon ile incelenmiştir. Sonuç olarak POT filmlerinin bakırı klorürlü ortamda korozyondan koruduğu ve bakırın korozyon hızını yaklaşık 40 kat azalttığı saptanmıştır (Shinde, et al., 2005).

Bakır üzerinde poli(*o*-etoksi anilin) (POEA) kaplamalar, salisilat sulu çözeltisinde *o*-etoksi anilinin dönüşümlü voltametri ile elektropolimerizasyonu ile sentezlendikten sonra, dönüşümlü voltametri, UV-gör, FTIR ve SEM ile karakterize edilmişlerdir. POEA'nın %3 NaCl çözeltisindeki korozyon performansı, potansiyodinamik polarizasyon ve EIS ölçümleri ile incelenmiş; korozyon potansiyelinin, bakırın korozyondan potansiyelinden 0,330 V daha büyük olduğu ve bakırın korozyon hızını yaklaşık 140 kat azalttığı saptanmıştır (Chaudhari and Patil, 2007).

Bakır üzerinde 2,5-dimetil anilin monomerinin, salisilat sulu çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile elektropolimerizasyonu ile, düzgün ve yapışkan poli(2,5-dimetil anilin) filmleri sentezlenmiştir. Bu kaplamalar dönüşümlü voltametri, UV-gör, FTIR ve SEM ile karakterize edilmiş ve bakır yüzeyinde 2,5-dimetil anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu için, salisilat çözeltisinin uygun ortam olduğu ortaya konulmuştur. Bu kaplamaların korozyon performansları, %3 NaCl ortamında potansiyodinamik polarizasyon tekniği ile incelenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçları, poli(2,5-dimetil anilin) kaplamanın, havada 25°C'de 30 gün bekletildikten sonra bile bakırı korozyona karşı koruma etkisine sahip olduğunu göstermiştir. Polimer ile kaplı bakırın %3 NaCl çözeltisindeki korozyon potansiyelinin, kaplanmamış bakırınkinden 0,078 V daha büyük olduğu ve bakırın korozyon hızını 31 kat azalttığı bulunmuştur (Shinde, et al., 2006b).

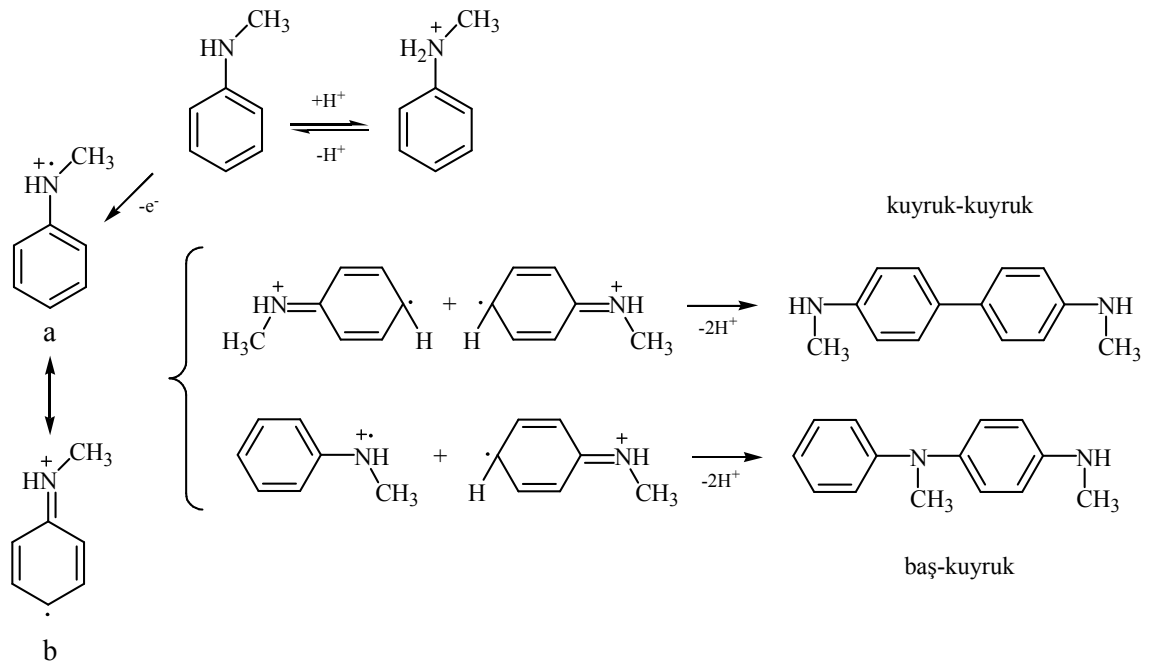
Bakır üzerinde bazik hidroalkollü ortamda, *o*-aminofenol monomerinin elektropolimerizasyonu ile poli(aminofenol) (PAP) filmleri elde edilmiştir. Elde edilen PAP filmlerinin antikoroziyon özellikleri, 0,5 M NaCl çözeltisinde elektrokimyasal empedans ve ağırlık azalması yöntemleri ile incelenmiştir; bunun yanı sıra triazol bileşiklerinin polimerin koruma performansına etkisi araştırılmıştır. Polimer filmin bakırın korozyonunu azalttığı ve triazol bileşikleri varlığında yapılan elektropolimerizasyonun, kaplamanın koruyucu karakterini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Polimer/bakır/çözelti ara yüzeyi, tipik bir poröz film davranışını yansıtan elektrik devresi ile tanımlanmıştır. Gravimetri ve empedans ölçümlerinden elde edilen sonuçların, uyum içinde olduğu saptanmıştır (Guenbour, et al., 2000).

4.4 *N*-Metil anilin ve Prolün Elektropolimerizasyon Mekanizmaları

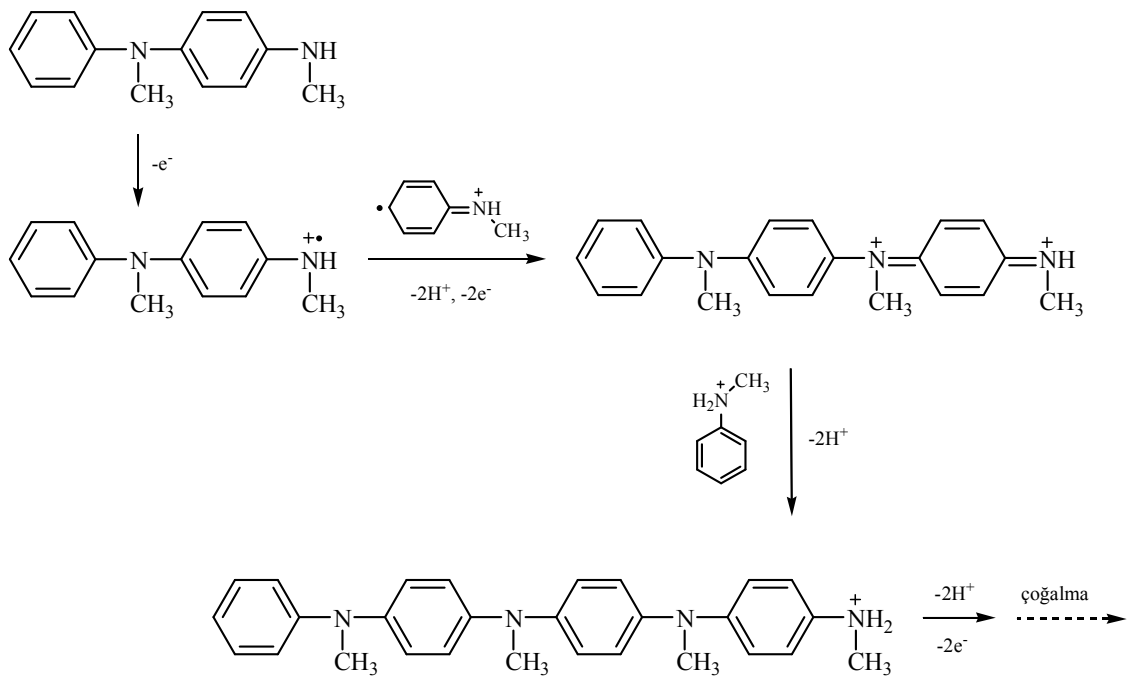
4.4.1 *N*-Metil anilinin elektropolimerizasyon mekanizması

N-metil anilin (NMA), anilin ile benzer olarak asidik ortamda, baş-kuyruk (head-to-tail) veya kuyruk-kuyruk (tail-to-tail) olmak üzere iki olası eşleşme reaksiyonu ile polimerleşebilmektedir (Shim, et al., 1990). Comisso ve grubu, *N*-metil anilinin asidik sulu ortamda elektropolimerizasyon reaksiyonunun, para- konumundan baş-kuyruk eşleşmesi ile yürüdüğünü ortaya koymuştur (Comisso, et al., 1988).

Genel olarak NMA'nın, anilin ile benzer şekilde, öncelikle radikal katyon oluşturmak üzere yükseltgendiği kabul edilmektedir (Stassen and Hambitzer, 1997). Bu radikal katyonu, Şekil 4.1'de verilen a ve b olası rezonans hallerinde bulunabilmekte ve rezonans yapıları, daha uzun zincirli konjuge yapılar oluşturmak üzere eşleşebilmektedir.



Şekil 4.1 NMA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesi ve dimerleşmesi



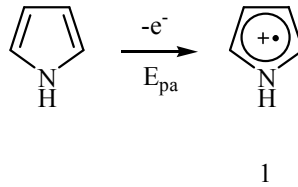
Şekil 4.2 Baş-kuyruk eşleşmesiyle oluşan dimerlerin çoğalmaları

Baş-kuyruk eşleşmesiyle oluşan dimer formlar, hızla yükseltgenerek kinoid kation radikali haline yükseltgenirler. Oluşan dimer kation radikali, çözültide bulunan b rezonans yapısındaki kationik NMA radikali ile para konumundan eşleşerek, Şekil 4.2’de gösterilen trimer dikation yapısını oluşturur. Trimer dikation, protonlanmış monomer tarafından indirgenerek, tetramer haline gelir. Bu basamakların benzer şekilde tekrarlanmasıyla, daha uzun zincirli poli(*N*-metil anilin) elde edilir.

4.4.2 Pirolün elektropolimerizasyon mekanizması

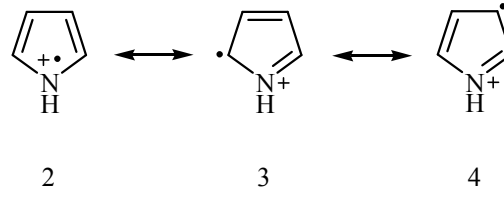
Pirolün elektropolimerizasyon mekanizmaları arasında literatürde en çok kabul gören, Diaz ve grubu tarafından önerilen mekanizmadır. Bu mekanizma elektron transferi (E) ile başlar, kimyasal reaksiyonlar (C) ve elektron transfer reaksiyonları ile ilerler. Bu nedenle film oluşumunu kapsayan tüm reaksiyonları tanımlamak üzere, E(CE)_n terimi kullanılır (Lyons, 1997). Pirolün elektropolimerizasyon mekanizması, aşağıdaki basamaklarla açıklanmaktadır:

1. *Basamak*: Monomer (R), elektrot yüzeyinde yükseltgenerek radikal kation (R^{•+}) oluşturur.

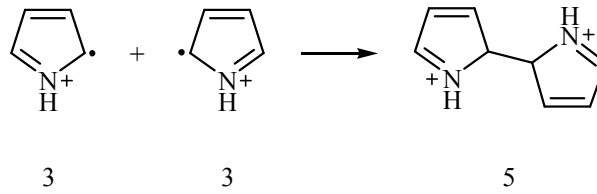


1

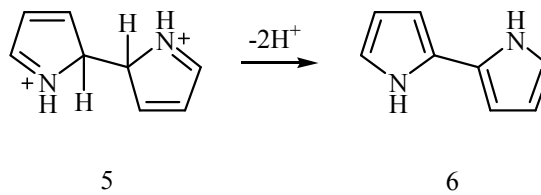
Bu radikal kation, farklı rezonans formlarında bulunabilmektedir.



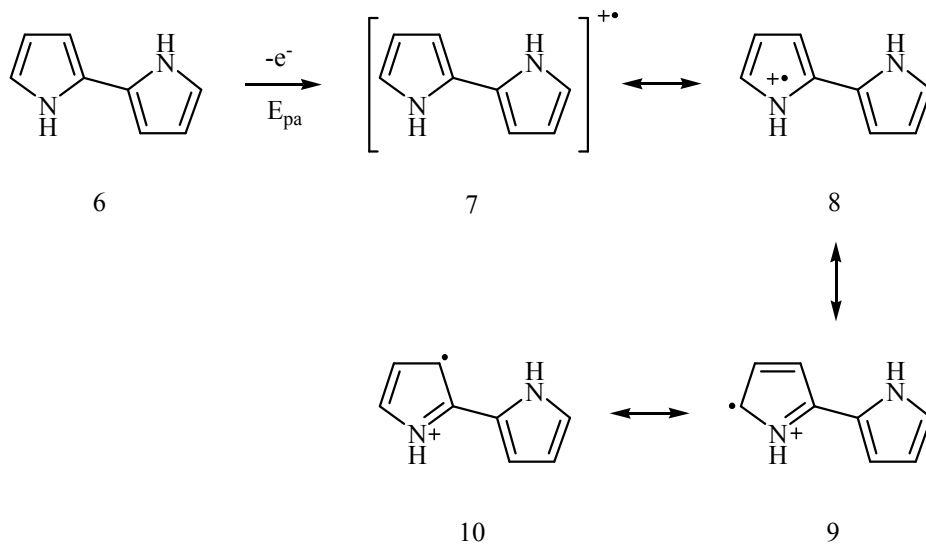
2. *Basamak:* α -pozisyonunda en fazla elektron yoğunluğu olan $R^{\bullet+}$ radikal katyon, dimerleşir. İki radikalın eşleşmesi, α pozisyonları arasında bir bağ oluşumu ve dihidromer dikatyon (5) oluşmasıyla sonuçlanır.



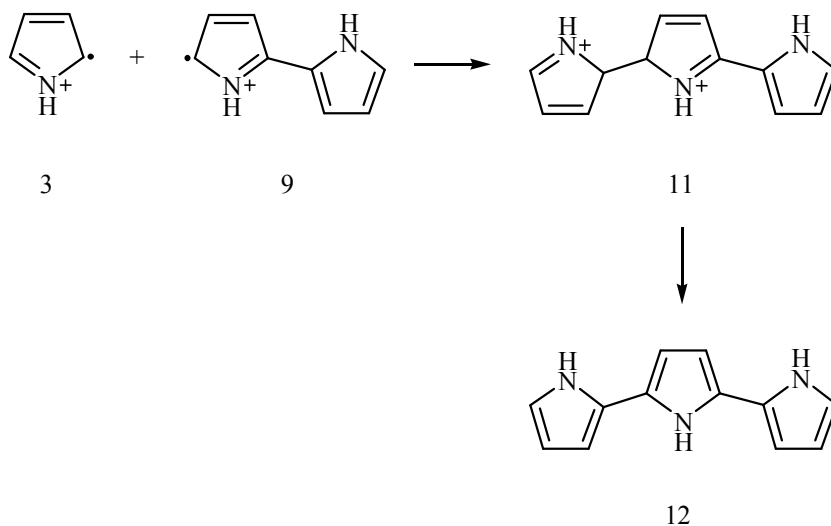
3. *Basamak:* Dikasyon formundan iki proton kaybı ile kararlı aromatik dimer (6) yapısı oluşur.



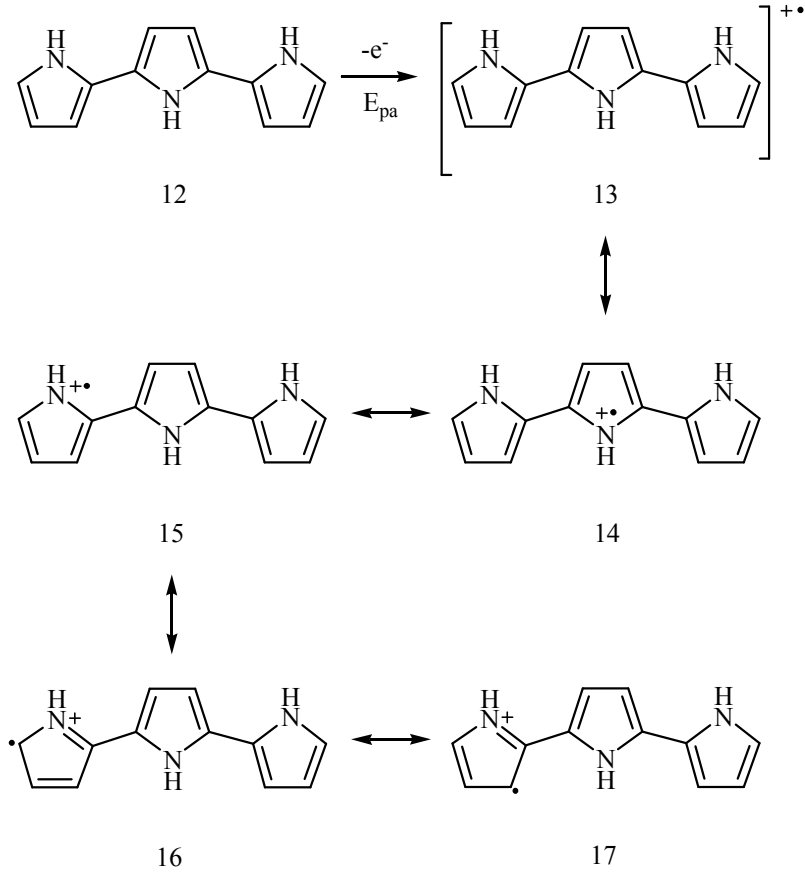
4. *Basamak:* Polimerizasyon reaksiyonu, dimer (6) yapısının dimer katyon radikaline (7) yükseltgenmesiyle ilerler. Bu katyon radikalın rezonans formları, 8, 9, 10 ile gösterilmiş olup, en kararlı rezonans formu 9 ile gösterilen yapıdır.



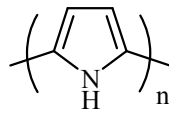
5. *Basamak:* 9 nolu rezonans formundaki dimer katyon radikali, monomer katyon radikali (3) ile reaksiyona girerek katyonik trimer (11) yapısını oluşturur. Bu yapının deprotonlanması, nötral trimer (12) yapısını verir.



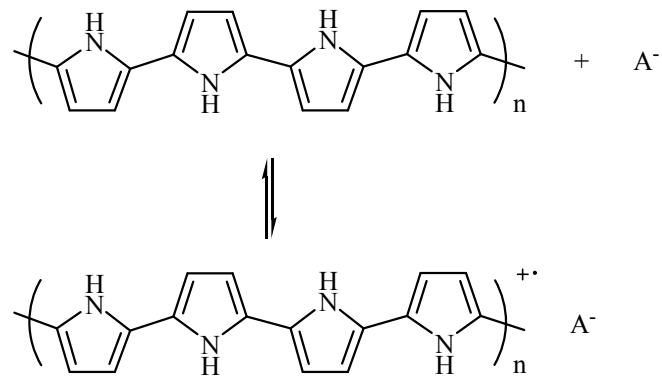
6. *Basamak:* Nötral trimer yapısının (12), elektrokimyasal yükseltgenmesi ile trimer katyon radikali (13) oluşur.



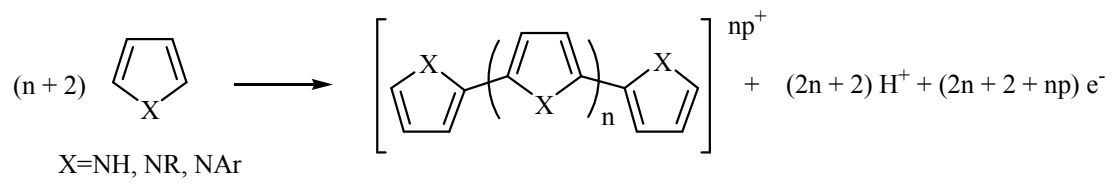
7. *Basamak:* Polimerizasyonun ilerlemesi, polimer ürün elde edilinceye kadar yükseltgenme, eşleşme, deprotonlanmadan oluşan aynı ardışık sırayı izler ve sonuçta poli(pirrol) elde edilir.



8. *Basamak:* Elektropolimerizasyon sonucunda nötral ve yalıtkan poli(pirrol) değil, yükseltgenmiş (doplanmış), iletken poli(pirrol) yapısı elde edilir. Ürün haldeki polimer zincirinde her üç ya da dört pirrol biriminde, bir pozitif yük bulunur ve bu yükler eşlenik anyonlar ile dengelenmiş durumdadır. Doplanmış polimerin yapısı aşağıda verilmiş olup, A elektrolit anyonunu belirtmektedir.



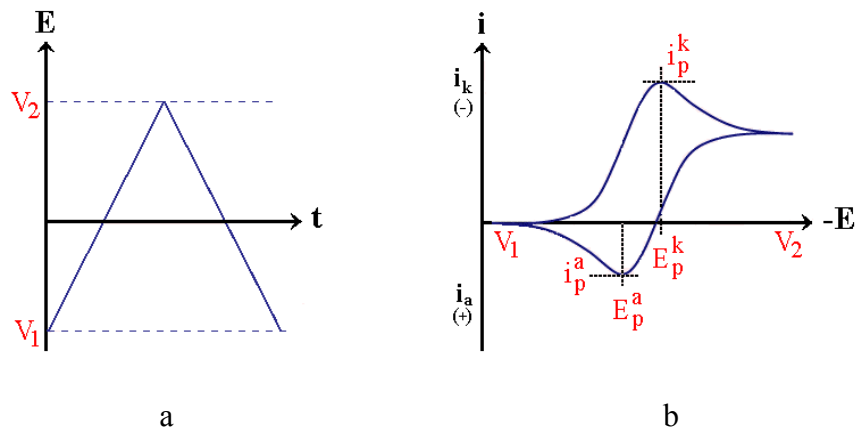
Elde edilen film, kütlece yaklaşık olarak %65 polimer ve %35 anyondan oluşmaktadır. Polimerizasyonun tamamı aşağıdaki eşitlik ile özetlenebilmektedir (Sadki, et al., 2000).



5. ÇALIŞMADA KULLANILAN YÖNTEMLER

5.1 Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry, CV)

Voltametri yönteminde, hücrede alanı küçük olan bir çalışma elektrodu ile bir karşılaştırma elektrodu arasına, değeri zamanla değiştirilen potansiyel uygulanır ve hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçülür. Uygulanan potansiyelin, ölçülen akım değerlerine karşı çizilen grafiğine “*voltamogram*” denir.



Şekil 5.1 a) Dönüşümlü voltametriye elektroda uygulanan gerilim programı, b) elde edilen akım-gerilim eğrisi

Elektroaktif bir madde içeren durgun bir çözeltide, çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına doğrusal olarak değişen bir potansiyel programı uygulanarak, bu sırada çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasındaki akım ölçülür. Uygulanan potansiyel programında potansiyel taraması, belirli bir potansiyel değerine ulaşıncaya kadar doğrusal olarak artar; daha sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilir. Potansiyel tarama hızı ise 0,01-1000 V/s arasında değiştirilebilen önemli bir deneysel değişken olup, dönüşümlü voltametriye ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca, ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi

birçok kez de yapılabilir. Şekil 5.1’de, dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan potansiyel programı ile elde edilen tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir.

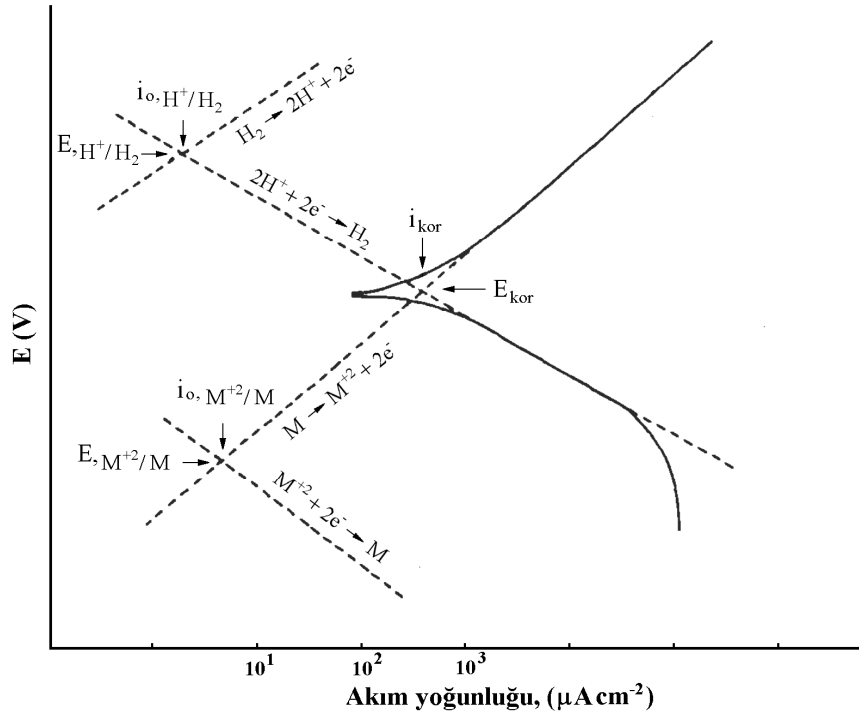
Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, elektroaktif maddenin yükseltgenme (veya indirgenme) gerilimine ulaştığında, elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasındaki maddenin çok hızlı tüketilmesi, akımda hızlı bir artışa neden olur. Bunun sonucunda çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyonla kütle aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarım hızı, elektron aktarım hızıyla yarışamadığından, tepe noktasından sonra akımda üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir (Şekil 5.1 b). Potansiyel taraması ters yöne çevrildiğinde ise ileri yöndeki gerilim taraması sırasında oluşan ürünün yeniden yükseltgenmesi veya indirgenmesi nedeniyle bir geri pik gözlenir. Dönüşümlü voltametri de cevabın pik olarak gözlenmesi, durağan elektrot kullanılmasının sonucudur.

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle, bir sistemin hangi potansiyelde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesiyle birlikte gidip gitmediğini, oluşan ürünlerin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli (E_{p_a}) ile katodik pik potansiyeli (E_{p_k}) arasında $0,059/n$ V’luk bir potansiyel farkı olmalıdır ve bu iki pik geriliminin orta noktası, incelenen redoks çiftinin normal gerilimine (E^0) eşittir (Yıldız vd., 1997).

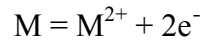
5.2 Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

M metalinin asitli bir ortamda korozyona uğradığı ve bu sırada metal yüzeyinde hidrojen açığa çıktığı varsayıldığında korozyon olayının durumu, Şekil 5.2’ de gösterildiği biçimde Tafel doğrularından yararlanarak açıklanabilir.

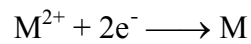


Şekil 5.2 Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-log i eğrileri

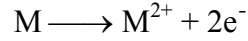
M metalinin kendi iyonlarını içeren bir ortamda $E_{\text{M}^{2+}/\text{M}}$ denge potansiyelinde bulunduğu düşünüldüğünde, metal denge potansiyelinde, $i_{\text{O}_{\text{M}^{2+}/\text{M}}}$ denge tepkimesi akım yoğunluğu ile her iki yönde aynı hızla tepkime verir:



Denge potansiyelinden başlayarak katodik akım verildiğinde, metal iyonları indirgenirler:

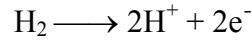


Bu indirgenme olayını karşılayan Tafel doğrusu, Şekil 5.2'de negatif eğim ile gösterilmektedir. Denge potansiyelinden başlayarak anodik akım verildiğinde metal,



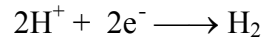
tepkimesine göre yükseltgenir. Metalin bu çözünme (korozyon) durumu, pozitif eğimli doğru ile verilmiştir.

Metal yüzeyinde hidrojen çıkışı eğrinin üst kesiminde gösterilmiştir. M metali üzerinde $2H^{+} + 2e^{-} = H_2$ denge tepkimesinin, i_{oH^{+}/H_2} denge tepkimesi akım yoğunluğu ile yürüdüğü ve hidrojen çıkışı denge potansiyelinin de E_{H^{+}/H_2} olduğu belirtilmiştir. Bu denge potansiyelinden başlayarak anodik akım verilirse, M metali yüzeyinde hidrojen,



tepkimesine göre yükseltgenir. Bu yükseltgenme olayı, eğimi pozitif olan Tafel doğrusunu verir.

Hidrojen denge potansiyelinden başlayarak katodik yönde akım verilirse, H^{+} iyonları,



tepkimesine göre indirgenir; M metali yüzeyinde hidrojen çıkışını gösteren ve Tafel doğrusunu karşılayan eğri negatif eğimle gösterilmiştir. Bu doğru, M metalinin yükseltgenme doğrusunu bir noktada kesmektedir. Bu doğruların üzerindeki herhangi bir kısmi i akım yoğunluğu, o potansiyelde, ilgili tepkimenin akım terimi ile hızını verir. Sözü edilen doğruların kesişme noktasında hidrojen iyonlarının metal yüzeyinde indirgenme hızı (i_{H^{+}/H_2}) M metalinin yükseltgenme hızına ($i_{M/M^{2+}}$) eşit olmalıdır. Bir diğer deyişle, M metalinin bu kesişme noktasında korozyon (çözünme) hızı, hidrojen iyonlarının indirgenme hızına eşittir:

$$i_{H^+/H_2} = i_{M/M^{+2}} = i_{kor} \quad (5.1)$$

i_{kor} , metalin korozyon hızını gösterir. Doğruların kesiştiği noktanın potansiyeli ise M metalinin korozyon potansiyelini (E_{kor}) verir. Asitli ortamda korozyona uğrayan M metalinin, bir karşılaştırma elektroduna karşı potansiyeli ölçüldüğünde, bu E_{kor} değeri bulunur. Buradan görüldüğü gibi korozyon potansiyeli, ne hidrojenin denge potansiyeli ne de metalin denge potansiyeli olmayıp, bunların arasında bir büyüklüktedir. Korozyon potansiyelinin büyüklüğü, metalin yükseltgenme olayı ile korozyon sırasındaki indirgenme olayının kinetik parametrelerine (denge tepkimesinin akım yoğunluğu i_0 , kuramsal denge potansiyeli E_{denge} , derişim koşulları ve yürüyebilen çeşitli yükseltgenme-indirgenme sisteminin Tafel eğrilerinin eğimini belirleyen α_a ve α_c transfer katsayıları) bağlıdır.

Korozyon potansiyeli bir karma potansiyeldir. Karma potansiyel, iki ya da daha çok yükseltgenme ve indirgenme olayının yürüdüğü bir sistemde, elektrodun gösterdiği potansiyeldir. Durgunluk potansiyeli, açık devre potansiyeli, kararlı denge potansiyeli ve uzlaşım potansiyeli terimleri de eş anlamlarda kullanılmaktadır.

Korozyon potansiyelinde, anodik ve katodik akımlar birbirlerine eşit iseler de metalin net bir çözünmesi (korozyon) söz konusudur. Metalin korozyon hızı, korozyon akımına eşittir; fakat bu akımın büyüklüğü devreye bağlanan bir galvanometre ile ölçülemez.

Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin doğrusal kesimlerinin ekstrapolasyonundan korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon hızı (i_{kor}) deneysel olarak belirlenir (Şekil 5.2). Deneysel olarak elde edilen E-log i eğrilerinin doğrusal bölgelerinin eğimlerinden yani Tafel doğrularının eğimlerinden anodik β_a ve katodik β_c Tafel sabitleri hesaplanır (Üneri 1998).

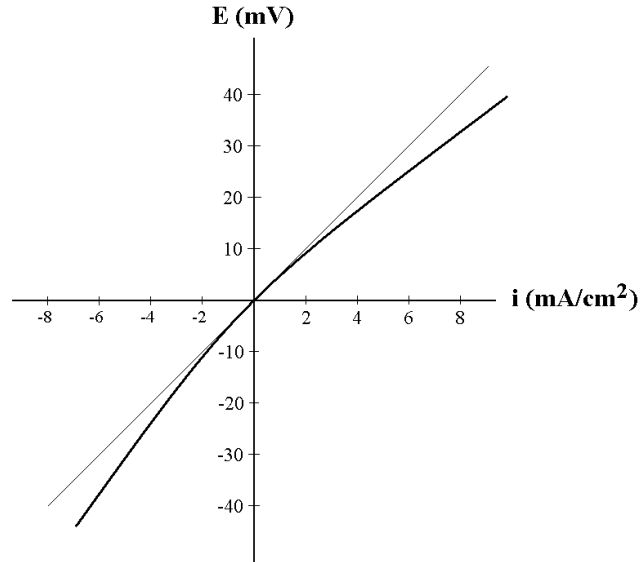
Metallerin korozyon hızı, çoğu kez metal ve elektrolit çözelti arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile belirlenir. Bunlardan ilki anodik reaksiyon olup metal

yüzeyinden elektron vererek yükseltgenmesidir. Diğer katodik reaksiyon olup, çözültideki O_2 , H^+ gibi türlerin veya metali kaplayan oksitleyici film ya da kaplamanın, metalden elektron çekerek indirgenmesidir. Korozyon sisteminde anodik ve katodik Tafel denklemleri aşağıdaki eşitlik ile birleştirilebilir.

$$i = i_{kor} (e^{(2,303(E-E_{kor})/\beta_a)} - e^{-(2,303(E-E_{kor})/\beta_c)}) \quad (5.2)$$

Şekil 5.2, Tafel polarizasyon diyagramını göstermektedir. Tafel analizi, deneysel olarak belirlenen anodik ve katodik eğrilerin lineer kısımlarının ekstrapolasyonu ile kesim noktasının belirlenmesiyle yapılır. Hesaplanan Tafel eşitliği, aşağıdaki eşitliğe basitleştirilebilir (Stern-Geary eşitliği):

$$i_{kor} = \frac{1}{R_p} \frac{\beta_c \cdot \beta_a}{2,303(\beta_c + \beta_a)} \quad (5.3)$$



Şekil 5.3 Çizgisel polarizasyon eğrisi

R_p , polarizasyon eğrisinin merkezinde $(dE/di)_{E \rightarrow 0}$ 'nin eğimi olup, polarizasyon direnci olarak tanımlanır.

E_{kor} 'un her iki tarafındaki E-log i eğrilerinin sadece lineer kısımları, anodik ya da katodik polarizasyonun kinetik kontrollü olduğunu belirtir. Tafel grafiği üzerindeki lineer olmayan kısımların nedeni, reaktif türlerin farklı derişimleri, oksit filminden dolayı yüzeyin farklılaşması, alaşımdaki bileşenlerden birinin öncelikle çözünmesinin yanı sıra, sürecin sadece anodik ya da katodik değil aynı anda ve karma kontrollü olması sayılabilmektedir (Lu, 1996).

5.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), metal ve elektrolit arasındaki ara yüzey ile malzemelerin elektriksel özelliklerinin karakterizasyonunda kullanılan etkili bir tekniktir. Bu yöntem, sistemin akım ya da potansiyel ile uyarılmasına dayanır. Uyarılma sinyali, tekli sinüs dalgası veya farklı frekanslardaki birkaç sinüs dalgasından oluşur. Uyarılmadan sonra cevap olarak, sistemin empedansının büyüklüğü ölçülür ve faz kayması belirlenir. Bu tekniğin spektroskopisi olarak adlandırılmasının nedeni, parametrelerin, uyarılma frekansının fonksiyonu olarak ölçülmesidir. Elektrot kinetiği, membranlar, iletken polimerler, yarı-iletkenler, piller, yakıt hücreleri, ara yüzeylerin incelenmesi ve korozyon, EIS tekniğinin önemli uygulama alanlarıdır (Lu, 1996; Autolab, 2005).

Korozyon olayı elektrokimyasal esaslı olduğundan, korozyon hızını belirlemek üzere birçok elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir; ancak dıştan potansiyel uygulanmasına dayalı bu yöntemlerin güvenilirliği, metalin yüzey yapısını bozması nedeniyle tartışma konusudur. Bu bağlamda, yakın geçmişte geliştirilen alternatif akım (AC) empedans yöntemi önem kazanmıştır. AC empedans yöntemi ile polarizasyon direnci belirlenmekle birlikte, buna ek olarak çift tabaka kapasitansı da bulunabilmektedir. Ayrıca, çok yüksek dirence sahip olan sistemlerin dirençleri de ölçülebildiğinden, diğer yöntemlere üstünlük sağlamaktadır. AC empedans yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan düşük genlikli alternatif akım, yüzey yapısını fazla değiştirmedikinden, daha doğru sonuç verdiği düşünülmektedir. Metal/çözelti ara

yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı ile çözelti derinliklerinde oluşan dirençlerin oluşturduğu “*elektriksel eşdeğer devre*” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenebilmektedir (Özyılmaz, 2004).

Elektriksel direnç, bir elektrik devresi elemanının, üzerinden elektrik akımı geçmesine karşı koyma yeteneği olup, Ohm yasası DC potansiyel (E) ile DC akım (i) arasındaki ilişkiyi belirtir.

$$E = i R \quad (5.4)$$

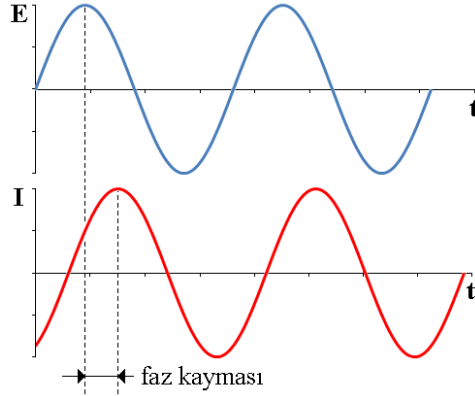
Alternatif akım (AC) sinyalleri ile ilgili olduğunda ise direnç yerini empedans (Z) alır.

$$E_{AC} = i_{AC} Z \quad (5.5)$$

Ohm yasası iyi bilinen bir yasa olmasına rağmen, kullanımı ideal direnç ile sınırlıdır. İdeal bir direnç, birkaç basitleştirilmiş özelliğe sahiptir:

- * Tüm akım ve gerilim değerlerinde Ohm Yasası'na uyar,
- * Direncin değeri frekanstan bağımsızdır,
- * AC akım ve gerilim sinyalleri, dirence rağmen birbirleri ile aynı fazdadırlar.

Gerçekte elektrik devresi elemanları daha kompleks davranış gösterdiklerinden, basit direnç kavramından uzaklaşmamızı gerektirirler. Onun yerine, daha genel bir devre parametresi olan “*empedans*” kavramını kullanırız. Empedans da direnç gibi, bir elektrik devresinin, elektrik akımının geçmesine karşı direnmesinin bir ölçüsüdür. Empedans, dirençten farklı olarak sözü edilen basitleştirici kavramlarla sınırlı değildir.



Şekil 5.4 Uygulanan sinüzoidal potansiyele, sistemin sinüzoidal akım yanıtı

Elektrokimyasal empedans, genellikle küçük bir uyarı sinyali kullanılarak ölçülür. Lineer bir sistemde, uygulanan sinüzoidal potansiyele akım olarak verilen yanıt da aynı frekansta ve yine sinüzoidal olur; ancak faz kayması görülür. Uyarı sinyali, zamanın fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$E_t = E_o \sin(\omega t) \quad (5.6)$$

E_t t anındaki potansiyel, E_o sinyalin genliği, ω açısal (radyal) frekanstır. Açısal frekans ω (radyan/saniye) ve frekans f (Hz) arasındaki ilişki, Eşitlik 5.7’de verilmiştir.

$$\omega = 2\pi f \quad (5.7)$$

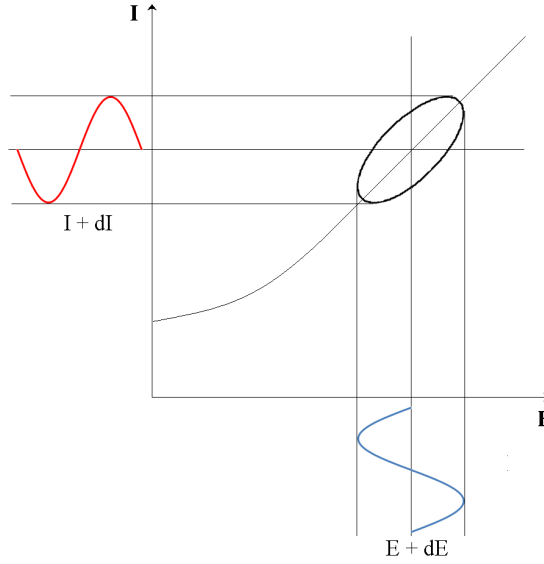
Lineer bir sistemde cevap sinyali I_t , fazdaki kayma (ϕ) ile I_o ’dan farklı genliktedir.

$$I_t = I_o \sin(\omega t + \phi) \quad (5.8)$$

Ohm yasasına benzeyen aşağıdaki ifade ile sistemin empedansı hesaplanabilir; empedans Z_o büyüklüğü ve ϕ faz kayması ile ifade edilir:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t + \phi)} = Z_o \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (5.9)$$

Uygulanan sinüzoidal sinyal x ekseninde ve alınan sinüzoidal yanıt sinyali (I_t) y ekseninde olacak şekilde grafiğe geçirildiğinde oval bir grafik elde edilir. Bu oval, “Lissajous şekli” olarak bilinir ve bu şeklin osiloskop ekranında analizi, empedans ölçüm metodu olarak kabul edilir.



Şekil 5.5 Lissajous şeklinin elde edilmesinin şematik gösterimi

Euler bağıntısı ile $j = \sqrt{-1}$ 'i belirtmek üzere, empedans kavramını kompleks bir fonksiyon olarak açıklamak mümkündür.

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (5.10)$$

Potansiyel,

$$E_t = E_o \exp(j\omega t) \quad (5.11)$$

olarak; akım cevabı ise,

$$I_t = I_o \exp(j\omega t - \phi) \quad (5.12)$$

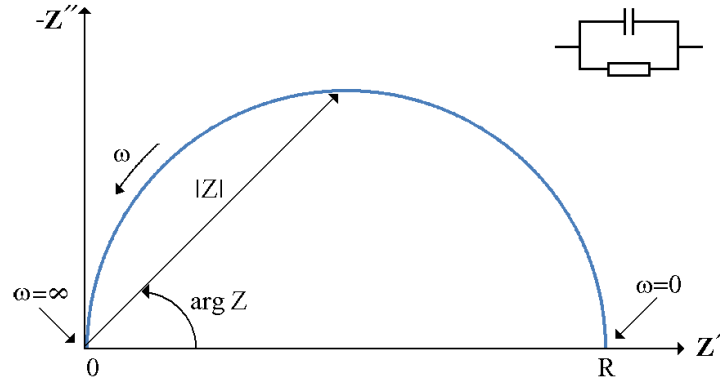
olarak tanımlanır.

Bunlara bağlı olarak empedans, kompleks sayı olarak aşağıdaki gibi gösterilir:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_o \exp(j\phi) = Z_o (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (5.13)$$

5.3.1 Empedans verilerinin gösterimi

Eşitlik 5.13’de verilen empedans ifadesinin, gerçek ve sanal kısımlardan oluştuğu görülmektedir. Gerçek (reel) kısım x ekseninde ve sanal (imaginary) kısım y ekseninde olacak şekilde grafiğe geçirildiğinde “*Nyquist diyagramı*” elde edilir. Diyagramda y eksenini negatif ve Nyquist diyagramı üzerindeki her nokta, farklı bir frekanstaki empedansa karşılık gelir. Yüksek frekans verilerinin diyagramın sol tarafında, düşük frekans verilerinin ise sağ tarafta yer aldığı Şekil 5.6’da gösterilmektedir. Nyquist diyagramı üzerinde empedans, $|Z|$ ’nin büyüklüğünün, bir vektörü olarak belirtilir. Bu vektör ile x eksenini arasındaki açı ise faz kayması ϕ ’yi ($=\arg Z$) verir.



Şekil 5.6 Empedans verilerinin Nyquist diyagramı ile gösterilmesi

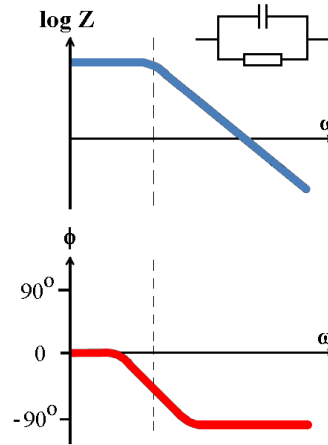
Şekil 5.6'da görülen yarım daire, tek zaman sabitinin özelliği olup iç kısımda verilen elektriksel devre ile eşleşmektedir. Elektrokimyasal empedans diyagramları genellikle birkaç yarım daire içerirler ve bu durumda yarım dairenin sadece bir kısmı görülür.

Empedans diyagramlarının diğer bir popüler gösterim şekli, “*Bode diyagramları*”dır. Bu diyagramda empedans, logaritma frekans-mutlak empedans ($|Z|=Z_0$) ve logaritma frekans-faz açısı grafikleri ile verilmektedir. Mutlak empedans,

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (5.14)$$

eşitliğinden hesaplanır.

Eşdeğer elektrik devresi iç kısımda verilen tek zaman sabitli empedans verilerinin Bode diyagramları, Şekil 5.7'deki gibidir.



Şekil 5.7 Empedans verilerinin Bode diyagramları ile gösterilmesi

EIS spektrumlarının alınması zaman alır (genellikle birkaç saat) ve EIS spektrumu alınırken, ölçüm yapıldığı sürece sistemin kararlı halde bulunması gereklidir. EIS ölçümlerinde ve sonuçların analizindeki problemlerin ortak nedeni, ölçülen sistemde sürüklenme veya yığılma olmasıdır. Pratikte kararlı hale ulaşmak zor olabilir. Çözeltideki safsızlıkların yüzeyde adsorplanması, oksit tabakasının kalınlaşması, çözeltide reaksiyon ürünlerinin artması, kaplamanın bozulması, sıcaklığın değişmesi gibi faktörlerle hücrede değişiklikler olabilir ve kararlı hale ulaşılamaması durumunda hatalı sonuçlar elde edilir.

5.3.2 Elektrik devresi elemanları

EIS verileri, empedans verilerinin bir elektriksel eşdeğer devre modeline uyarlanmasıyla analiz edilir. Modellerdeki devre elemanlarının çoğu, rezistör, indüktör ve kapasitör gibi bilinen devre elemanlarıdır. Modelin uygun ve kullanışlı olması açısından, devre elemanları sistemin fiziksel elektrokimyasının temel esaslarını karşılayabilmelidir. Örneğin pek çok devre modelinde, hücredeki çözelti direncini gösteren rezistör bulunmalıdır. En bilinen devre elemanlarının E-I ilişkileri ve empedansları, Çizelge 5.1’de listelenmektedir.

Çizelge 5.1 Bir elektrik devresinde en çok kullanılan devre elemanları

Devre elemanı	I-E ilişkileri	Empedans
Rezistör	$E=IR$	$Z=R$
İndüktör	$E=L di/dt$	$Z=j\omega L$
Kapasitör	$I=C dE/dt$	$Z=1/j\omega C$

Rezistörün empedansı, frekanstan bağımsızdır ve sanal bileşeni yoktur. Sadece tek bir empedans bileşenine sahip olup, rezistörden geçen akım rezistöre gelen potansiyel ile aynı fazdadır. İndüktörün empedansı frekans ile artar, sadece bir sanal empedans bileşeni vardır ve indüktörden geçen akımın uygulanan potansiyel ile -90° faz farkı vardır. Kapasitörün frekansa karşı empedans davranışı, indüktörün tam tersidir. Kapasitörün empedansı frekans ile azalır, sadece bir sanal empedans bileşenine sahiptir ve kapasitörden geçen akımın uygulanan potansiyel ile 90° faz farkı vardır.

5.3.3 Fiziksel elektrokimya ve eşdeğer devre elemanları

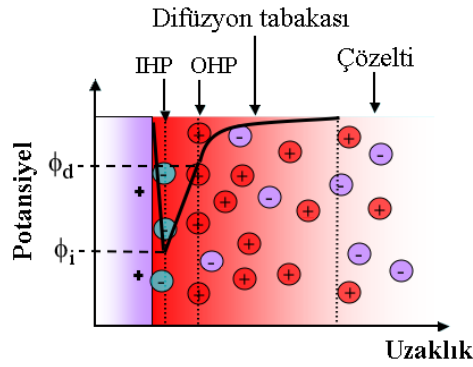
Elektrolit direnci

Bir elektrokimyasal hücredeki empedansta, çözelti direnci önemli bir faktördür. Modern bir üç elektrotlu potansiyostat, referans ve karşıt elektrotlar arasındaki çözelti direncini telafi etmektedir; ancak referans elektrot ile çalışma elektrodu arasındaki çözelti direncinin dikkate alınması gereklidir.

İyonik bir çözeltinin direnci iyon derişimine, iyon türüne, sıcaklığa ve akımın taşındığı alanın geometrisine bağlıdır. Spesifik çözeltiler için iletkenlik değerleri bilindiğinden dirençleri de hesaplanabilir. Ancak elektrokimyasal hücrelerin çoğunda, belli bir elektrolit alanından akım geçişi homojen olmaz; bu nedenle çözelti direnci deneysel EIS verilerinin bir elektrik devresi modeline uyarlanmasıyla belirlenir.

Çift tabaka kapasitansı

Bir elektrot ve elektrodu çevreleyen elektrolit arasındaki ara yüzeyde, elektriksel bir çift tabaka bulunur. Bu çift tabaka, elektrot yüzeyine tutunan çözeltideki iyonlardan oluşur. Elektrottaki yükler, iyon yüklerinden ayrılır; bu ayrım çok küçük olup angstrom mertebesindedir. Bir yalıtkan ile ayrılan yükler, kapasitör oluşturur. Çift tabaka kapasitesinin (C_{dl}) değeri, elektrot potansiyeli, sıcaklık, iyon türü ve derişimi, oksit tabakası, elektrot pürüzlülüğü, safsızlıkların adsorpsiyonu gibi pek çok değişkene bağlıdır. Elektriksel çift tabakanın yapısı nitel olarak basitçe Şekil 5.8’de görüldüğü gibi özetlenebilir. Metal yüzeyinde ilk sırada su dipolleri veya hidratlaşmamış bazı spesifik iyonlar bulunur. Bu iyonların merkezlerinden geçen düzleme “iç Helmholtz düzlemi” (IHP) denir. İkinci sırada daha çok hidratlaşmış iyonlar bulunur. Bu hidratlaşmış iyonların merkezlerinin bulunduğu düzleme “dış Helmholtz düzlemi” (OHP) denir (Üneri, 1979).



Şekil 5.8 Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi

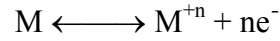
Polarizasyon direnci

Bir elektrodun potansiyeli, açık devre potansiyeli değerinden farklı bir değere geldiğinde, elektrodun polarizlendiğini gösterir. Elektrot polarize olduğunda, elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar ile akımın geçmesine neden

olur. Bu akımın miktarı, reaksiyon kinetiği ve reaktantların (elektroda ve elektrottan) difüzyonu ile kontrol edilir.

Yük transfer direnci

Elektrolit ile temas halinde olan bir metal, aşağıdaki reaksiyona göre elektrolitik olarak çözünebilir:



Daha sonra elektronların metale gelmesiyle ve metal iyonlarının elektrolit çözeltiye difüzenmesiyle, yük transferi gerçekleşir. Bu yük transfer reaksiyonu belirli bir hıza sahip olup, reaksiyon türüne, sıcaklığa, reaksiyon ürünlerinin derişimine ve potansiyele bağlıdır.

Difüzyon

Elektrolit (derişim polarizasyonu) veya kaplama yüzeyinde difüzyon olduğunda, “*Warburg empedansı*” denilen ve W ile gösterilen direnç elemanı, eşdeğer devrede yer alır. Bu empedans, potansiyel uyarım frekansına bağlıdır. Yüksek frekanslarda, difüzenen reaktantlar fazla hareket etmediklerinden, Warburg empedansı küçüktür. Düşük frekanslarda reaktantlar daha fazla difüzlendiklerinden, Warburg empedansı daha büyüktür. Warburg empedansı için aşağıdaki eşitlik geçerli olup, σ difüzyon katsayısını belirtir.

$$Z_w = \sigma(\omega)^{-1/2}(1 - j) \quad (5.15)$$

Warburg empedansı, Nyquist diyagramında 45° eğimli bir köşegen olarak görülürken, Bode diyagramında 45° faz açısı ile kendini gösterir.

Kaplamanın kapasitansı

İki iletken levha birbirlerinden yalıtkan bir ortam ile ayrıldığında, bir kapasitör oluşur ve “dielektrik” olarak adlandırılır. Kapasitansın değeri levhaların boyutuna, levhalar arasındaki mesafeye ve dielektrik özelliğine bağlıdır. Bir organik kaplamanın dielektrik sabiti (ϵ) 4-8 arasında bir değerdedir ve kaplı bir metalin kapasitans değeri, su adsorpladığında değişir ($\epsilon_{su}=80,1$); bu değişimin ölçülmesinde EIS tekniğinden yararlanılabilmektedir.

Sabit faz elemanı (constant phase element, CPE)

Kapasitörler EIS deneylerinde genelde ideal davranmayıp, aşağıdaki eşitlik ile tanımlandıkları gibi sabit faz elemanı olarak davranırlar.

$$Z = A(j\omega)^{-n} \quad \text{veya} \quad Z = \frac{1}{C}(j\omega)^{-n} \quad (5.16)$$

Denklemdaki A kapasitansın tersi olup, $A=1/C$ olarak bilinir. n ise ideal bir kapasitör için 1'e eşit olan bir üstür. İdeal elektrotta sabit faz elemanı Q, çift tabaka kapasitörüne C_{dl} eşittir. Gerçek bir hücrede çift tabaka kapasitör, ideal kapasitör olarak değil sabit faz elemanı gibi davranır. Sabit faz elemanında ise bu üs birden küçük olup genellikle 0,5 ve 1 arasında değişir; yüzeyin pürüzlülüğü ya da heterojenliği ile ilişkilendirilen bir faktördür. Bu değer 1'e ne kadar yakın ise pürüzlülük o kadar az demektir. Eğer n değeri sırasıyla 1, 0,5, 0, -1 olursa sabit faz elemanı Q da sırasıyla, kapasitör (C), Warburg difüzyonu (W), direnç (R) ve indüktans (L) halini alır (Gamry, 2005).

EIS verilerinin yorumlanmasında kullanılan devre elemanları, Çizelge 5.2'de verilmektedir.

Elektrokimyasal empedans ölçümleri, empedans spektrumunun bir eşdeğer devreye uyarlanması ile analiz edilir; bu nedenle empedans ölçümlerinin genel olarak amacı, en iyi uyan eşdeğer devrenin bulunması ve her bir devre elemanına ait değerlerin belirlenmesidir.

Çizelge 5.2 Eşdeğer devrelerde karşılaşılan devre elemanları ve empedans eşitlikleri

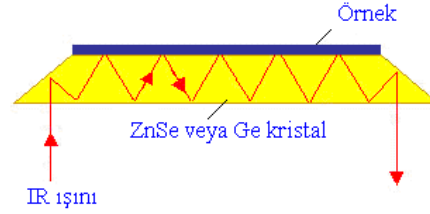
Devre elemanı	Empedans
R, direnç	R
C, kapasitans	$1/j\omega C$
Q, sabit faz elemanı	$1/Y_o(j\omega)^n$
L, indüktans	$j\omega L$
W, Warburg difüzyon elemanı	$1/Y_o \sqrt{(j\omega)}$

Eşdeğer devrenin uyumunun göstergesi, deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasındaki farkla ilişkili olan χ^2 değeri olup, bu değer küçük olması deneysel verilerle uyumun iyi olduğunu gösterir; 10^{-4} düzeyinde ya da daha küçük değerler kabul edilebilir ölçüdedir.

5.4 ATR-FTIR Spektroskopisi (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

ATR-FTIR spektroskopisi internal yansıma spektroskopisi olarak da bilinir ve yüzeyin veya maddenin IR spektrumunun elde edilmesinde kullanılan, ayrıca numuneye zarar vermeyen bir tekniktir. Çok kalın ya da kuvvetli absorplayıcı özellikteki malzemelerin karakterizasyonu için elverişli olup, karakterize edilecek materyalin bulunduğu yüzeyden ayrılmasına gerek duyulmadan, süstrat ile birlikte numune olarak kullanılabilmekte, böylelikle örnek hazırlanmasına gerek bulunmamaktadır.

ATR-FTIR spektroskopisinde kızılötesi ışınlar, kırma indeksi yüksek olan kızılötesi geçirgen bir kristalden geçer ve ATR elemanı içinden yansıtılırlar.



Şekil 5.9 ATR-FTIR spektroskopisinde ışın ile örnek etkileşiminin şematik gösterimi

Bu teknikte örnek, yansıtma elemanı ile temasta olacak şekilde yerleştirilir ve spektrofotometreden çıkan kızılötesi radyasyon kristale gelir. Gelen ışın tamamen örneğe yansıtılır, bu tarama birkaç kez tekrarlanır. Işın, örnek ile etkileşir ve örneğin her bir noktasından geri yansımaları, radyasyonun örnek tarafından adsorpsiyonu ile sonuçlanır. Kristalin bitiminde ışın demeti, kristalin dışına yönelir ve spektrofotometrenin normal ışın yoluna geri döner. Yansıtma elemanı olarak yüksek kırılma indisine sahip malzeme tercih edilir ve genellikle çinko selenür (ZnSe), talyum iyodür (TII) ve germanyum (Ge) kullanılır.

5.5 Taramalı Elektron Mikroskopi (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Kimyanın, malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında, katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi, yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskopedir. Ancak optik mikroskopinin ayrıcalığı, ışık dalga boyuna kırınım etkisi ile sınırlıdır. Son zamanlarda, çok daha yüksek ayrıcalığa sahip teknikler kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bunlardan biri de taramalı elektron mikroskopi yani SEM tekniğidir (Skoog, et al., 1998).

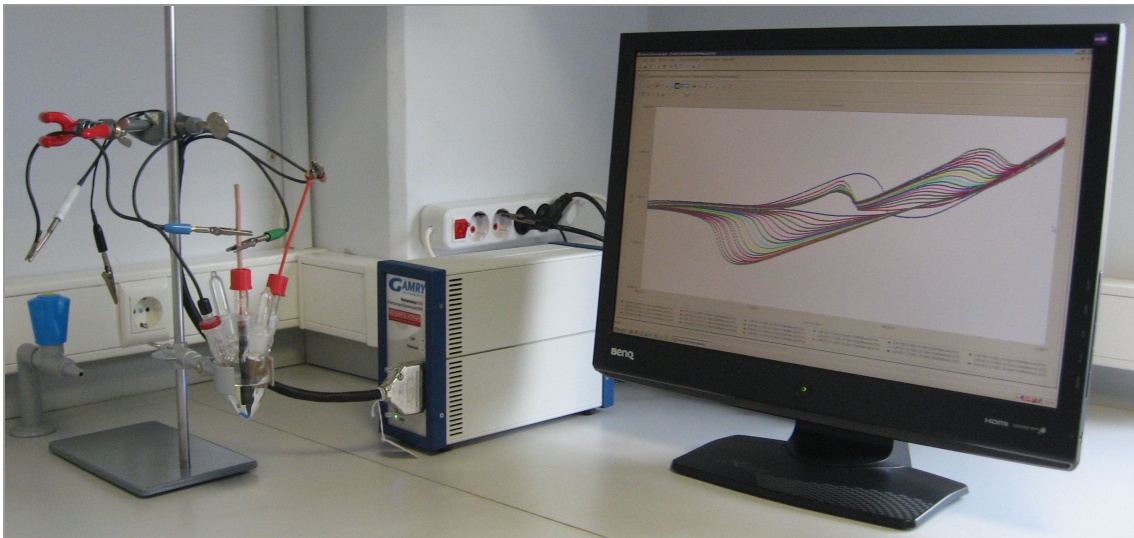
Taramalı elektron mikroskobu, örnek yüzeyinin yüksek çözünürlükteki fotoğrafını verebilen bir elektron mikroskobu türüdür. SEM fotoğraflarında görüntü üç boyutlu olduğundan, numunenin yüzey yapısının aydınlatılmasında elverişlidir. Optik mikroskoplardan farklı olarak, SEM tekniğinde yüzeyi incelemek üzere ışık kullanılmaz. Bu teknikte, incelenecek yüzey üzerine ışık yerine elektron demeti gönderilir (Forsgren, 2006). Tipik bir SEM’de elektronlar, tungsten (W) veya lantan hekzaborür (LaB₆) katottan termiyonik olarak yayılır ve anoda doğru hızlandırılır. Yüksek erime noktasına ve çok düşük buhar basıncına sahip bir metal olması nedeniyle, tungsten kullanılır ve elektron emisyonuna olanak sağlar. Elektron demeti, birkaç yüz eV ile 50 keV’a kadar değişen enerji aralığına sahip olup, bir ya da iki mercekle tarafından hassas olarak tek bir odak noktasına (1-5 nm) toplanır.

Görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle “*Raster düzeyinde*” taranır. Raster, bir katot ışınları tüpü veya bir televizyondaki tarama düzeni ilkesine benzer bir tarama şekli olup, bu sistemde bir elektron demetiyle yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, demet başlangıç pozisyonuna döner ve aşağı doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem, söz konusu yüzey alanı tamamen taranmaya kadar tekrarlanır (Skoog, et al., 1998). Elektronların örnek ile etkileşmesi, çeşitli sinyaller (X-ışınları, geri saçılan elektronlar, katot ışınları) üretir. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönünde) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürülebileceği bir bilgisayar sisteminde toplanır (Skoog, et al., 1998). Toplanıp görüntülenen sinyallerin her biri farklı özelliktedir. SEM’in odak derinliği çok yüksek olduğundan, yüzey hatlarının ve yüksekliklerinin belirlenmesinde son derece etkin bir tekniktir (Forsgren, 2006).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal sentez ve korozyon testleri GAMRY Reference 600™ potansiyostat/galvanostat/ZRA sisteminde yapılmış, veriler Gamry CMS100 yazılımı ile analiz edilmiştir.



Şekil 6.1 Elektrokimyasal sentez deney düzeneği

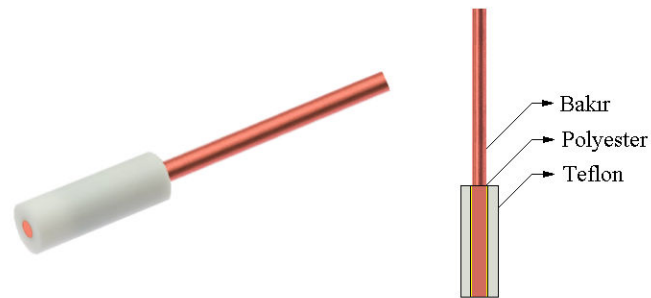
Elektrokimyasal sentez öncesinde, bakır elektrot yüzeyinin mekanik olarak zımparalanıp parlatılmasında, Gripo 1V taşlama parlatma cihazı kullanılmıştır.

6.2 Kullanılan Hücreler

Elektrokimyasal sentez ve korozyon testleri, beş rodajlı giriş bulunan sırasıyla 10 mL ve 100 mL hacimli farklı cam hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Girişlerden üç tanesi çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot olmak üzere üç farklı

elektrodun yerleştirilmesi amacıyla, diğer ikisi ise inert atmosferde çalışma yapmak üzere azot gazı girişi ve çıkışı için kullanılabilir.

6.3 Elektrokimyasal Sentez ve Korozyon Testlerinde Kullanılan Elektrotlar



Şekil 6.2 a) Bakır çalışma elektrodu b) çalışma elektrodunun hazırlanışının şematik gösterimi

Silindir şeklinde 4,1 mm çapında ve %99,9 saflıkta olan bakır çubuk, çalışılan yüzey alanının belirli ve sabit olması amacıyla, taban alanlarından biri açıkta kalacak şekilde teflon boru içerisine yerleştirilip, polyester ile gömülerek Şekil 6.2’de gösterildiği biçimde, yüzey alanı $0,1548 \text{ cm}^2$ olan bakır çalışma elektrodu hazırlanmıştır.

Sulu ortamda yapılan sentezlerde ve korozyon testlerinde referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot (Gamry Instruments, USA) kullanılmıştır. Susuz ortamdaki sentezlerde referans elektrot olarak, 1 mm kalınlığında ve 5 cm uzunluğundaki gümüş telin, daha uzun bir bakır tel ile birleştirilmesinden sonra gümüş kısım dışarıda kalacak şekilde cam boru içerisine sabitlenmesiyle hazırlanan Ag tel (pseudo referans elektrot) kullanılmıştır.

Tüm elektrokimyasal sentez işlemlerinde ve korozyon testlerinde karşıt elektrot olarak, 0,5 mm kalınlıkta Pt tel (CH Instruments, Inc.) kullanılmıştır.

Bakır çalışma elektrodu, elektrokimyasal sentez öncesinde Gripo 1V taşlama parlatma cihazında 1200 silikon karbür (SiC) kağıt zımpara kullanılarak zımparalandıktan sonra, ultrasonik banyoda önce 1:1 etanol - aseton karışımı (C_2H_6O , absolute, Riedel-de Haën - C_3H_6O , %99, Riedel-de Haën), sonra ultra saf su ile yıkanıp, basınçlı hava ile kurutulmuştur. Platin tel karşıt elektrot da ultrasonik banyoda, önce alkol-aseton karışımı, sonra su ile temizlendikten sonra; referans elektrot ise sadece saf su ile yıkandıktan sonra hücreye yerleştirilmiştir.

Tüm homopolimerlerin sentezinden önce, bakır elektrodun 0,3 M okzalik asit çözeltisinde ön işlem görmesiyle elde edilen kısmen pasifleştirilmiş bakır elektrot; çift kaplamaların sentezinde ise bakır elektrodun pirol içeren okzalik asit ortamında ince bir poli(pirol) film ile kaplanmasıyla oluşturulan, Cu/PPy modifiye bakır elektrot kullanılmıştır.

6.4 Elektrokimyasal Yöntemle Polimer Sentezi

6.4.1 Genel

Homopolimerler (PNEA, PNMA, PNMPy) ve çift kaplamaların (PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy, PPy/PNMeOPhPy) elektrokimyasal yöntemle sentezinde, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Tüm reaksiyonlar oda sıcaklığında ve atmosfere açık olarak gerçekleştirilmiştir. Kimyasalların tamamı yüksek saflıkta olup, aksi belirtilmedikçe Aldrich'den temin edilmiştir. Polimer sentezinin yapıldığı elektrokimyasal hücreler, kullanımdan önce sırasıyla kromik asit çözeltisi ve baz banyosunda bekletilerek yıkandıktan sonra, saf su ile durulanıp havada kurularak kullanılmıştır.

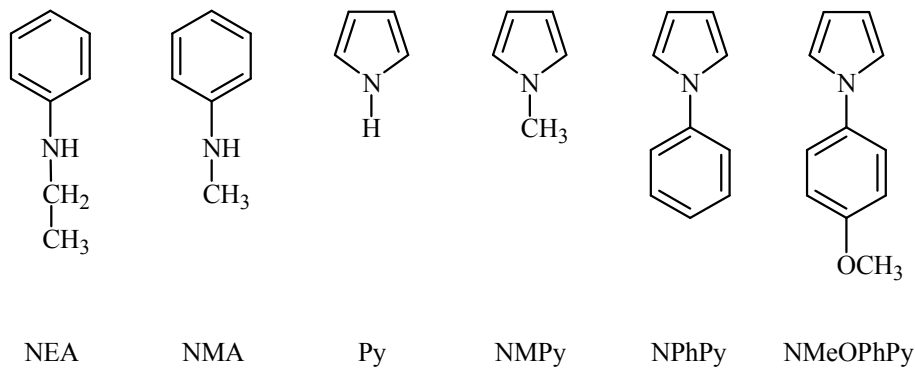
6.4.2 Materyaller

6.4.2.1 Monomerler

Bu çalışmada, *N*-etil anilin (*N*-etil benzenamin) (NEA), *N*-metil anilin (*N*-metil benzen amin) (NMA), pirol (1*H*-pirol) (Py), *N*-metil pirol (1-metil-1*H*-pirol) (NMPy), *N*-fenil pirol (1-fenil-1*H*-pirol) (NPhPy) ve *N*-metoksifenil pirol [1-(4-metoksifenil)-1*H*-pirol] (NMeOPhPy) monomerleri kullanılmıştır.

Elektrokimyasal sentezden önce NEA (C₈H₁₁N, %98), NMA (C₇H₉N, %98), NMPy (C₅H₇N, %99) ve Py (C₄H₅N, %98) monomerlerin 25 mL'lik balonlara konularak fraksiyonlu damıtma ile saflaştırılmasıyla elde edilen renksiz, saydam monomerler, 5 mL'lik amber şişelerde toplanarak azot atmosferi altında kapatılmış ve +4°C'deki buzdolabında muhafaza edilmişlerdir. Damıtma ile saflaştırılan monomerlerin 0,1 M'lık miktarı, reaksiyon ortamına mikropipet yardımı ile aktarılmıştır.

Çift kaplamaların sentezinde, saflaştırılmaksızın doğrudan kullanılan NPhPy (C₁₀H₉N, %99) ve NMeOPhPy (C₁₁H₁₁NO, %97) katı monomerler ile NMPy derişimi 0,015 M'da sabit tutulmuştur.



Şekil 6.3 Elektropolimerizasyonları gerçekleştirilen monomerlerin molekül yapıları

6.4.2.2 Çözücüler

NEA, NMA, NMPy ve Py monomerleri suda çözünebilmektedirler ve bunların homopolimerlerinin sentezinde çözücü olarak, iletkenliği 1×10^{-6} μS olan ultra saf su kullanılmıştır.

N-süstitüe pirol türevlerinden NPhPy ve NMeOPhPy monomerleri suda çözünmediklerinden, elektropolimerizasyonları susuz ortamda gerçekleştirilmiş olup çözücü olarak dielektrik sabiti yüksek (20°C 'de 37,5) olan ve elektrokimyada susuz ortam çalışmalarında en çok kullanılan çözücülerden biri olan asetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, %99,8) kullanılmıştır. Çözücünün dielektrik sabitinin yüksek olması, destek elektrolit olarak kullanılan bazı organik tuzların çözünürlüğünü arttırarak elektriksel iletkenliğin büyük olmasını sağlamaktadır (Hür, 2005).

6.4.2.3 Destek elektrolitler

Homopolimerlerin sentezi sulu ortamda gerçekleştirilmiş ve destek elektrolit olarak oksalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, %98) kullanılmıştır.

Poli(pirol) kaplı bakır elektrot (Cu/PPy) üzerinde PNMPy, PNPhPy ve PNMeOPhPy polimerlerinin sentezinde, destek elektrolit olarak lityum perklorat (LiClO_4 , %99,99) kullanılmıştır. Her iki destek elektrolit de oda sıcaklığında ve azot atmosferinde korunmuş olup, nem kapmamalarına özen gösterilmiştir.

6.4.3 Homopolimerlerin ve çift kaplamaların elektrokimyasal sentezi

Homopolimerlerin elektrokimyasal sentez parametrelerinin belirlenmesi amacıyla farklı son potansiyelerde, tarama hızlarında ve döngü sayılarında (sadece incelenen parametre değiştirilip, diğerleri sabit tutularak) polimer film biriktirildikten

sonra, kaplamaların korozyon performansları karşılaştırılmış ve en iyi korozyon performansı veren filme ait elektrokimyasal sentez parametreleri seçilmiştir.

Tüm homopolimerlerin sentezinden önce, bakır elektrodun 0,3 M okzalik asit ortamında -0,5 V ile +1,4 V potansiyel aralığında, 20 mV/s potansiyel tarama hızında, 3 döngü alınarak ön işlem görmesiyle hazırlanan “*kısmen pasifleştirilmiş*” bakır elektrot kullanılmıştır. Daha sonra ortama monomer eklenerek, aşağıda belirtilen koşullarda elektropolimerizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

6.4.3.1 PNEA homopolimerlerinin sentezi

PNEA kaplamalar bakır elektrot yüzeyinde, 0,1 M NEA içeren 0,3 M okzalik asit ortamında dönüşümlü voltametri yöntemiyle, -0,5 V ile +1,1 V ve -0,5 V ile +1,2 V potansiyel aralıklarında olmak üzere iki farklı son potansiyelde, 30 mV/s potansiyel tarama hızında, 20 döngü alınarak biriktirilmiştir.

6.4.3.2 PNMA homopolimerlerinin sentezi

PNMA kaplamalar bakır elektrot yüzeyinde, 0,1 M NMA içeren 0,3 M okzalik asit ortamında dönüşümlü voltametri yöntemiyle, -0,5 V ile +1,1 V potansiyel aralığında 50 mV/s potansiyel tarama hızında 20 döngü alınmasıyla biriktirilmiştir.

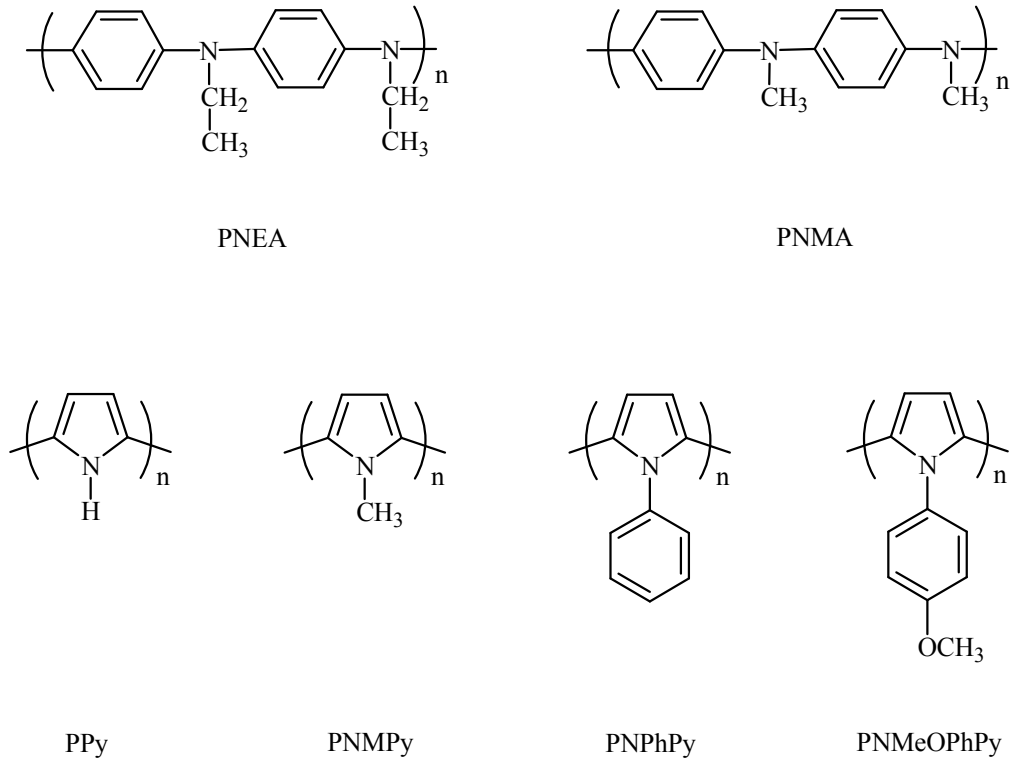
6.4.3.3 PNMPy homopolimerlerinin sentezi

PNMPy kaplamalar bakır elektrot yüzeyinde, 0,1 M NMPy içeren 0,3 M okzalik asit ortamında dönüşümlü voltametri yöntemiyle, +0,3 V ile +0,9 V potansiyel aralığında 20 mV/s potansiyel tarama hızında 30 döngü alınmasıyla biriktirilmiştir.

6.4.3.4 PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy çift kaplamalarının sentezi

Çift kaplamaların sentezi, bakır elektrodun 0,1 M Py içeren 0,3 M okzalik asit ortamında dönüşümlü voltametri yöntemiyle, +0,3 V ile +1,4 V potansiyel aralığında 50 mV/s potansiyel tarama hızında 5 döngü alınarak poli(piyrol) kaplanmasıyla elde edilen Cu/PPy modifiye elektrot üzerinde, aşağıda belirtilen elektropolimerizasyon şartlarında gerçekleştirilmiştir.

NMPy, NPhPy, NMeOPhPy monomerlerinin elektropolimerizasyonları, Cu/PPy modifiye elektrot yüzeyinde 0,015 M monomer ve 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamında (ACN-LiClO₄), 0 ile +1,4 V potansiyel aralığında 50 mV/s potansiyel tarama hızında 10 döngü alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.4 Bakır elektrotta biriktirilen polimerlerin molekül yapıları

6.5 Polimer Filmlerinin Karakterizasyonu

6.5.1 Dönüşümlü voltametri

Bakır yüzeyinde biriktirilen polimer filmlerin elektrokimyasal davranışları, monomer içermeyen sentez çözeltisinde (homopolimerler için 0,3 M okzalik asit ortamında, çift kaplamalar için 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamında), polimer ile kaplı bakır elektrodun dönüşümlü voltamogramlarının alınmasıyla incelenmiştir.

Polimer filmlerin difüzyon ve ince film karakterlerinin araştırılmasında, sentezin yapıldığı potansiyel aralığında, farklı tarama hızlarında elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve bu voltamogramlardaki polimere ait anodik ve katodik pik akım yoğunlukları, tarama hızına ve tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilmiştir.

Polimer filmlerinin kararlılığı, elektrokimyasal sentezin yapıldığı potansiyel aralığında ve tarama hızında, monomer içermeyen sentez çözeltisinde, polimerle kaplı elektrodun 50 döngülü dönüşümlü voltamogramlarının alınmasıyla incelenmiştir.

6.5.2 ATR-FTIR spektroskopisi

Monomerler ve bakır yüzeyinde sentezlenen homopolimerlerin FTIR spektrumları, ZnSe yansıtma elemanı içeren ATR- FTIR Spectrum One Perkin-Elmer spektrofotometrede alınmıştır.

6.5.3 UV-görünür bölge spektroskopisi

Bakır elektrotta sentezlenen *N*-süstitüe anilin türevi homopolimerler, metal yüzeyinden kazınarak dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözüldükten sonra, UV-gör. spektrumları Hitachi 150-20 UV-Vis. spektrofotometrede alınmıştır.

6.5.4 Taramalı elektron mikroskopi (SEM)

Kaplanmamış bakırın yüzey görüntüleri ile pasifleştirilmiş bakır ve homopolimer kaplı bakır yüzeylerinin morfolojik yapıları, Hitachi FE-SEM S4800 taramalı elektron mikroskobunda incelenerek mikrofotografları çekilmiş olup, çift kaplı bakırın yüzey fotoğrafları Jeol JSM 5600-LV cihazında elde edilmiştir.

6.6 Korozyon Testleri

Polimer ile kaplanmış ve kaplanmamış bakır elektrotların korozyon performansları, sülfürik asidin (H_2SO_4 , Fluka, %95-97) 0,1 M'lık çözeltisinde (pH=1,11) aşağıdaki yöntemlerle incelenmiştir.

6.6.1 Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden önce elektrotlar korozif çözeltiliye daldırılarak, 30 dakika süre ile açık devre potansiyelleri (E_{ocp}) izlenmiştir.

N-süstitüe anilin türevi polimerler ile kaplı bakır elektrotların potansiyodinamik polarizasyon (E -log i) eğrileri, 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde açık devre potansiyelinden başlayarak $\pm 0,250$ V potansiyel aralığında (-0,250 V katodik, +0,250 V anodik yönde) ve 0,001 V/s tarama hızıyla elde edilmiştir.

N-süstitüe pirol türevi polimerler ile kaplı bakır elektrotların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, açık devre potansiyelinden başlayarak +0,800 V anodik yönde, 0,001 V/s tarama hızıyla kaydedilmiştir.

6.6.2 Elektrokimyasal empedans ölçümleri

Elektrokimyasal empedans ölçümlerinden önce, elektrotlar korozif çözeltiliye daldırılarak 30 dakika süre ile açık devre potansiyelleri (E_{ocp}) izlenmiştir.

Polimer ile kaplanmış ve kaplanmamış bakır elektrotların elektrokimyasal empedans ölçümleri, açık devre potansiyelinde, 100 kHz ile 10 mHz frekans aralığında ve 10 mV AC genlikte yüzey taraması yapılarak kayıt edilmiştir. Elde edilen EIS eğrileri, Nyquist diyagramları ile verilmiştir.

Empedans verilerinin analizinde ZSimpWin 3.21 yazılımı kullanılmıştır. Deneysel empedans eğrileri ile örtüşen eşdeğer devre, elektriksel devreleri bilinen teorik empedans diyagramları ile benzeşim (simülasyon) yapılarak belirlenmiştir. Seçilen eşdeğer devrenin deneysel verilere uygunluğunun değerlendirilmesinde, teorik ve deneysel noktalar arasındaki farkların karelerin toplamı olan χ^2 değeri göz önünde bulundurulmuştur.

6.6.3 Açık devre potansiyelinin (open circuit potential, OCP) zamanla değişiminin izlenmesi

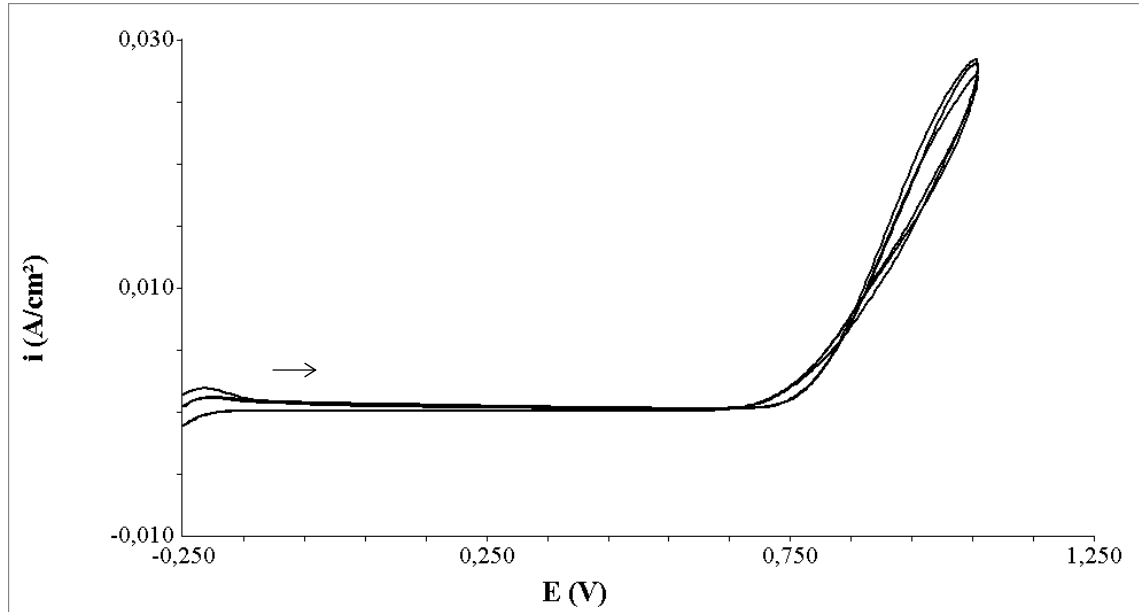
Çift kaplı bakır elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki açık devre potansiyelleri 5 gün boyunca izlenerek, değişen E_{ocp} değerleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Poli(*N*-Etil anilin) (PNEA) Filmlerinin Sentezi

7.1.1 Platin üzerinde poli(*N*-etil anilin) sentezi

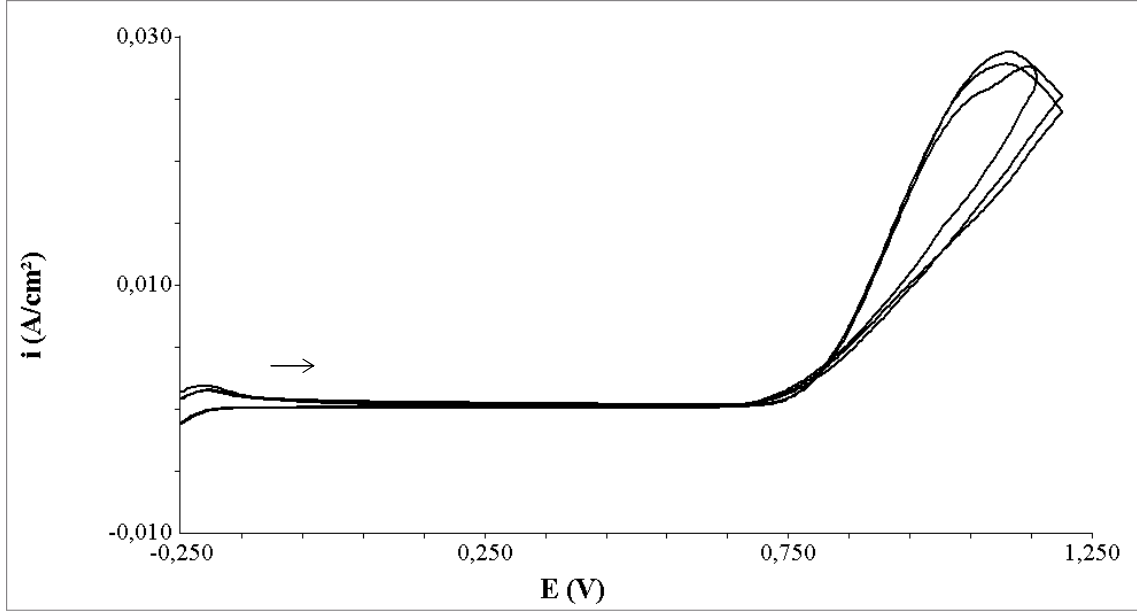
Aktif metaller (Al, Fe, Cu, çelik, pirinç vs.) üzerinde polimer film biriktirilmesi sürecinde çözülden, monomerden ve metalden gelen piklerin ayırt edilmesi amacıyla polimer sentezi öncelikle platin, altın gibi inert metaller üzerinde denenmektedir. Bu amaçla platin elektrodun 0,3 M okzalik asit içerisindeki elektrokimyasal davranışı ile monomer içeren okzalik asit ortamındaki davranışı sırasıyla incelenmiştir.



Şekil 7.1 Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında kaydedilen 3 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,1 V; $v=30$ mV/s)

Şekil 7.1 ve Şekil 7.2’de görülen voltamogramlarda, Pt elektrodun monomer içermeyen 0,3 M okzalik asit ortamındaki (pH=1,05) elektrokimyasal davranışı, bakır elektrotta PNEA sentezinin yapıldığı potansiyel aralıklarında incelenmiştir. +0,740 V

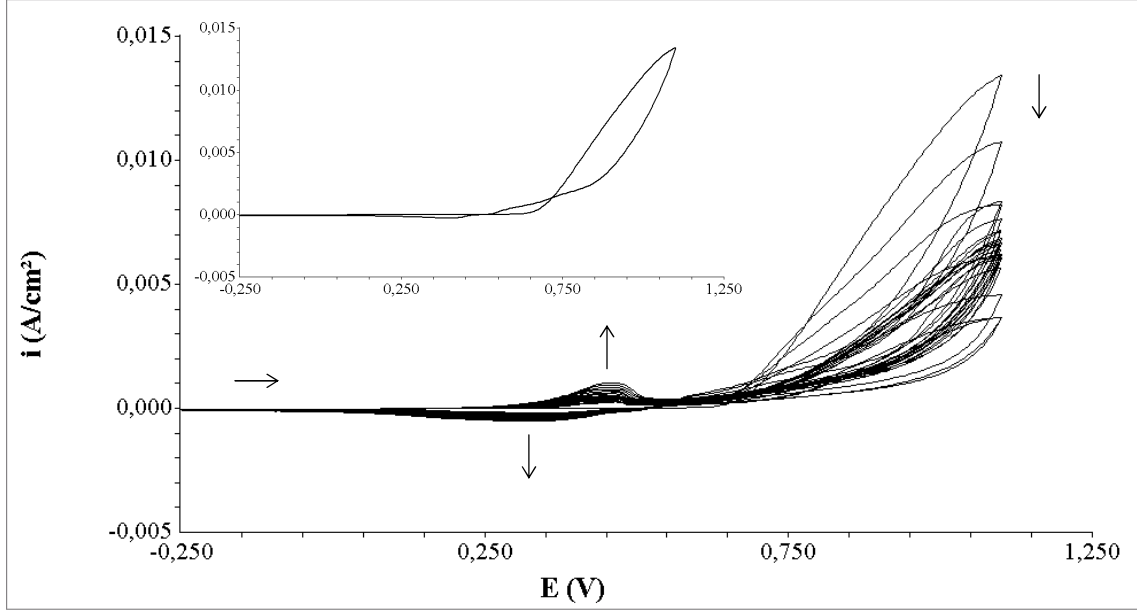
potansiyelde okzalik asidin yükseltgenmesi görülmekte, döngü sayısının artmasıyla pik akımlarında ve pik potansiyellerinde bir değişiklik gözlenmemektedir.



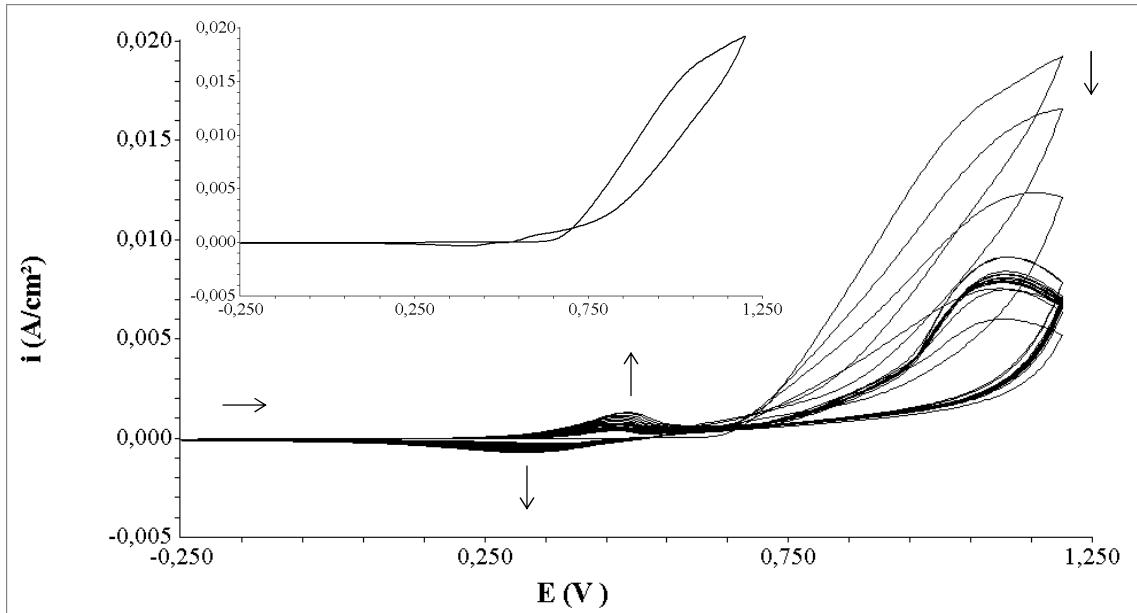
Şekil 7.2 Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında kaydedilen 3 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,2 V; $v=30$ mV/s)

Şekil 7.3 ve Şekil 7.4’de, Pt elektrotta 0,1 M *N*-etil anilin içeren 0,3 M okzalik asit ortamında sırasıyla +1,1 V ve +1,2 V son potansiyellerde kaydedilen çok döngülü voltamogramlar verilmektedir. Şekil 7.1 ve Şekil 7.3 kıyaslandığında, okzalik asit ortamında +0,740 V’da gözlenen yükseltgenmenin monomer varlığında +0,640 V’da başladığı (monomerin yükseltgenmesi), sonraki döngülerde bu yükseltgenmenin daha anodik potansiyelde başladığı (anodiğe kaydığı) ve pik akımının giderek azaldığı görülmektedir. Monomerin yükseltgenmesine ait pik akımının azalması ve yükseltgenmenin anodiğe kayması, *N*-etil anilinin polimerleştiğini ve platin yüzeyinin kaplandığını göstermektedir. Şekil 7.3’de iç kısımda verilen voltamogramda +1,1 V son potansiyeldeki polimerizasyonun ilk döngüsü gösterilmektedir. İlk döngüden itibaren monomerin yükseltgenmesi ile oluşan polimere ait indirgenme piki, geri dönüşte (katodik taramada) +0,320 V’da fark edilebilmektedir; ikinci döngüden itibaren

de poli(*N*-etil anilin) polimerin yükseltgenmesine ait pik +0,460 V'da görülebilmektedir.



Şekil 7.3 Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,1 V; $v=30$ mV/s)

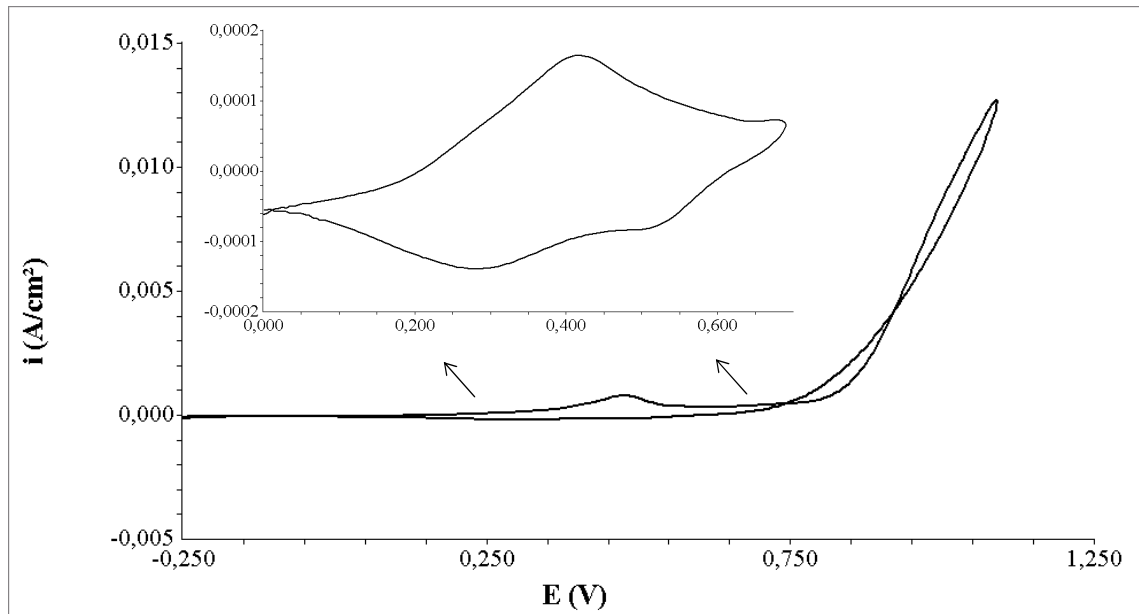


Şekil 7.4 Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,2 V; $v=30$ mV/s)

Şekil 7.3 ve Şekil 7.4’de verilen farklı son potansiyelerde PNEA sentezine ait voltamogramlarda, polimere ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri belirgin olarak görülebilmektedir; 20 döngü sonrasında her iki son potansiyelde de PNEA biriktirilmiş ve platin yüzeyinde şeffaf, açık mavi renkli film oluştuğu gözlenmiştir.

Poli(*N*-etil anilin)in platin üzerinde sentezlenmesine ait voltamogramlarda polimere ait yükseltgenme-indirgenme piklerinin görülmesi, oluşan filmin elektroaktif olduğuna işaret etmektedir. Bununla birlikte, elde edilen filmin (polimer kaplı elektrodun) monomersiz ortamdaki elektrokimyasal davranışının incelenmesi, polimerin iletken olup olmadığını net olarak belirtmektedir.

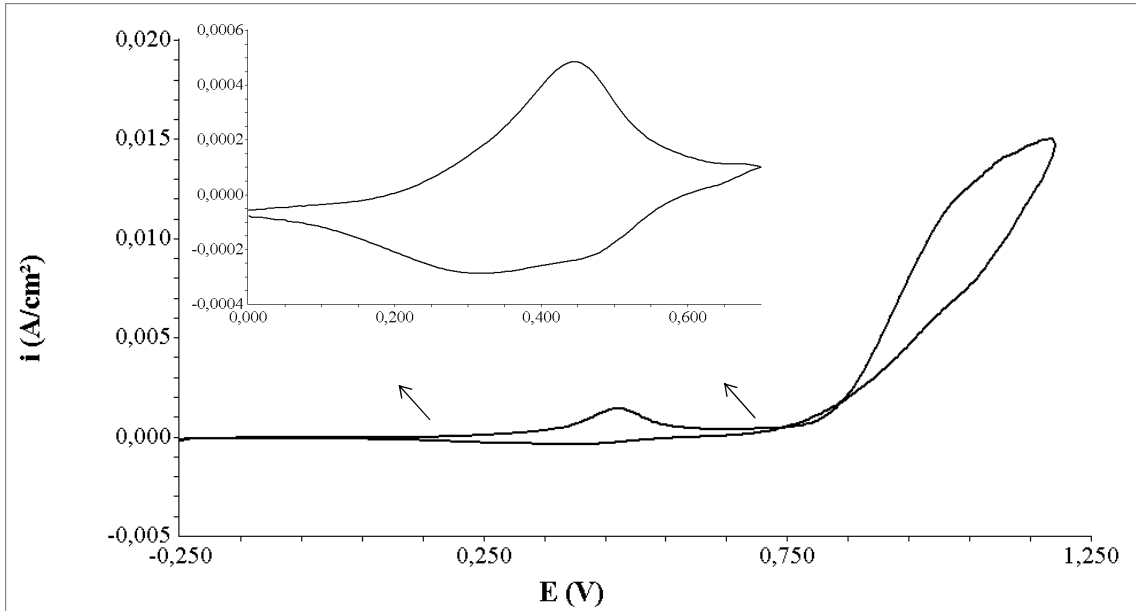
Şekil 7.5 ve Şekil 7.6’da, sırasıyla +1,1 V ve +1,2 V son potansiyelde biriktirilen PNEA filmlerinin, monomer içermeyen oksalik asit ortamındaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Böylelikle monomersiz ortamda elektrosentezin yapıldığı potansiyel aralığında gözlenen yükseltgenme-indirgenme pikleri, biriken filme ait olduğundan polimerin elektroaktif olup olmadığı anlaşılabilir.



Şekil 7.5 Pt elektrotta sentezlenen PNEA(1,1 V) filminin 0,3 M $H_2C_2O_4$ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,1 V; $v=30$ mV/s)

Bu voltamogramdaki polimerin yükseltgenme ve indirgenmesinin yer aldığı aralığa yakından bakılacak olursa, iç kısımdaki şekilde 0 ile +0,7 V aralığında filmin redoks davranışı daha belirgin olarak görülebilmektedir.

Şekil 7.5 ve Şekil 7.6 karşılaştırıldığında, +1,2 V son potansiyelde sentezlenen PNEA(1,2 V) filmine ait yükseltgenme akım yoğunluğunun ($i_{pa} = 485 \mu\text{A}/\text{cm}^2$); +1,1 V son potansiyelde sentezlenen PNEA(1,1 V) filminin yükseltgenme akım yoğunluğundan daha fazla ($i_{pa} = 165 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) olduğu görülmektedir.



Şekil 7.6 Pt elektrotta sentezlenen PNEA(1,2 V) filminin 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,2 V; $v=30 \text{ mV/s}$)

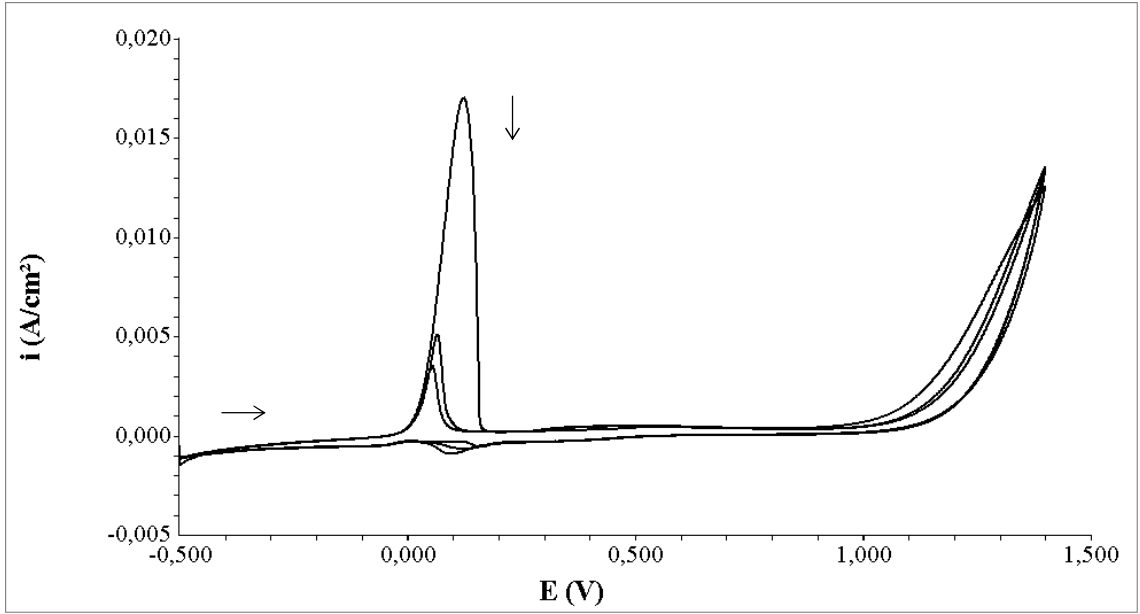
7.1.2 Bakır üzerinde poli(*N*-etil anilin) sentezi

7.1.2.1 Pasifleştirme potansiyel tarama hızının belirlenmesi

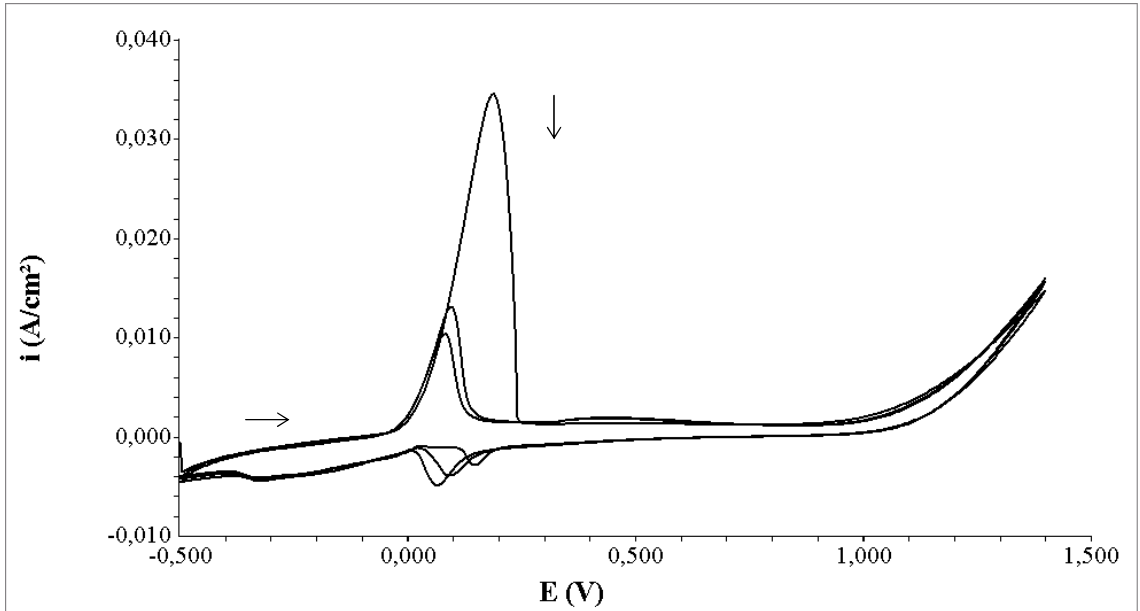
Bakır üzerinde asidik ortamda *N*-etil anilin polimerleştirilmesi sırasında, monomerin yükseltgendiği koşullarda metal çözünmesinin minimum olması,

polimerleşmenin giderek daha baskın olması gerekmektedir. Metalin çözünmesini azaltmak üzere pasifleştirilmesi sık kullanılan yöntemlerden biridir ve okzalik asidin bakırı pasifleştirmesine ait çalışmalar bulunmaktadır (Tüken, et al., 2004c, d). Literatürde bakır yüzeyinde poli(pirol) sentezinden önce, bakır elektrodun 0,3 M okzalik asit ortamında dönüşümlü voltametri yöntemiyle, 4 mV/s tarama hızında 3 döngü ile pasifleştirildiği belirtilmektedir (Herrasti, et al., 2007). PNEA sentezinden önce, literatürde belirtilen koşullarda bakır elektrot pasifleştirilmiş; ancak elde edilen pasif tabaka üzerinde PNEA sentezine ait anlamlı voltamogram elde edilememiştir. Bunun üzerine farklı potansiyel aralıkları ve farklı tarama hızlarında bakır elektrodun pasifleştirilmesi denenmiş ve -0,5 +1,4 V potansiyel aralığında, 20 mV/s tarama hızında 3 döngü ile yapılan pasifleştirmenin etkili olduğu bulunmuştur.

Şekil 7.7 ve Şekil 7.8’de, bakır elektrodun 0,3 M okzalik asit ortamında farklı tarama hızlarında pasifleştirilmesine ait voltamogramlar verilmektedir. Her iki voltamogramda 0 V’da başlayan yükseltgenme piki, bakırın okzalik asit ortamında çözünmesine aittir. +0,92 V’da gözlenen pik, sulu çözeltideki oksijen çıkışını göstermektedir (literatürde oksijen çıkışı +0,925 V olarak belirtilmektedir) (Tüken, 2004c). Geri dönüşte (katodik taramada) +0,2 V’da gözlenen pik, çözeltide oluşan bakır bileşiklerinin indirgenmesine aittir. Bakırın çözünmesine ait ilk döngüde gözlenen pik akımının giderek azalması, bakırın giderek daha az çözündüğünü göstermektedir. Üç döngü sonunda bakır elektrot çözeltiden çıkarıldığında, yüzeyinin mat pembe renk aldığı, zımparalanmış bakır yüzeyinden tamamen farklı görünümde olduğu gözlenmiştir. Her iki voltamogram karşılaştırıldığında, 20 mV/s tarama hızında kaydedilen voltamogramda bakırın çözünme pikinin daha yayvan olduğu görülmektedir. Ayrıca Bölüm 7.1.5’de tartışılacak olan SEM görüntüleri, kısmen pasifleştirilmiş bakır ile pasifleşmemiş bakırın ve farklı tarama hızlarında pasifleştirilen bakır yüzeylerinin farkını ortaya koymaktadır.

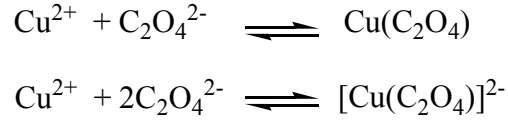


Şekil 7.7 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında 4 mV/s tarama hızında kaydedilen 3 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,4 V)

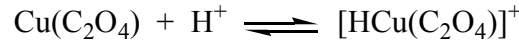


Şekil 7.8 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında 20 mV/s tarama hızında kaydedilen 3 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,4 V)

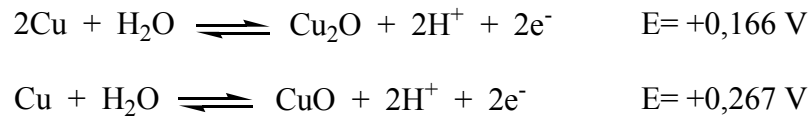
Okzalit anyonlarının, bakır katyonları ile kararlı kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Okzalit anyonları ($C_2O_4^{2-}$) özellikle bakır (II) (Cu^{2+}) katyonları ile 1:1 ve 1:2 oranında reaksiyona girerek bakır okzalit kompleksleri meydana getirirler.



Ayrıca ortamın asitliğine bağlı olarak, 1:1 oluşan okzalit kompleksi aşağıdaki gibi protonlanabilir:



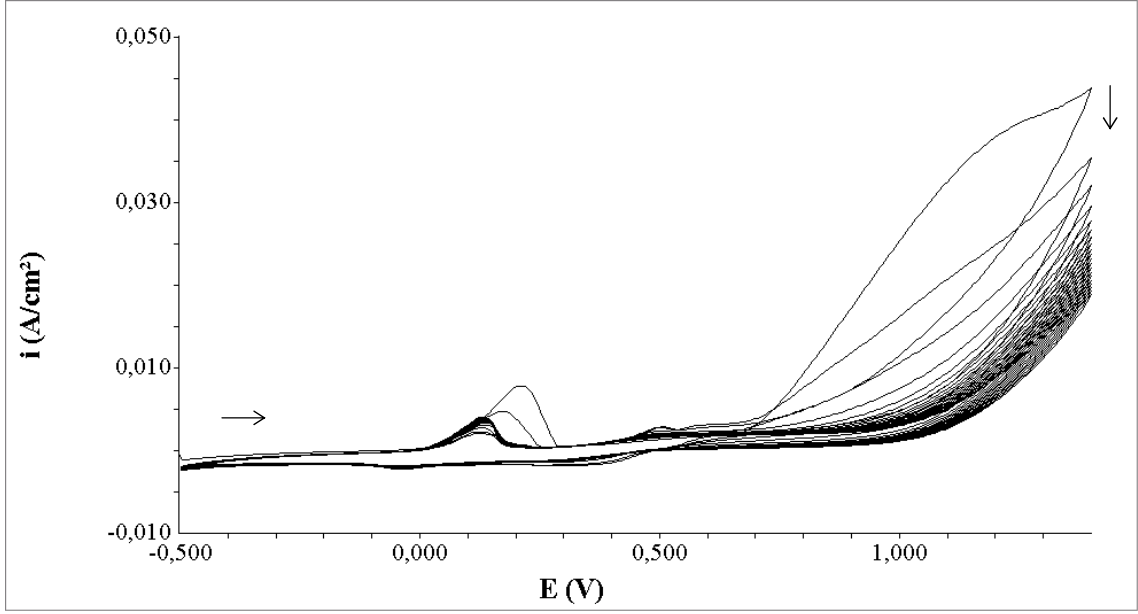
Zouaoui ve grubu, Cu^{2+} ve $C_2O_4^{2-}$ içeren çözeltide $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ kompleksinin en kararlı olduğunu belirtmiştir (Zouaoui, et al., 1999). Bu nedenle pasif tabaka, bakır (I, II) oksitleri ve bakır okzalattan oluşmaktadır. Oksidasyon-pasifleşme pikinin potansiyel aralığı, bakır oksitlerin oluşumu için aşağıda hesaplanan potansiyel değerlerini kapsamaktadır.



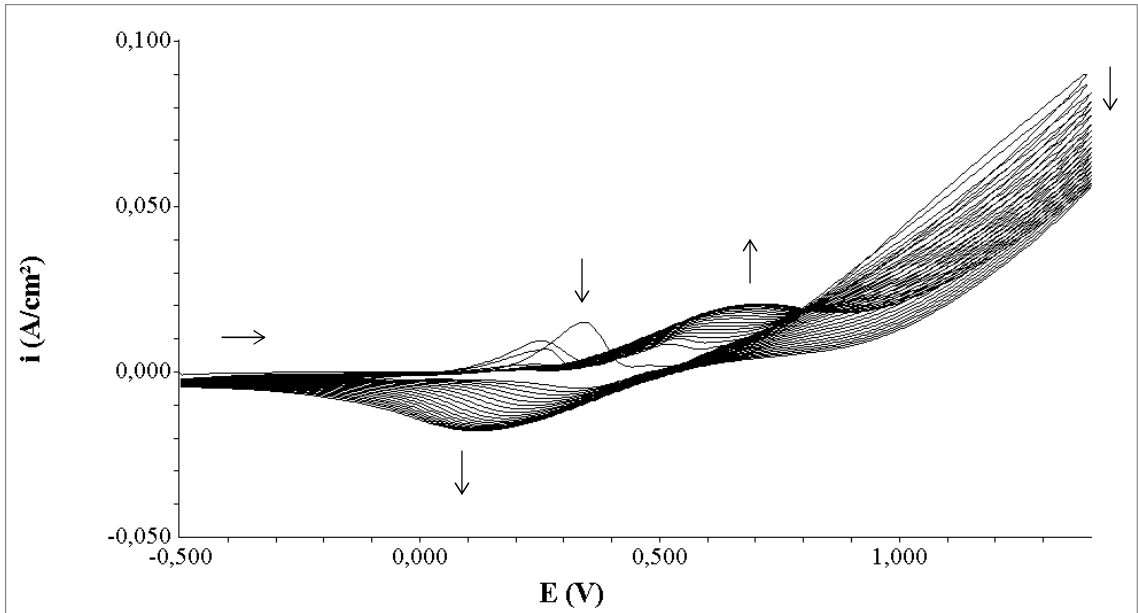
+0,920 V'daki akım artışı oksijen gazı çıkışına aittir, geri dönüşte +0,2 V'da görülen katodik pik, bakır (I, II) bileşiklerinin indirgenmesine aittir (Tüken, et al., 2004d).

Şekil 7.9'da 4 mV/s tarama hızında okzalik asit içerisinde pasifleştirilen bakır elektrodun, 0,1 M *N*-etil anilin içeren 0,3 M okzalik asit çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Monomerin +0,650 V civarında yükseltgenmesi ile başlayan pik akımı giderek azalırken; polimere ait yükseltgenme-indirgenme piklerinde önce artma sonra azalma gözlenmiş olup, düzenli olarak artış olmamaktadır. Buna göre, düşük hızda oluşturulan pasif tabakanın, polimer sentezi için yeterince elverişli olmadığı; buna karşılık Şekil 7.10'da görüldüğü gibi 20 mV/s tarama

hızında pasifleştirilen bakır yüzeyinde polimerleşme sırasında değişimin daha düzenli olduğu anlamlı voltamogramlar elde edilebildiği görülmektedir.



Şekil 7.9 4 mV/s tarama hızında pasifleştirilen bakır elektrotta PNEA sentezi



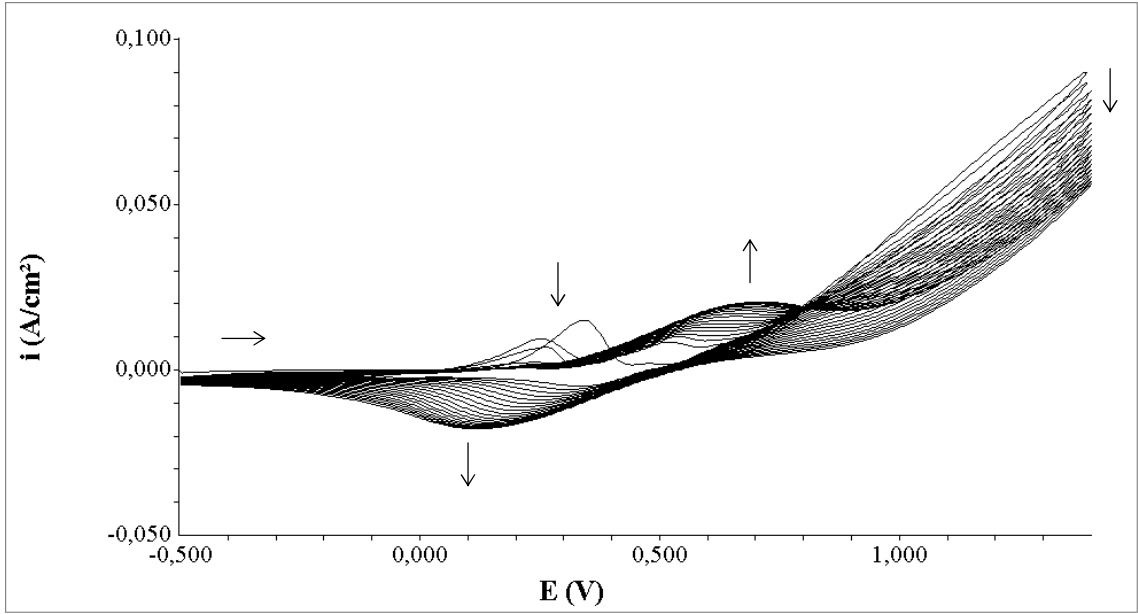
Şekil 7.10 20 mV/s tarama hızında pasifleştirilen bakır elektrotta PNEA sentezi

Pasifleştirilmesine ait voltamogramı Şekil 7.8'de verilen bakır elektrot yüzeyinde, *N*-etil anilinin optimum elektropolimerizasyon koşulları (potansiyel aralığı, tarama hızı, döngü sayısı) araştırılmıştır.

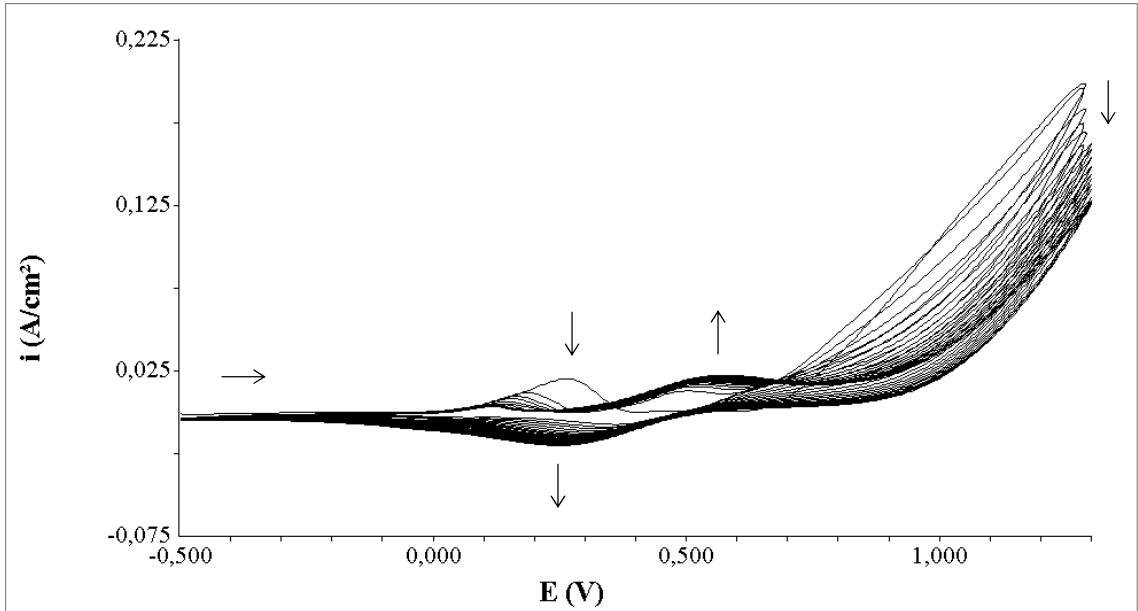
7.1.2.2 PNEA sentezinde son potansiyelin belirlenmesi

Bakır üzerinde poli(*N*-etil anilin) sentezinde, asit derişimi literatürde tercih edilen okzalik asit derişimi olan 0,3 M (Herrasti, et al., 2007; Yağın, et al., 2005, 2006 a; Shah and Iroh, 2002), monomer derişimi ise genellikle çalışılan monomer derişimi olan 0,1 M olarak seçilmiştir. Son potansiyel, tarama hızı ve döngü sayısının belirlenmesinde sırasıyla aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

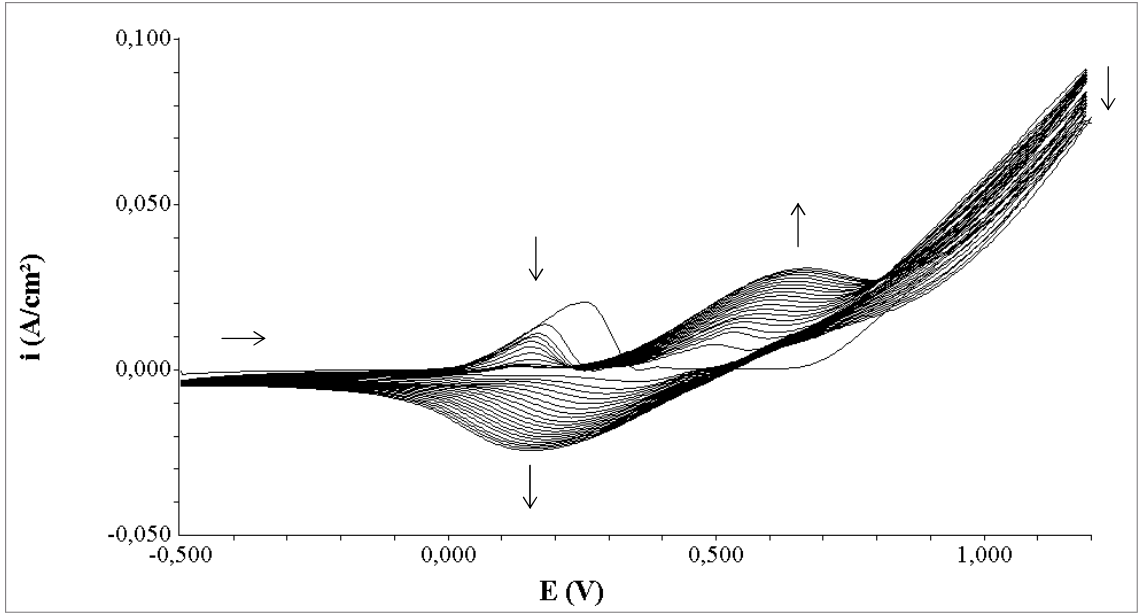
Son potansiyelin belirlenmesi için 20 mV/s tarama hızında 20 döngü sayısında farklı son potansiyelerde (+1,4 V, +1,3 V, +1,2 V, +1,1 V) *N*-etil anilinin elektropolimerizasyonu ile bakır yüzeyinde poli(*N*-etil anilin) biriktirilmiş ve PNEA kaplı bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında elektrokimyasal empedans ölçümleri alınarak, elde edilen Nyquist diyagramlarından PNEA filmlerinin korozyon performansları karşılaştırılmıştır.



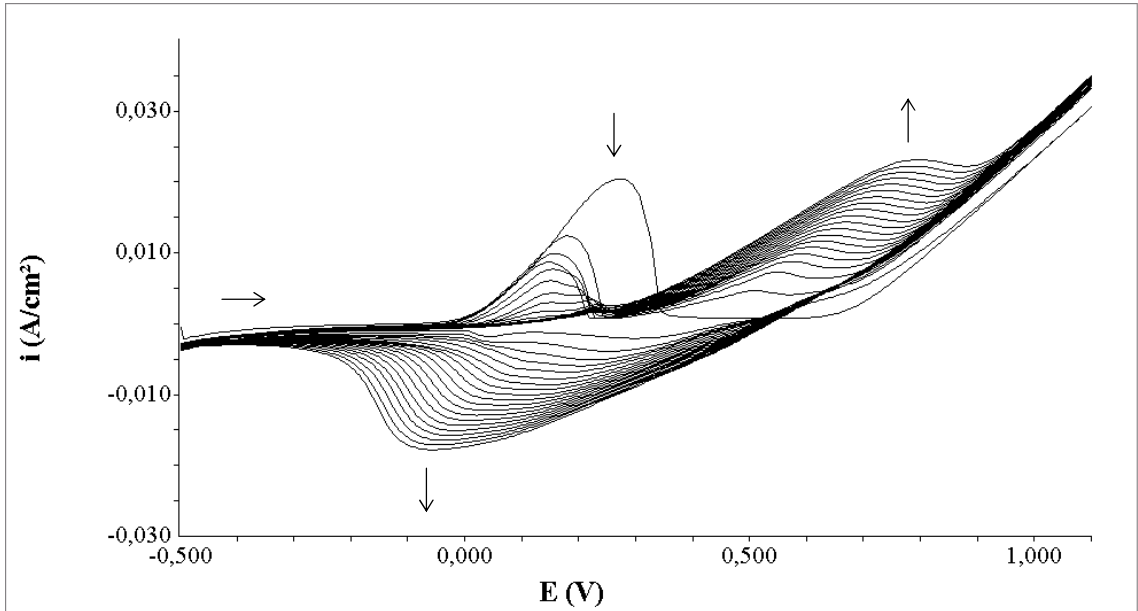
Şekil 7.11 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,4 V; $v=20$ mV/s)



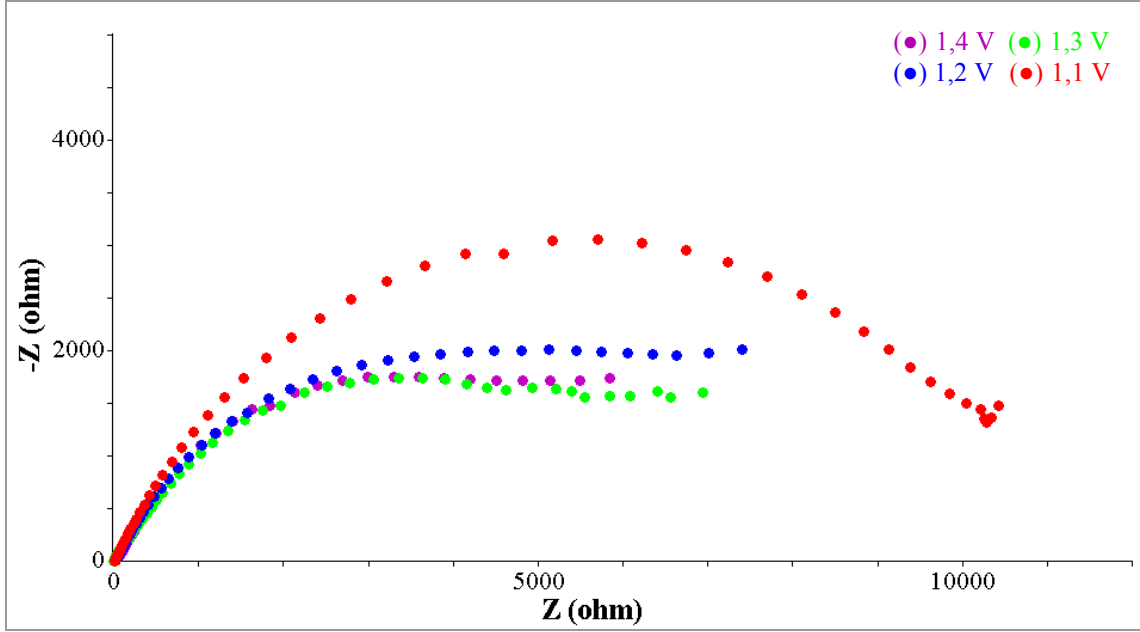
Şekil 7.12 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,3 V; $v=20$ mV/s)



Şekil 7.13 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V; $\nu=20$ mV/s)



Şekil 7.14 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; $\nu=20$ mV/s)



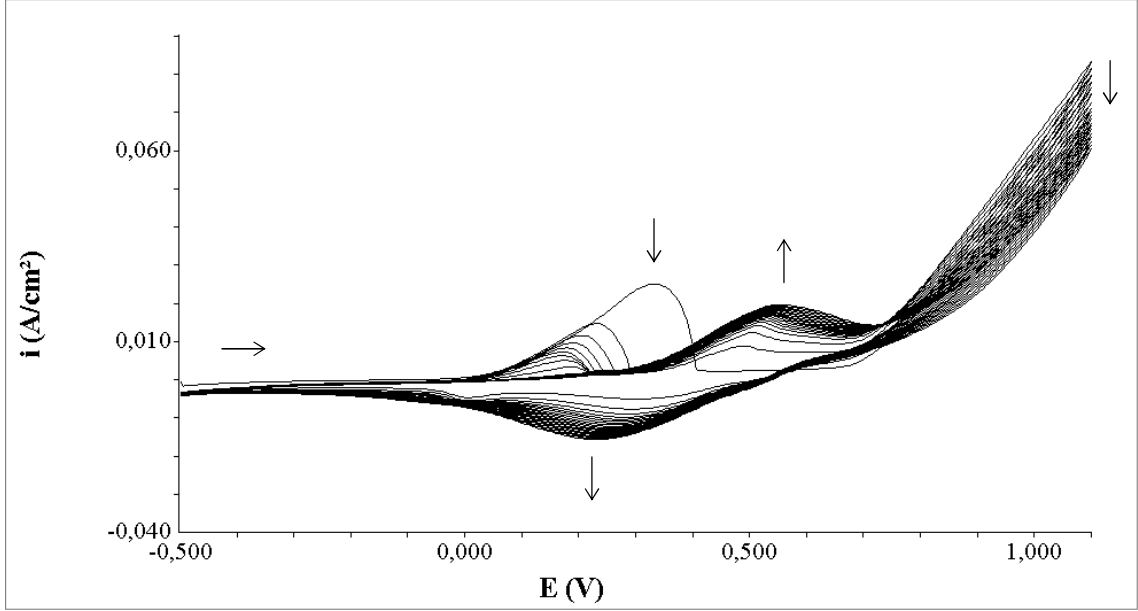
Şekil 7.15 Farklı son potansiyelerde 20 mV/s tarama hızında 20 döngüde biriktirilen PNEA filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 7.15’de aynı tarama hızında, aynı döngü sayısında farklı son potansiyelerde elektrokimyasal olarak biriktirilen PNEA kaplamaların, filmlerin biriktirilmesinin hemen ardından 0,1 M H₂SO₄ ortamında alınan elektrokimyasal empedans ölçümleri karşılaştırılmaktadır. En fazla dirence sahip PNEA kaplamanın, +1,1 ve +1,2 V son potansiyelde biriktirilen kaplamalar oldukları görülmektedir; bu nedenle bakır elektrotta PNEA kaplamalar +1,1 ve +1,2 V olmak üzere iki farklı son potansiyelde biriktirilmiştir.

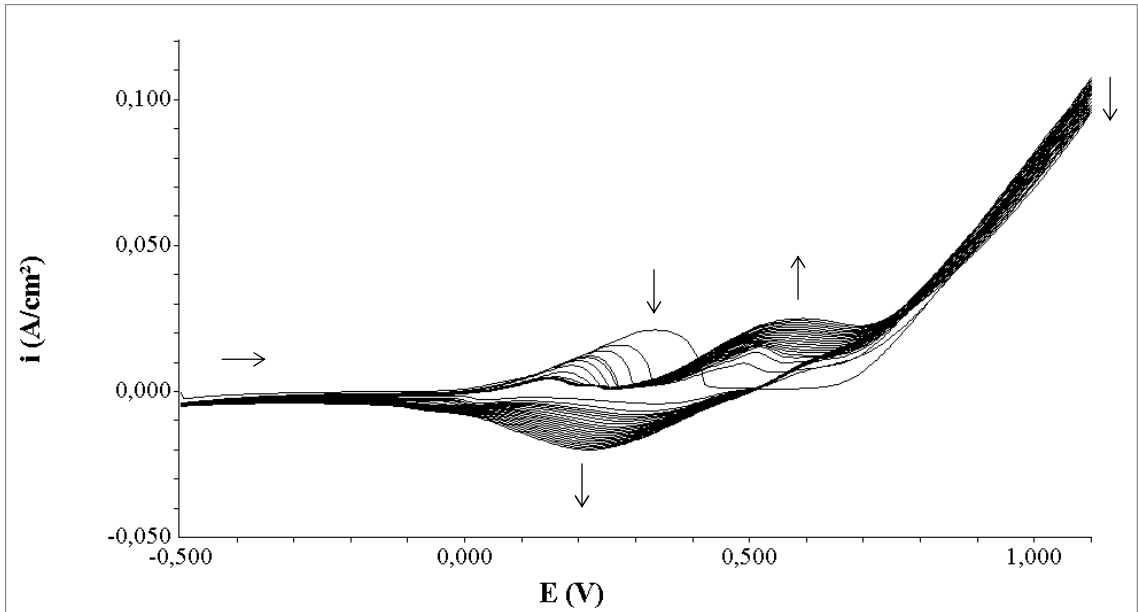
7.1.2.3 PNEA sentezinde tarama hızının belirlenmesi

Bakır elektrotta PNEA sentezinde tarama hızını belirlemek amacıyla, +1,1 V ve +1,2 V olan her iki son potansiyel için 20 döngü sayısında, 50, 30, 20, 10 mV/s olmak üzere farklı tarama hızlarında PNEA biriktirilmiş ve polimer kaplı bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında elektrokimyasal empedans ölçümleri alınarak, filmlerin korozyon performansları karşılaştırılmıştır.

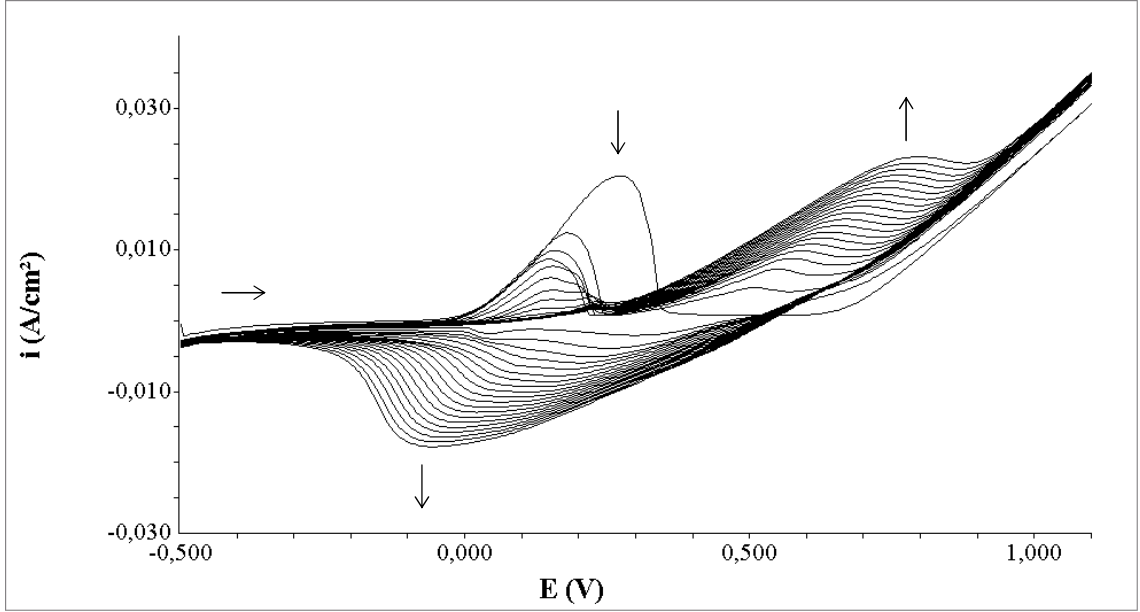
+1,1 V son potansiyelde tarama hızının belirlenmesi



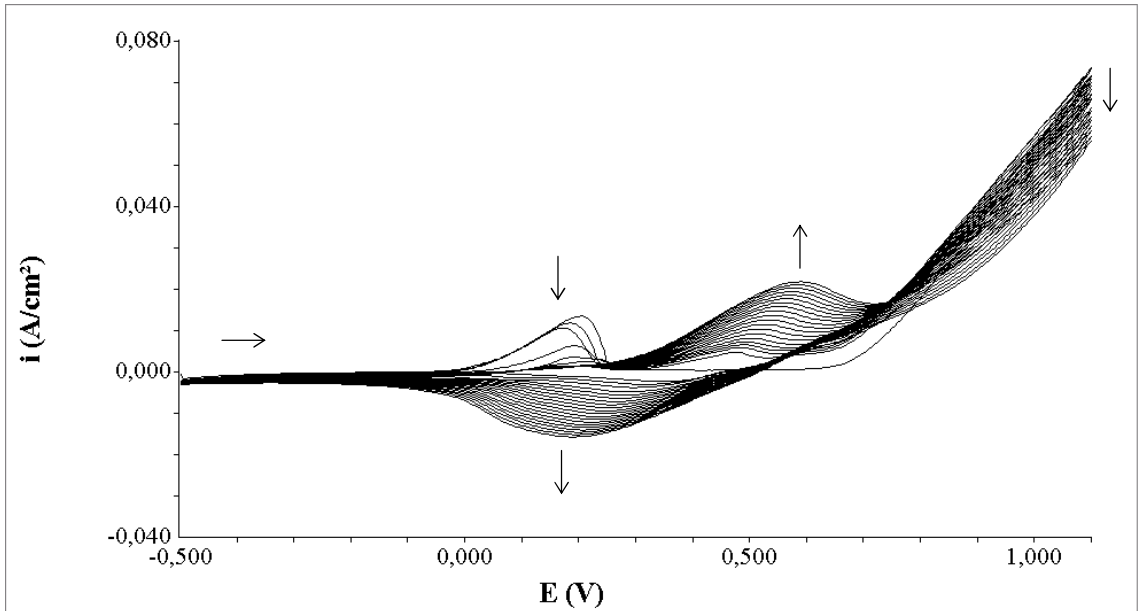
Şekil 7.16 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NEA ortamında 50 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)



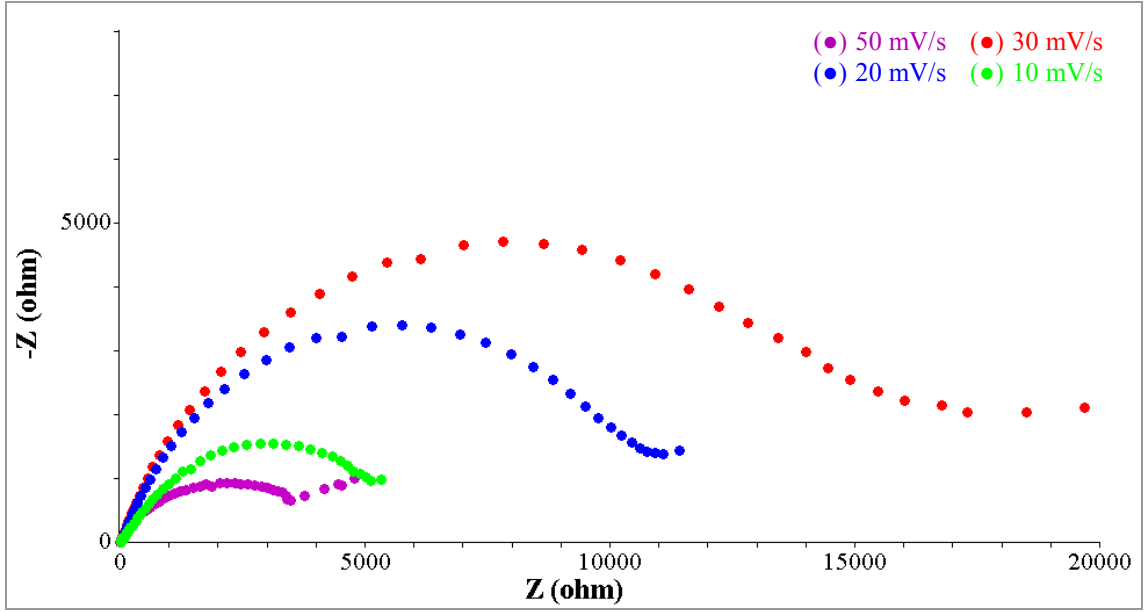
Şekil 7.17 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NEA ortamında 30 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)



Şekil 7.18 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NEA ortamında 20 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)



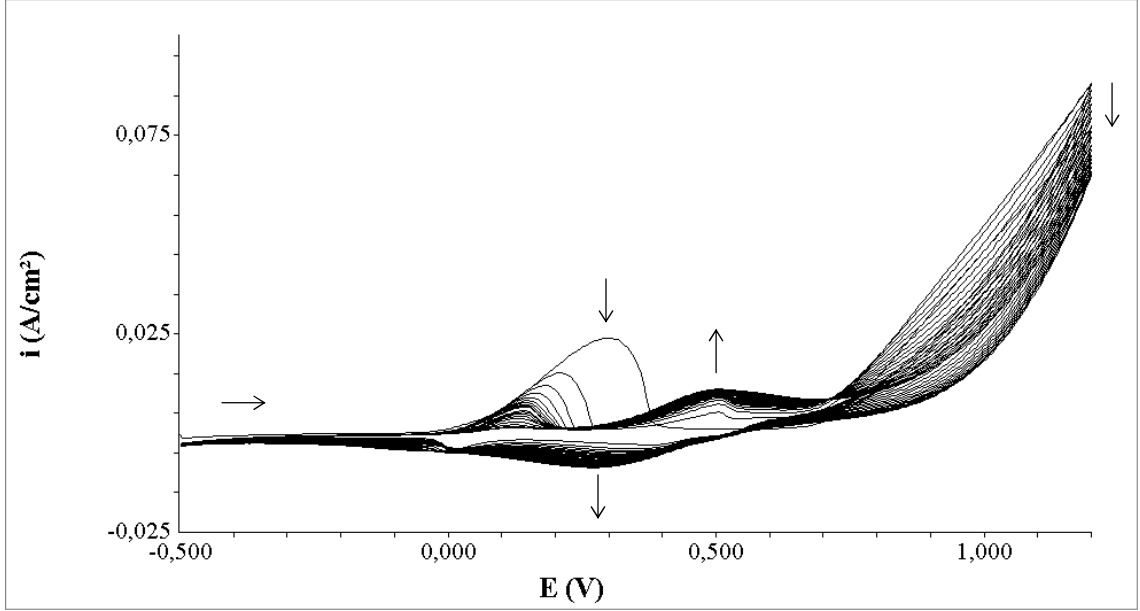
Şekil 7.19 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NEA ortamında 10 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)



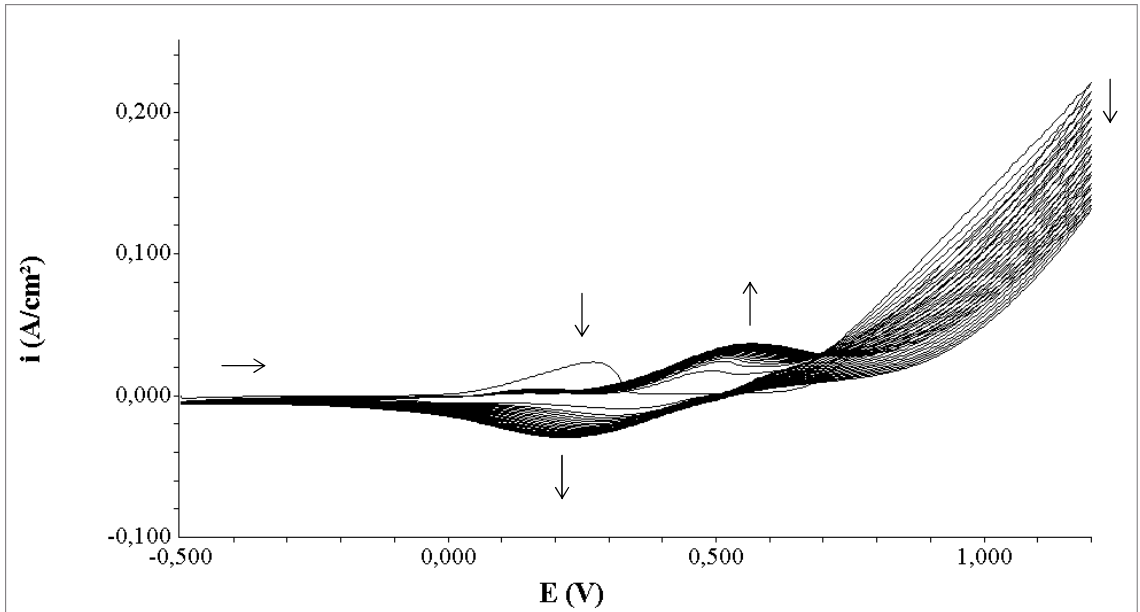
Şekil 7.20 Farklı tarama hızlarında +1,1 V son potansiyelde 20 döngüde biriktirilen PNEA filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 7.20’de aynı son potansiyelde (+1,1 V), aynı döngü sayısında (20 döngü) farklı tarama hızlarında elektrokimyasal olarak biriktirilen PNEA filmlerinin, 0,1 M H₂SO₄ ortamında alınan elektrokimyasal empedans ölçümleri karşılaştırılmaktadır. En fazla dirence sahip PNEA kaplamanın, 30 mV/s tarama hızında biriktirildiği görülmektedir; bu nedenle bakır elektrotta PNEA kaplamalar +1,1 V son potansiyel için 30 mV/s optimum potansiyel tarama hızında biriktirilmiştir.

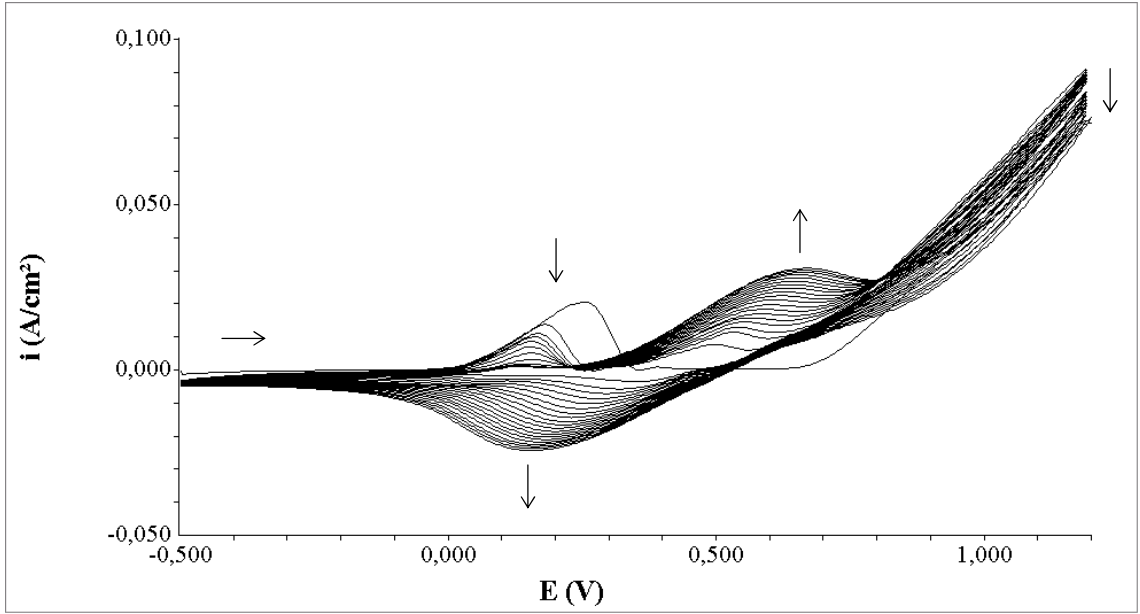
+1,2 V son potansiyelde tarama hızının belirlenmesi



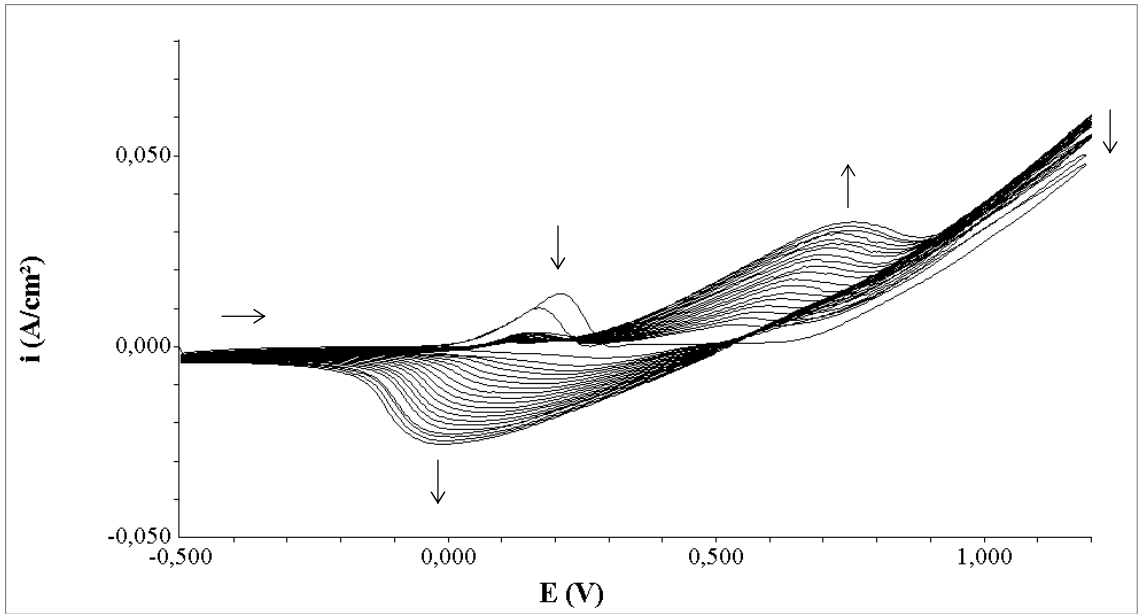
Şekil 7.21 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NEA ortamında 50 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V)



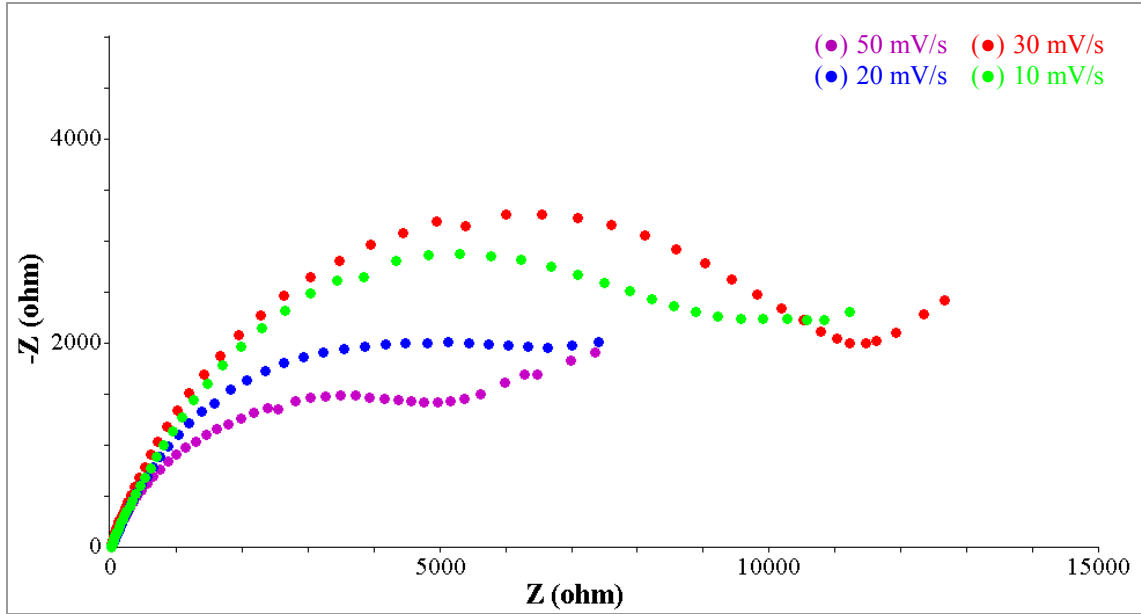
Şekil 7.22 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NEA ortamında 30 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V)



Şekil 7.23 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NEA ortamında 20 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V)



Şekil 7.24 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NEA ortamında 10 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V)



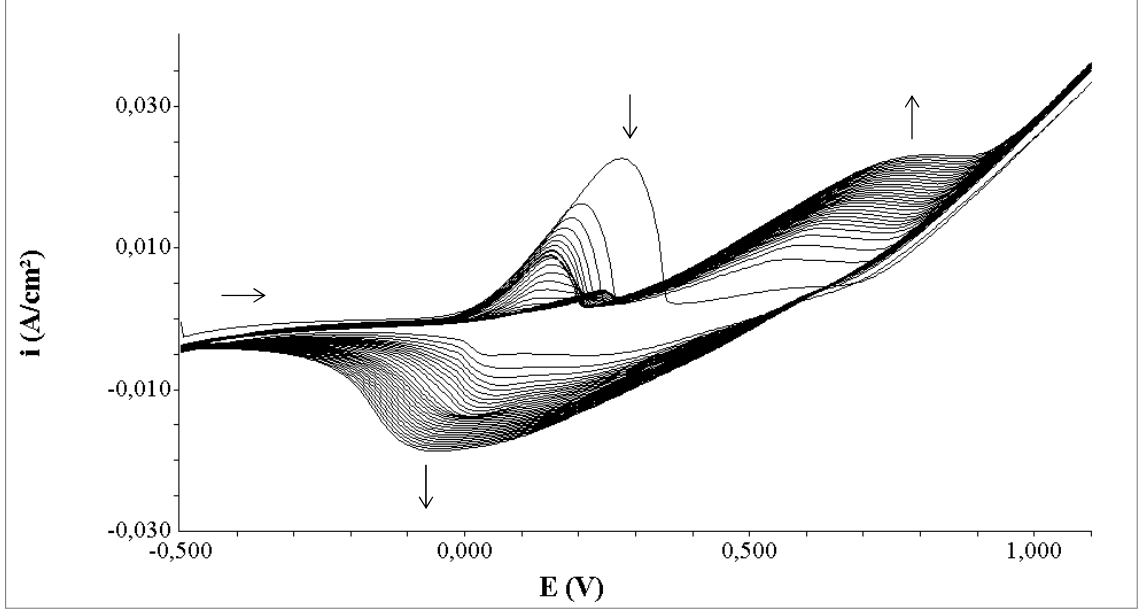
Şekil 7.25 Farklı tarama hızlarında +1,2 V son potansiyelde 20 döngüde biriktirilen PNEA filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 7.25’de aynı son potansiyelde (+1,2 V), aynı döngü sayısında (20 döngü) farklı tarama hızlarında elektrokimyasal olarak biriktirilen PNEA filmlerinin, 0,1 M H₂SO₄ ortamında alınan elektrokimyasal empedans ölçümleri karşılaştırılmaktadır. En fazla dirence sahip PNEA kaplamanın, 30 mV/s tarama hızında biriktirildiği görülmektedir; bu nedenle bakır elektrotta PNEA kaplamalar +1,2 V son potansiyel için 30 mV/s optimum potansiyel tarama hızında biriktirilmiştir.

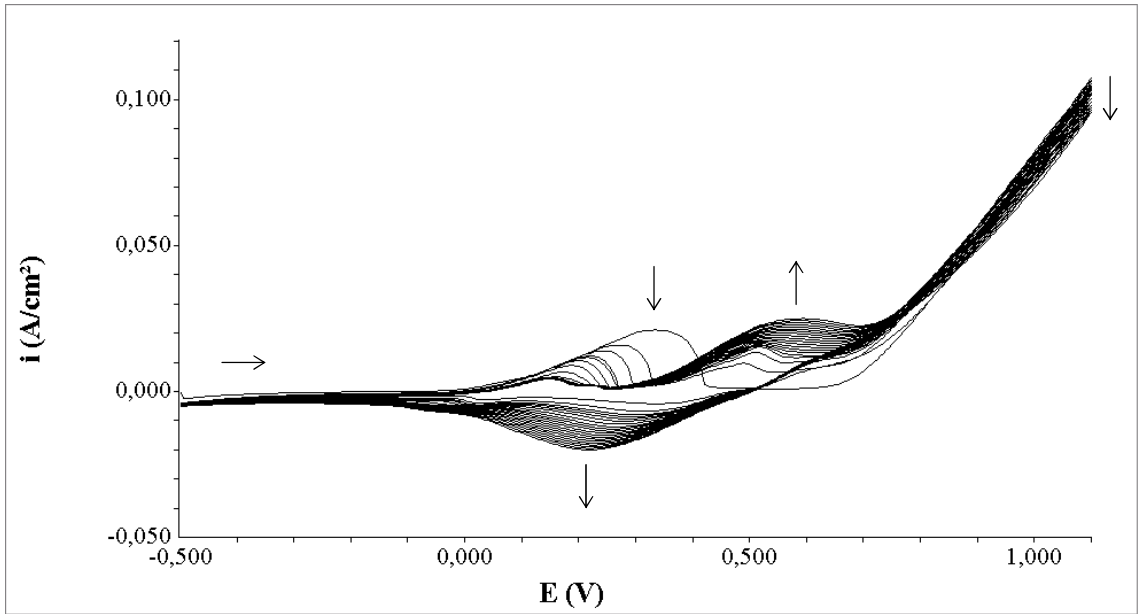
7.1.2.4 PNEA sentezinde döngü sayısının belirlenmesi

Bakır elektrotta PNEA sentezinde her iki son potansiyel için döngü sayısını belirlemek amacıyla, aynı tarama hızında (30 mV/s) 30, 20, 10 döngü olmak üzere farklı döngü sayılarında biriktirilen PNEA filmlerinin, sülfürik asit ortamında kaydedilen EIS eğrileri aracılığıyla korozyon performansları karşılaştırılmıştır.

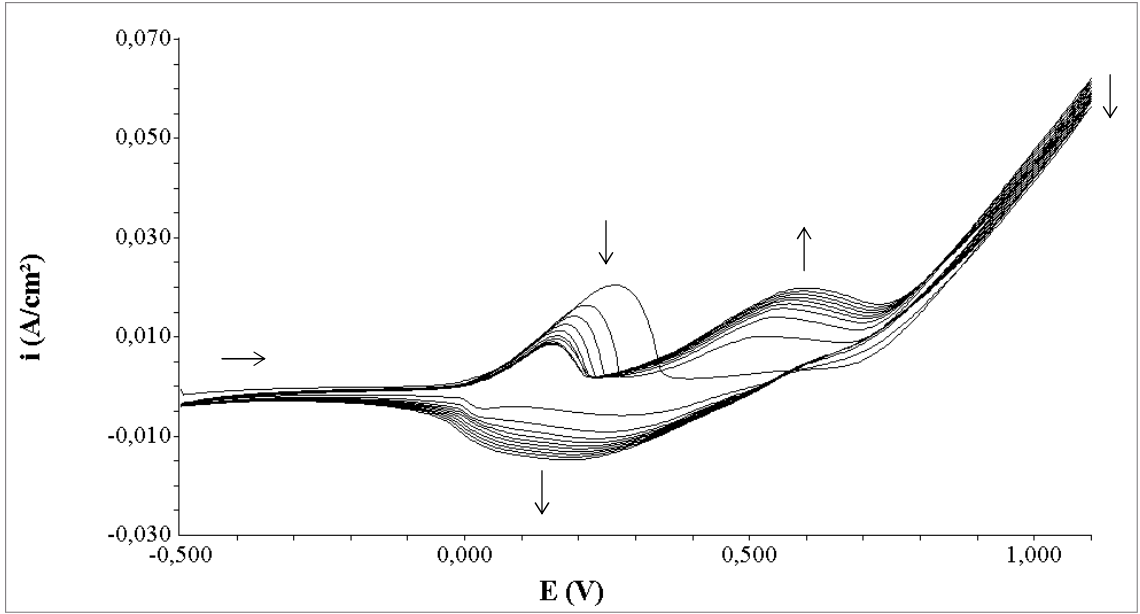
+1,1 V son potansiyelde döngü sayısının belirlenmesi



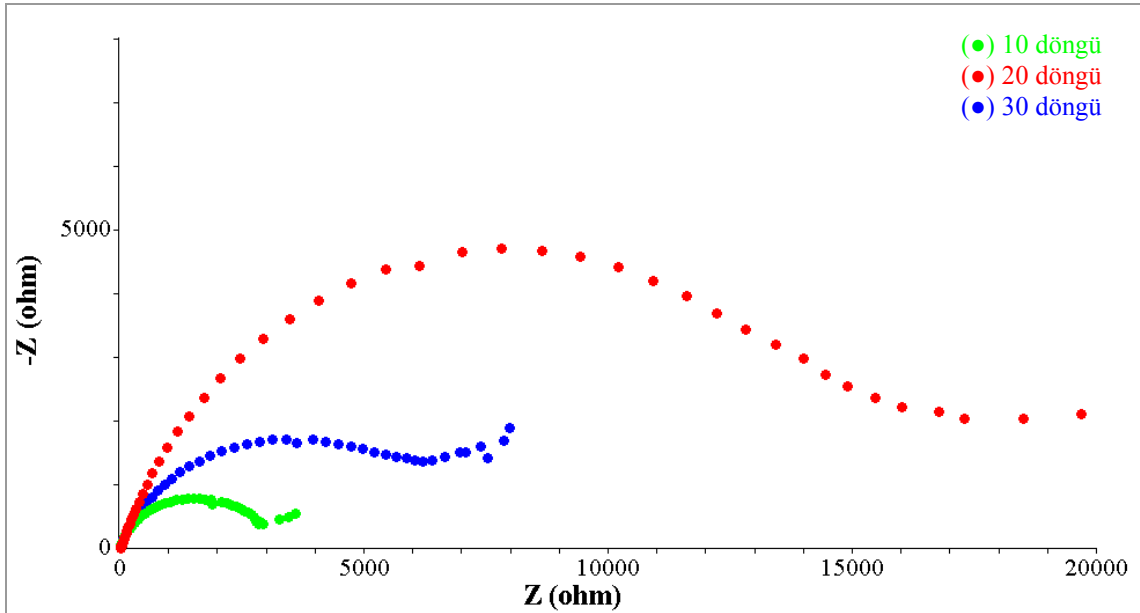
Şekil 7.26 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 30 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; $v=30$ mV/s)



Şekil 7.27 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; $v=30$ mV/s)



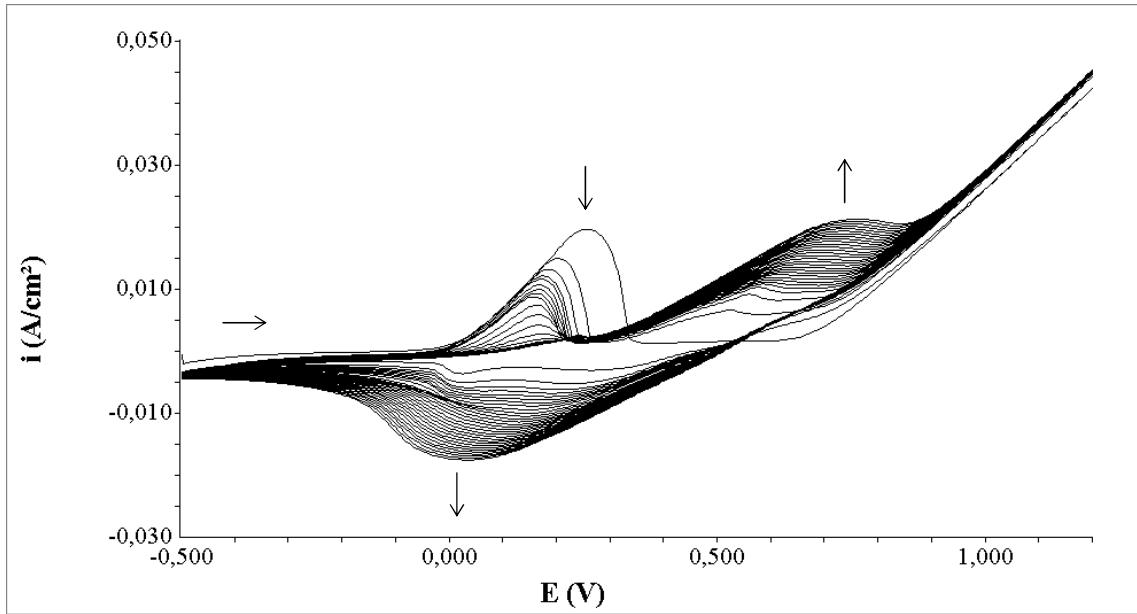
Şekil 7.28 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; $v=30$ mV/s)



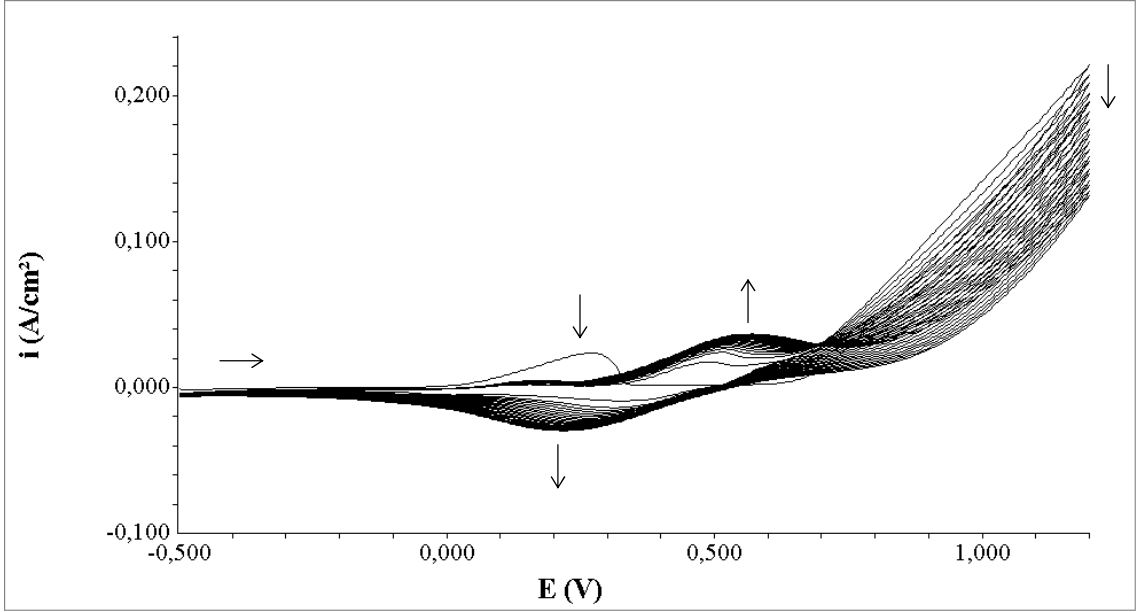
Şekil 7.29 Farklı döngülerde +1,1 V son potansiyelde 30 mV/s tarama hızında biriktirilen PNEA filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 7.29’da aynı son potansiyelde (+1,1 V), aynı tarama hızında (30 mV/s) farklı döngü sayılarında elektrokimyasal olarak biriktirilen PNEA filmlerinin, 0,1 M H₂SO₄ ortamında alınan elektrokimyasal empedans ölçümleri karşılaştırılmaktadır. En fazla dirence sahip PNEA kaplamanın 20 döngüde biriktirildiği görülmektedir; bu nedenle bakır elektrotta +1,1 V son potansiyelde PNEA kaplamanın 20 döngüde biriktirilmesine karar verilmiştir.

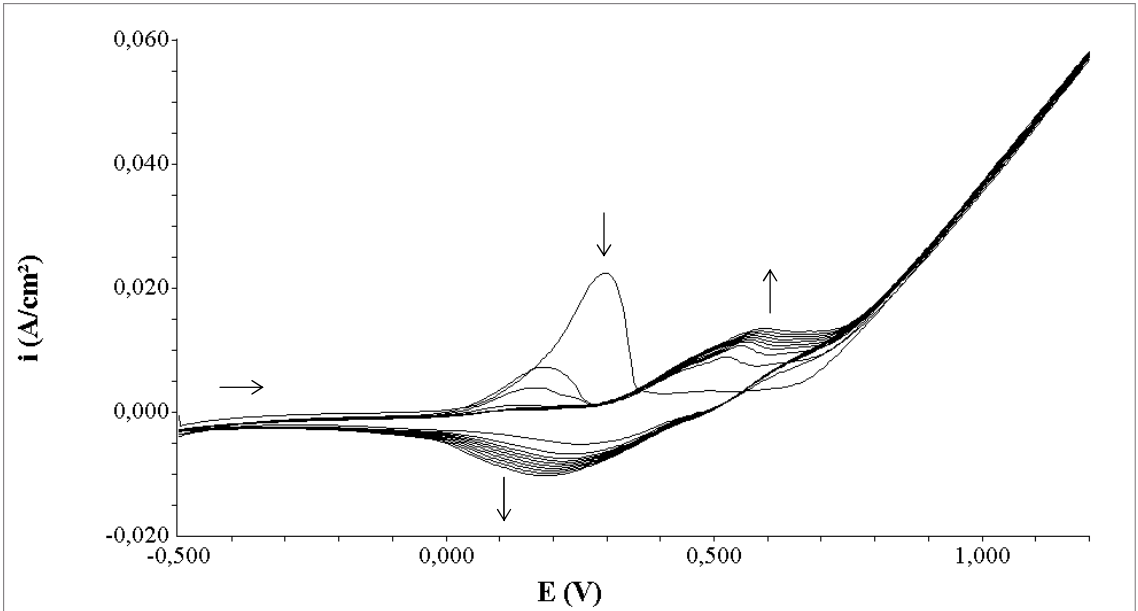
+1,2 V son potansiyelde döngü sayısının belirlenmesi



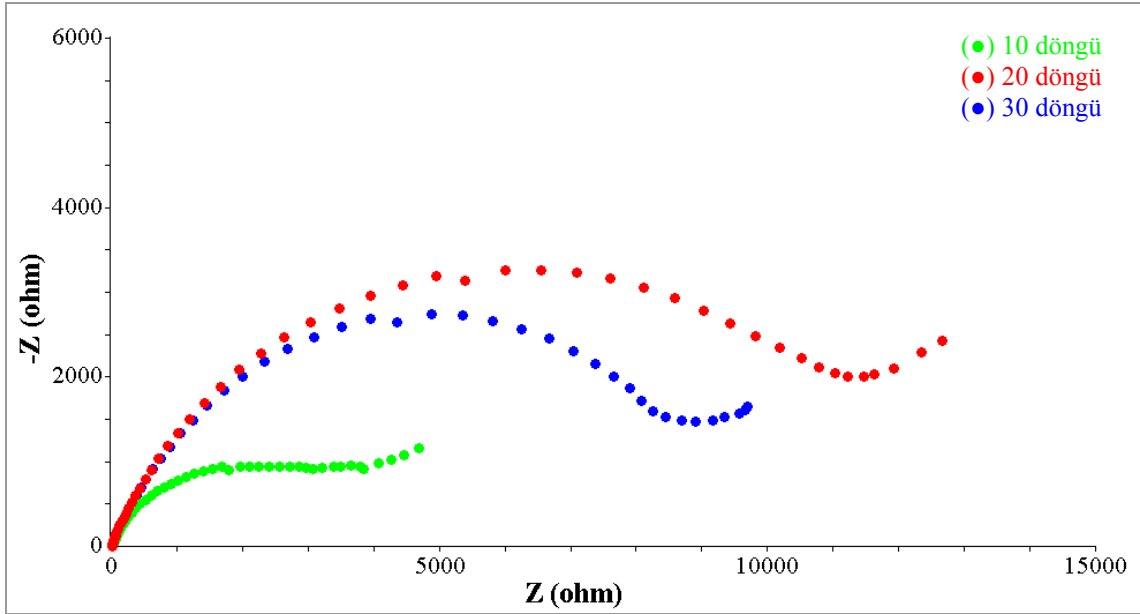
Şekil 7.30 Cu elektrotta 0,3 M H₂C₂O₄ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 30 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V; $\nu=30$ mV/s)



Şekil 7.31 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V; $v=30$ mV/s)



Şekil 7.32 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NEA ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V; $v=30$ mV/s)



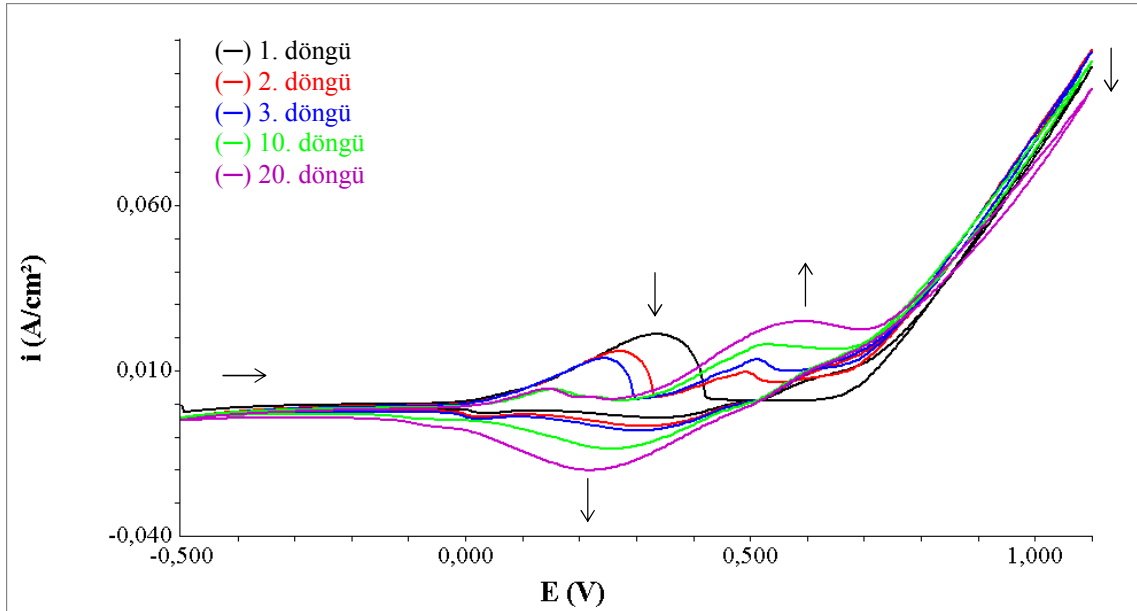
Şekil 7.33 Farklı döngülerde +1,2 V son potansiyelde 30 mV/s tarama hızında biriktirilen PNEA filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 7.33’de aynı son potansiyelde (+1,2 V), aynı tarama hızında (30 mV/s) farklı döngü sayılarında elektrokimyasal olarak biriktirilen PNEA filmlerinin, 0,1 M H₂SO₄ ortamında alınan elektrokimyasal empedans ölçümleri karşılaştırılmaktadır. En fazla dirence sahip PNEA kaplamanın 20 döngüde biriktirildiği görülmektedir; bu nedenle bakır elektrotta PNEA kaplamanın +1,2 V son potansiyel için 20 döngüde biriktirilmesine karar verilmiştir.

Bakır elektrot üzerinde biriktirilerek zamana bağlı korozyon performansları incelenecek olan PNEA filmleri, +1,1 ve +1,2 V son potansiyellerde 30 mV/s tarama hızında 20 döngü sayısında biriktirilmiştir.

7.1.2.5 +1,1 V ve +1,2 V son potansiyelde 30 mV/s tarama hızında 20 döngüde PNEA sentezi

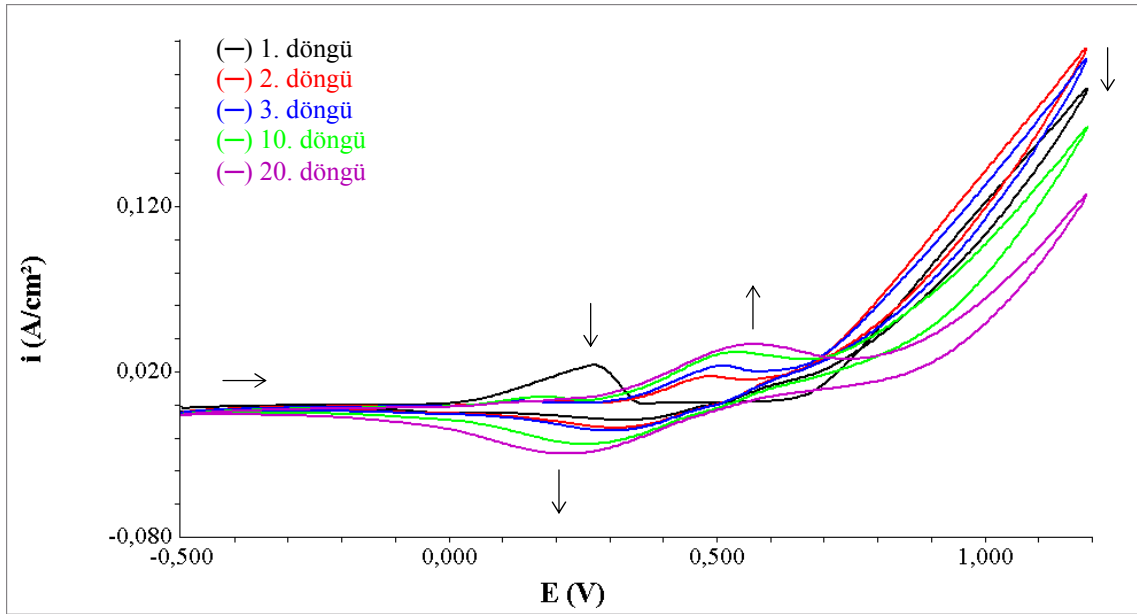
Şekil 7.34 ve 7.35’de sırasıyla +1,1 V ve +1,2 V son potansiyelde poli(*N*-etil anilin)in elektrokimyasal sentezi sırasında kaydedilen voltamogramların 1, 2, 3, 10 ve 20. döngüleri verilmektedir. Bakır elektrodun Bölüm 7.1.2.1’de belirtildiği şekilde 0,3 M okzalik asit ortamında pasifleştirilmesinin ardından, ortama 0,1 M NEA monomer eklenerek tamamen çözünmesi sağlandıktan sonra poli(*N*-etil anilin)in elektrokimyasal sentezi gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon çözeltisi, elektrokimyasal sentez öncesinde her defasında taze olarak hazırlanmış ve sadece bir elektrodun kaplanması kullanılmıştır.



Şekil 7.34 Cu elektrotta +1,1 V son potansiyelde 30 mV/s tarama hızında 20 döngüde PNEA sentezi (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)

Her iki voltamogramda 0 V civarında başlayan yükseltgenme, bakırın çözünmesine ait olup döngü sayısının artmasıyla pik akımının giderek azalması, bakırın giderek daha az çözüldüğünü göstermektedir. İlk döngüde +0,650 V civarında NEA monomerin yükseltgenmesi görülmektedir. NEA monomerin yükseltgenmesiyle bakır yüzeyinde oluşan PNEA polimerine ait indirgenme piki, ilk döngüden itibaren voltamogramda geri dönüşte (katodik taramada) +0,320 V’da belirmektedir. Oluşan PNEA polimerin yükseltgenmesine ait pik ise ikinci döngüden itibaren +0,490 V’da

ortaya çıkmaktadır. Sonraki döngülerde polimerin yükseltgenmesine ait pik potansiyelinin pozitif yönde arttığı (anodiğe kaydığı) ve polimerin indirgenmesine ait pik potansiyelinin de negatif yönde arttığı (katodiğe kaydığı) görülmektedir. Ayrıca polimerin yükseltgenme ve indirgenmesine ait pik akımlarının giderek artması, polimerizasyonun ilerlemesiyle filmin kalınlaştığını ve yüzeyin polimerle kaplandığını belirtmektedir. Polimere ait yükseltgenme-indirgenme piklerinin voltamogramda görülmesi, bakır yüzeyinde “elektroaktif” PNEA filminin sentezlendiğini belirtmektedir. Elektrosentez sürecinde, ilk döngüden itibaren monomerin yükseltgenmeye başlamasıyla birlikte, renksiz saydam çözeltilde mavi renkli oligomerlerin oluşmaya başlayarak çözeltiliye dağıldığı ve zamanla çözeltinin mavi renk aldığı gözlenmiştir. Sentezin tamamlanmasının ardından bakır elektrot çözeltiliden çıkarılıp, elektrolit ve suda çözünen oligomerlerin uzaklaştırılması için saf su ile yıkayıp havada kurutulduktan sonra, metal yüzeyinin yeşil renkli PNEA film ile kaplandığı gözlenmiştir.



Şekil 7.35 Cu elektrotta +1,2 V son potansiyelde 30 mV/s tarama hızında 20 döngüde PNEA sentezi (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V)

7.1.3 PNEA filmlerinin dönüşümlü voltametri yöntemi ile karakterizasyonu

Polimer ile kaplı elektrodun monomer içermeyen çözeltide, farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramı alındığında (filmin elektrokimyasal davranışı farklı tarama hızlarında incelendiğinde), biriktirilen filmin ince film karakterine sahip olup olmadığı anlaşılabilir. Elde edilen voltamogramda polimerin yükseltgenme ve indirgenmesine ait pik akımları, tarama hızına karşı grafiğe geçirildiğinde lineer bağıllık gözleniyor ise bu durum, elektrot yüzeyinde ince filmin varlığını ve akımın eşlenik iyonların difüzyonu ile sınırlanmadığını gösterir (Randriamahazaka, et al., 1999).

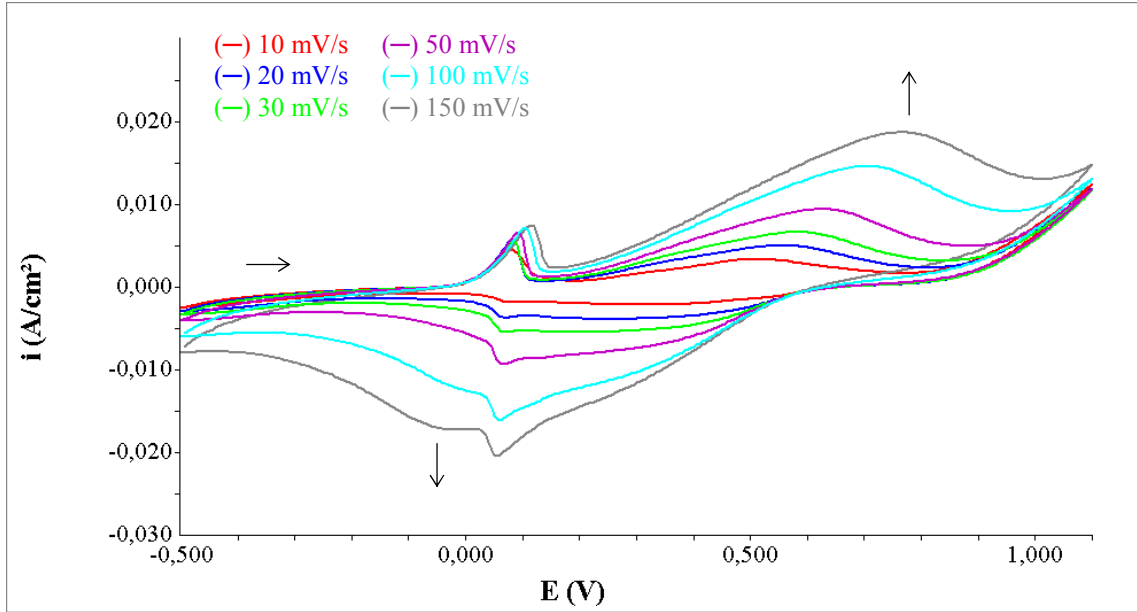
Polimer film ile kaplı elektrodun monomer içermeyen çözeltide farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınıp, elde edilen voltamogramlardan polimerin yükseltgenme ve indirgenmesine ait pik akımları, tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirildiğinde lineer bağıllık gözleniyor ise Randles-Sevcik eşitliğine göre, tarama hızının karekökü difüzyon ile orantılı olduğundan filmin difüzyon kontrollü karakterini belirtir. Pik akımı, difüzyon kontrolünün yer aldığı hızlarda tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile orantılıdır. Saraç ve grubu tarafından karbon fiber mikro elektrotta sentezlenen *N*-metil pirol ve *N*-metil karbazol kopolimerinin karakterizasyonunda da, Randles-Sevcik eşitliğinden yararlanılarak kopolimerin difüzyon karakteri araştırılmıştır (Saraç, et al., 2006):

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (7.1)$$

Eşitlikteki i_p , pik akımını (A); n , elektron sayısını; A , elektrot alanını (cm^2); D , elektroaktif türlerin difüzyon katsayısını (cm^2/s); C , çözeltideki elektroaktif türlerin derişimini (mol/cm^3); v , tarama hızını (V/s) belirtmektedir.

7.1.3.1 PNEA(1,1 V) filmlerinin dönüşümlü voltametri ile karakterizasyonu

Bakır yüzeyinde +1,1 V son potansiyelde 30 mV/s tarama hızında 20 döngü ile PNEA(1,1 V) filmi biriktirildikten sonra, Cu/PNEA(1,1 V) elektrodun monomersiz 0,3 M okzalik asit ortamında, sentezin yapıldığı potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında incelenen elektrokimyasal davranışı, Şekil 7.36'daki dönüşümlü voltamogramda görülmektedir.

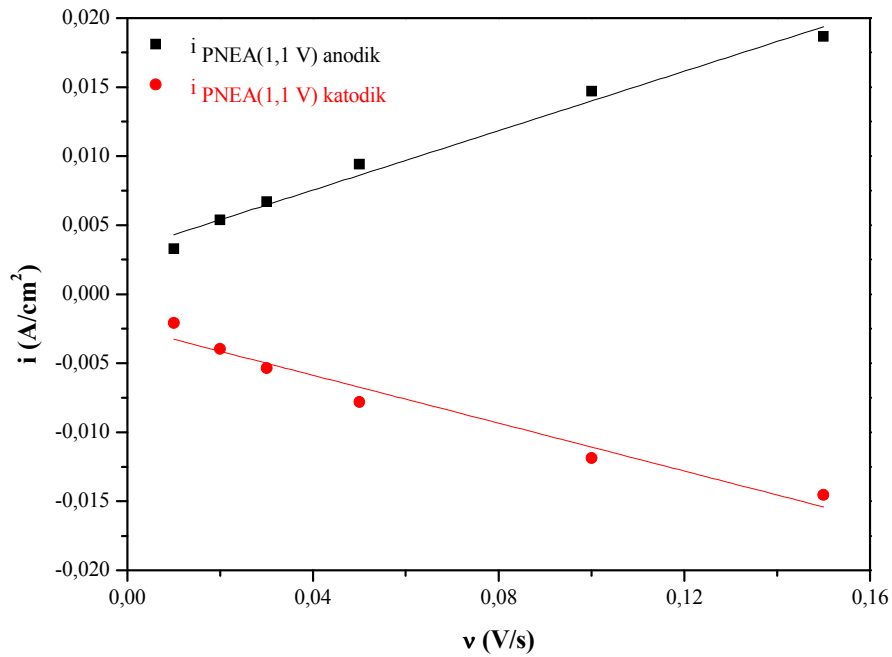


Şekil 7.36 Cu/PNEA(1,1 V) elektrodun 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)

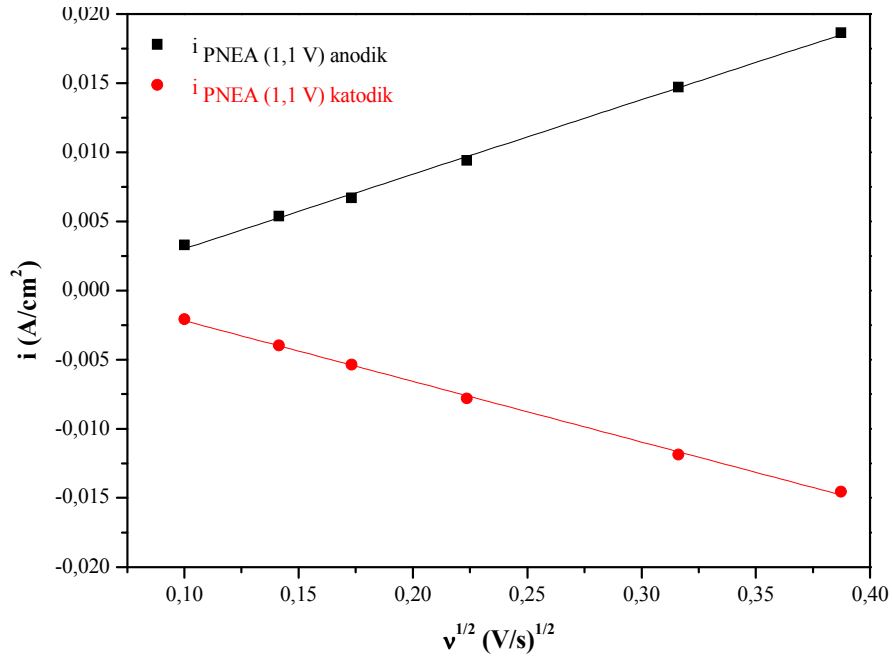
Tarama hızının artmasıyla PNEA(1,1 V) polimerinin yükseltgenme ve indirgenmesine ait pik akımlarında artış ile birlikte, filmin çok ince olması nedeniyle bakır çözünmesine ait pik de (0 V civarında) gözlenmektedir. Şekil 7.36'da belirtilen tarama hızlarında kaydedilen voltamogramlardan okunan polimerin yükseltgenme ve indirgenmesine ait anodik ve katodik pik akımı değerleri, tarama hızına ve tarama hızının kareköküne karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilerek, PNEA(1,1 V) filminin ince film ve difüzyon karakterleri araştırılmıştır. PNEA(1,1 V) filminin yükseltgenme ve

indirgenmesine ait pik akım yoğunluklarının, tarama hızına karşı grafiği Şekil 7.37’de, tarama hızının kareköküne karşı grafiği ise Şekil 7.38’de verilmiştir.

PNEA(1,1 V) filminin yükseltgenmesine (anodik) ve indirgenmesine (katodik) ait pik akım yoğunluklarının, Şekil 7.37’de tarama hızı ile doğrusal değiştiği, Şekil 7.38’de tarama hızının karekökü ile doğrusal değiştiği görülmektedir. Her iki grafikten elde edilen değerler, Çizelge 7.1’de verilmiştir. Çizelge 7.1’de verilen PNEA(1,1 V) filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının, tarama hızına lineer bağlılığının göstergesi olan regresyon faktörleri 1’e yakın olduğundan, PNEA(1,1 V) filminin ince film karakterinde olduğu anlaşılmaktadır. PNEA(1,1 V) filminin hem anodik hem de katodik pik akım yoğunluklarının, tarama hızının kareköküne lineer bağlılığının göstergesi olan regresyon faktörlerinin 1’e yakın bulunması ise PNEA(1,1 V) filminin difüzyon kontrollü olduğunu belirtmektedir. Dolayısıyla bakır elektrotta biriktirilen PNEA(1,1 V) filmleri, difüzyon kontrollü mekanizmaya ek olarak ince film davranışı göstermektedirler.



Şekil 7.37 PNEA(1,1 V) filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızı ile değişimi grafiği



Şekil 7.38 PNEA(1,1 V) filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızının karekökü ile değişimi grafiği

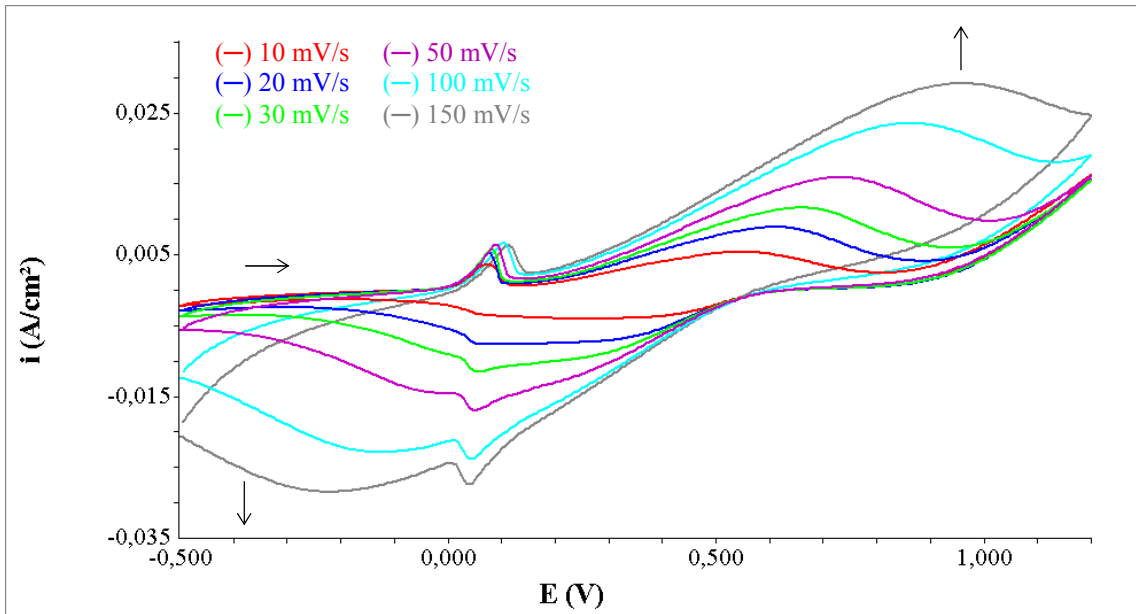
Çizelge 7.1 PNEA(1,1 V) filminin $i-v$ ve $i-v^{1/2}$ grafiklerinden elde edilen veriler

	$i_{\text{anodik}}-v$ grafiği	$i_{\text{katodik}}-v$ grafiği	$i_{\text{anodik}}-v^{1/2}$ grafiği	$i_{\text{katodik}}-v^{1/2}$ grafiği
Eşitlik	$y = a + bx$	$y = a + bx$	$y = a + bx$	$y = a + bx$
R^2	0,98	0,96	0,99	0,99
Eğim	$1,07 \times 10^{-1}$	$-8,67 \times 10^{-2}$	$5,38 \times 10^{-2}$	$-4,38 \times 10^{-2}$
Kayma	$3,23 \times 10^{-3}$	$-2,40 \times 10^{-3}$	$-2,35 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-3}$

7.1.3.2 PNEA(1,2 V) filmlerinin dönüşümlü voltametri ile karakterizasyonu

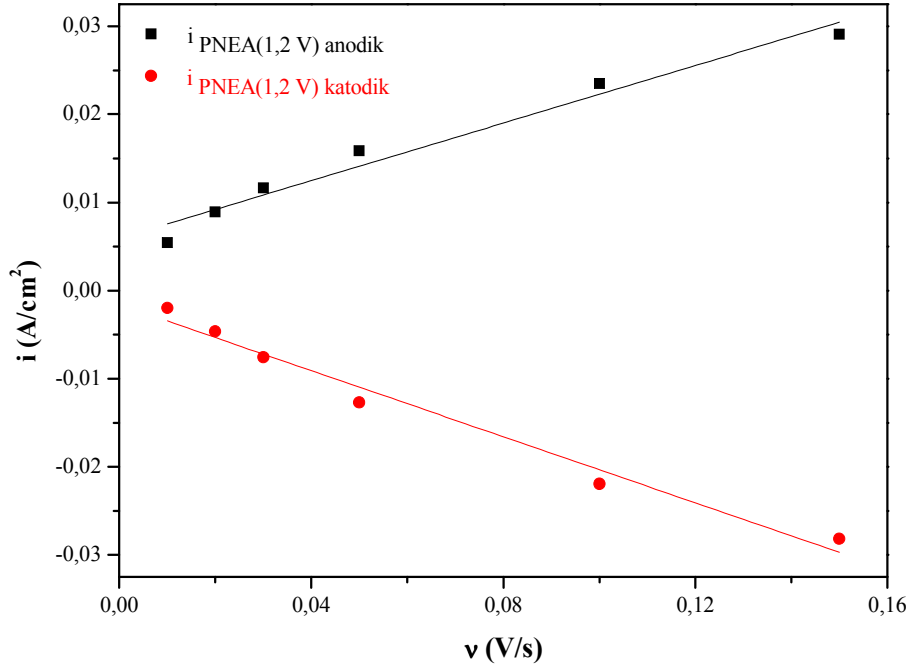
Bakır yüzeyinde, +1,2 V son potansiyelde 30 mV/s tarama hızında 20 döngü ile PNEA(1,2 V) filmi biriktirildikten sonra, Cu/PNEA(1,2 V) elektrodun monomersiz 0,3 M okzalik asit ortamında, sentezin yapıldığı potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında incelenen elektrokimyasal davranışı, Şekil 7.39'daki dönüşümlü voltamogramda görülmektedir.

Tarama hızının artmasıyla PNEA(1,2 V) polimerinin yükseltgenme ve indirgenmesine ait pik akımlarında artış ile birlikte, filmin çok ince olması nedeniyle bakır çözünmesine ait pik de (0 V civarında) gözlenmektedir. Şekil 7.39'da belirtilen tarama hızlarında kaydedilen voltamogramlarda polimerin yükseltgenme ve indirgenmesine ait anodik ve katodik pik akımı değerleri, tarama hızına ve tarama hızının kareköküne karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilerek, PNEA(1,2 V) filminin ince film ve difüzyon karakterleri araştırılmıştır. PNEA(1,2 V) filminin, monomer içermeyen okzalik asit çözeltisinde kaydedilen voltamogramlardaki yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunluklarının, tarama hızına karşı grafiği Şekil 7.40'da, tarama hızının kareköküne karşı grafiği ise Şekil 7.41'de verilmiştir.

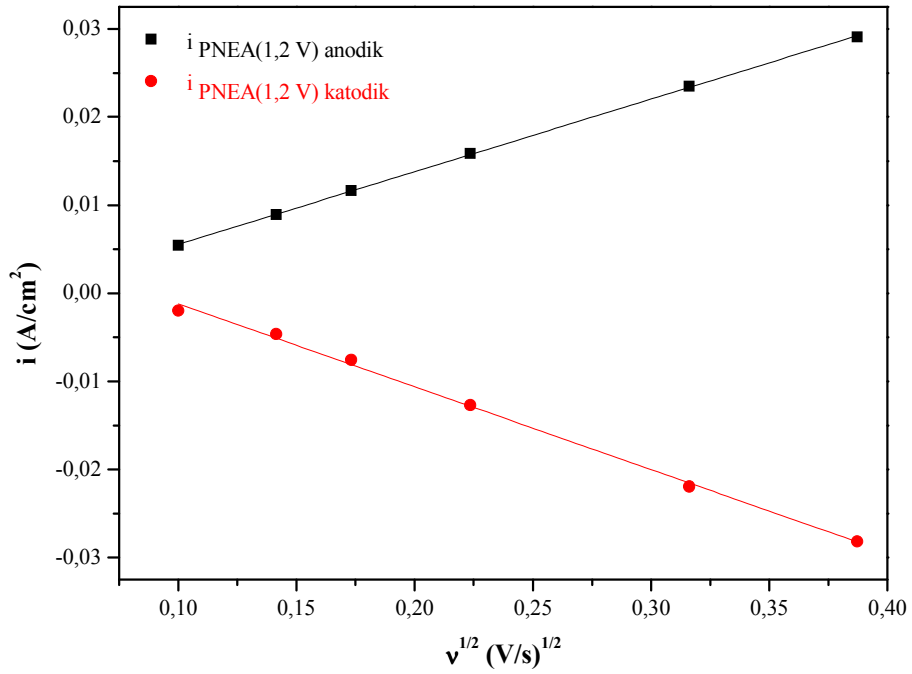


Şekil 7.39 Cu/PNEA(1,2 V) elektrodun 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V)

PNEA(1,2 V) filminin yükseltgenmesine (anodik) ve indirgenmesine (katodik) ait pik akım yoğunluklarının, Şekil 7.40'da tarama hızı ile doğrusal değiştiği, Şekil 7.41'de tarama hızının karekökü ile doğrusal değiştiği görülmektedir. Her iki grafikten elde edilen değerler, Çizelge 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.40 PNEA(1,2 V) filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızı ile değişimi grafiği



Şekil 7.41 PNEA(1,2 V) filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızının karekökü ile değişimi grafiği

Çizelge 7.2 PNEA(1,2 V) filminin $i-v$ ve $i-v^{1/2}$ grafiklerinden elde edilen veriler

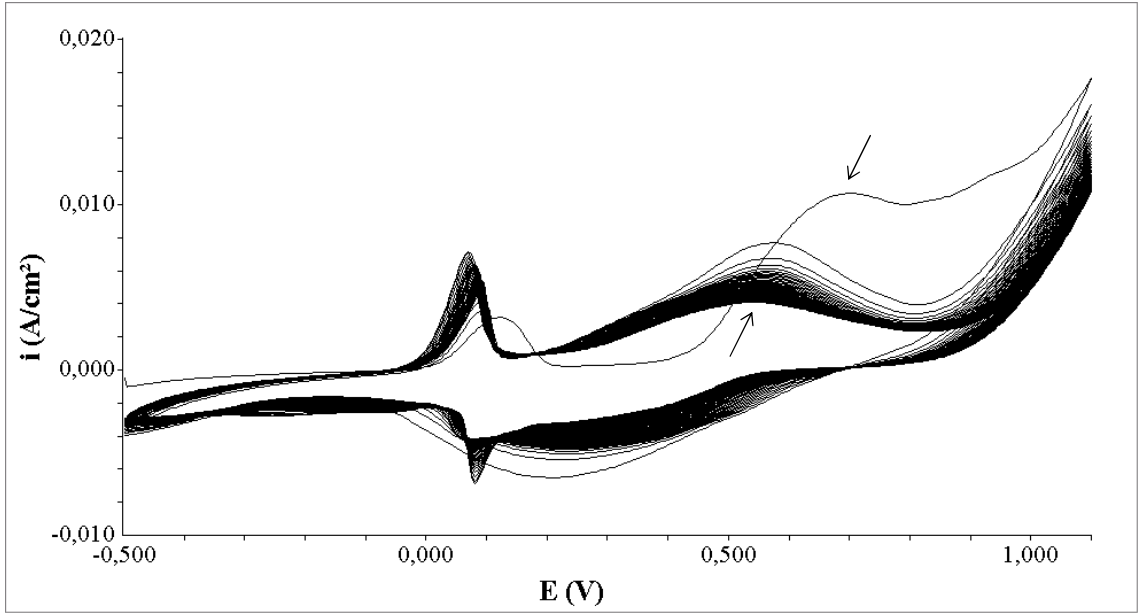
	$i_{\text{anodik}}-v$ grafiği	$i_{\text{katodik}}-v$ grafiği	$i_{\text{anodik}}-v^{1/2}$ grafiği	$i_{\text{katodik}}-v^{1/2}$ grafiği
Eşitlik	$y = a + bx$	$y = a + bx$	$y = a + bx$	$y = a + bx$
R^2	0,98	0,96	0,99	0,99
Eğim	$1,63 \times 10^{-1}$	$-1,87 \times 10^{-1}$	$8,24 \times 10^{-2}$	$-9,41 \times 10^{-2}$
Kayma	$5,92 \times 10^{-3}$	$-1,59 \times 10^{-3}$	$-2,70 \times 10^{-3}$	$8,19 \times 10^{-3}$

Çizelge 7.2’de verilen PNEA(1,2 V) filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının, tarama hızına lineer bağlılığının göstergesi olan regresyon faktörleri 1’e yakın olduğundan, PNEA(1,2 V) filminin ince film karakterinde olduğu anlaşılmaktadır. PNEA(1,2 V) filminin hem anodik hem de katodik pik akım yoğunluklarının, tarama hızının kareköküne lineer bağlılığının göstergesi olan regresyon faktörlerinin 1’e yakın bulunması ise PNEA(1,2 V) filminin difüzyon kontrollü olduğunu belirtmektedir. Dolayısıyla bakır elektrotta biriktirilen PNEA(1,2 V) filmleri, difüzyon kontrollü mekanizmaya ek olarak ince film davranışı göstermektedirler.

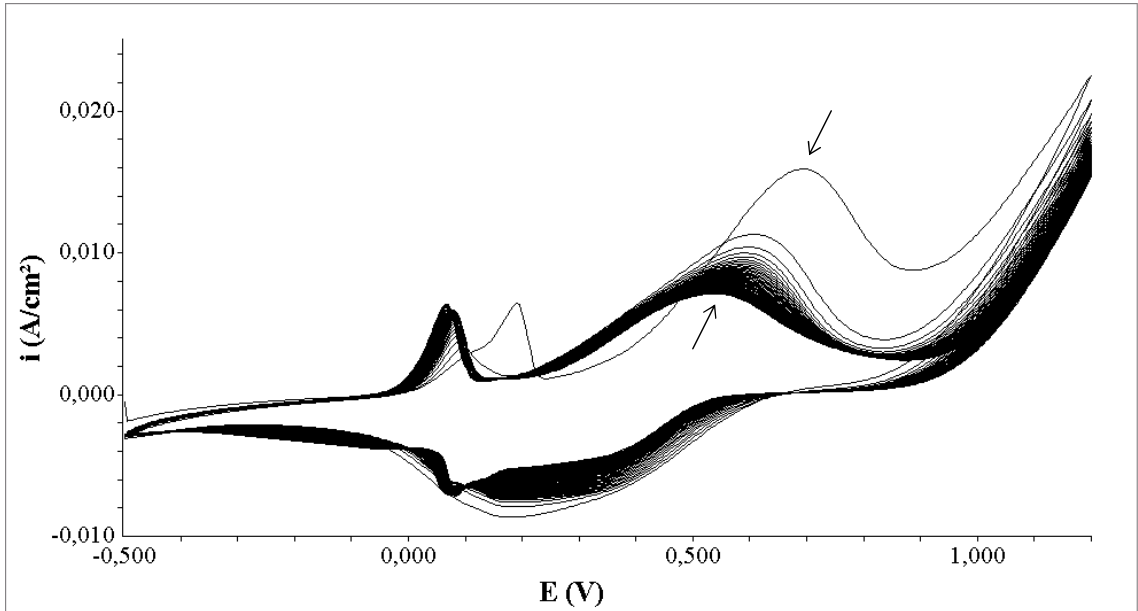
Her iki son potansiyelde yapılan kaplamalarda elde edilen regresyon faktörleri 1’e yakın olduğundan, hem ince film yapısını hem de difüzyon kontrolünü desteklemektedir; ancak aralarında karşılaştırma yapılacak olursa, her iki kaplamanın tarama hızının kareköküne olan bağlılığı daha fazla olduğundan, elektrokimyasal süreç difüzyon kontrolünü daha fazla desteklemektedir.

7.1.4 PNEA filmlerinin kararlılık testleri

Herhangi bir iletken polimerin indirgenmiş ve yükseltgenmiş halde kararlılığı, teknolojik uygulamaları açısından önemli bir parametredir. İletken polimerin ömrünün belirlenmesinde asıl etken, kendi matrisi içerisindeki kimyasal kararlılığıdır (Randriamahazaka, et al., 1999). Elde edilen polimer filmin kararlılığı, polimerle kaplanan elektrodun monomer içermeyen çözeltide, polimerleşmenin yapıldığı sentez aralığında ve tarama hızında, çok döngülü voltamogramı alınarak test edilebilmektedir.



Şekil 7.42 PNEA(1,1 V) filminin 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; $v=30$ mV/s)



Şekil 7.43 PNEA(1,2 V) filminin 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V; $v=30$ mV/s)

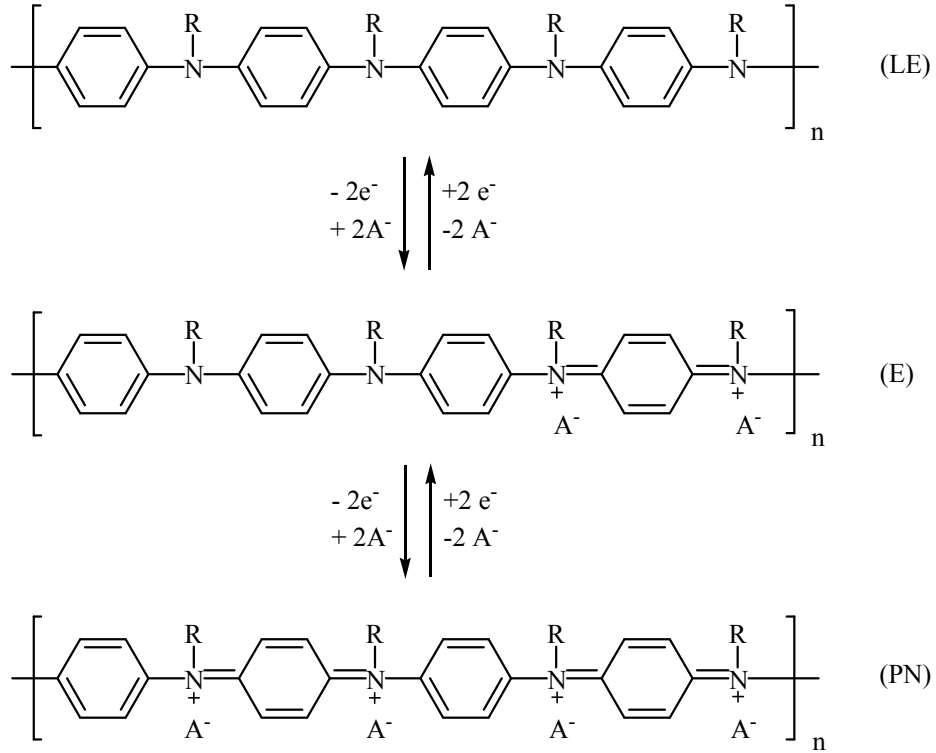
Şekil 7.42 ve Şekil 7.43’de sırasıyla, +1,1 V ve +1,2 V son potansiyelde kaplanan PNEA(1,1 V) ve PNEA(1,2 V) filmlerinin kararlılık testlerine ait 50 döngülü voltamogramlar görülmektedir.

Artan döngü sayısı ile akım yoğunluğunun sabit bir değere düşmesiyle, ilk döngü ile son döngünün anodik pik akımları arasındaki fark (ΔI_{p_a}), filmin kararlılığının belirlenmesinde kullanılır (Saraç, et al., 2006).

PNEA(1,1 V) filmine ait voltamogramda ilk ve son döngüler arasındaki akım farkı 6,59 mA, PNEA(1,2 V) filmine ait voltamogramda ise ilk ve son döngüler arasındaki akım farkı 8,79 mA bulunmuştur. PNEA(1,1 V) filmi için akım farkının PNEA(1,2 V) filminden daha küçük olması nedeniyle, +1,1 V son potansiyelde sentezlenen PNEA(1,1 V) filminin elektroaktif kararlılığının daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.

PNEA kaplı bakır elektrodun, monomersiz 0,3 M okzalik asit ortamında dönüşümlü voltamogramı alındığında (Şekil 7.42, Şekil 7.43) yaklaşık 0 V ve +0,6 V potansiyelde yükseltgenme pikleri, geri dönüşte ise +0,4 V ve +0,1 V potansiyellerde de indirgenme pikleri gözlenmektedir. Yaklaşık 0 V potansiyeldeki yükseltgenme, filmin ince olması nedeniyle bakırın çözünmesini, geri dönüşte yaklaşık 0,1 V potansiyeldeki indirgenme piki ise çözünür bakır bileşiklerinin indirgenmesini göstermektedir. +0,6 V ve +0,4 V civarında gözlenen yayvan yükseltgenme ve indirgenme pikleri ise PNEA filmlerinin yükseltgenme ve indirgenmesine ait olup, poli(anilin) türlerinde görülen farklı yükseltgenme basamaklarındaki türler arası geçişlerden kaynaklanmaktadır.

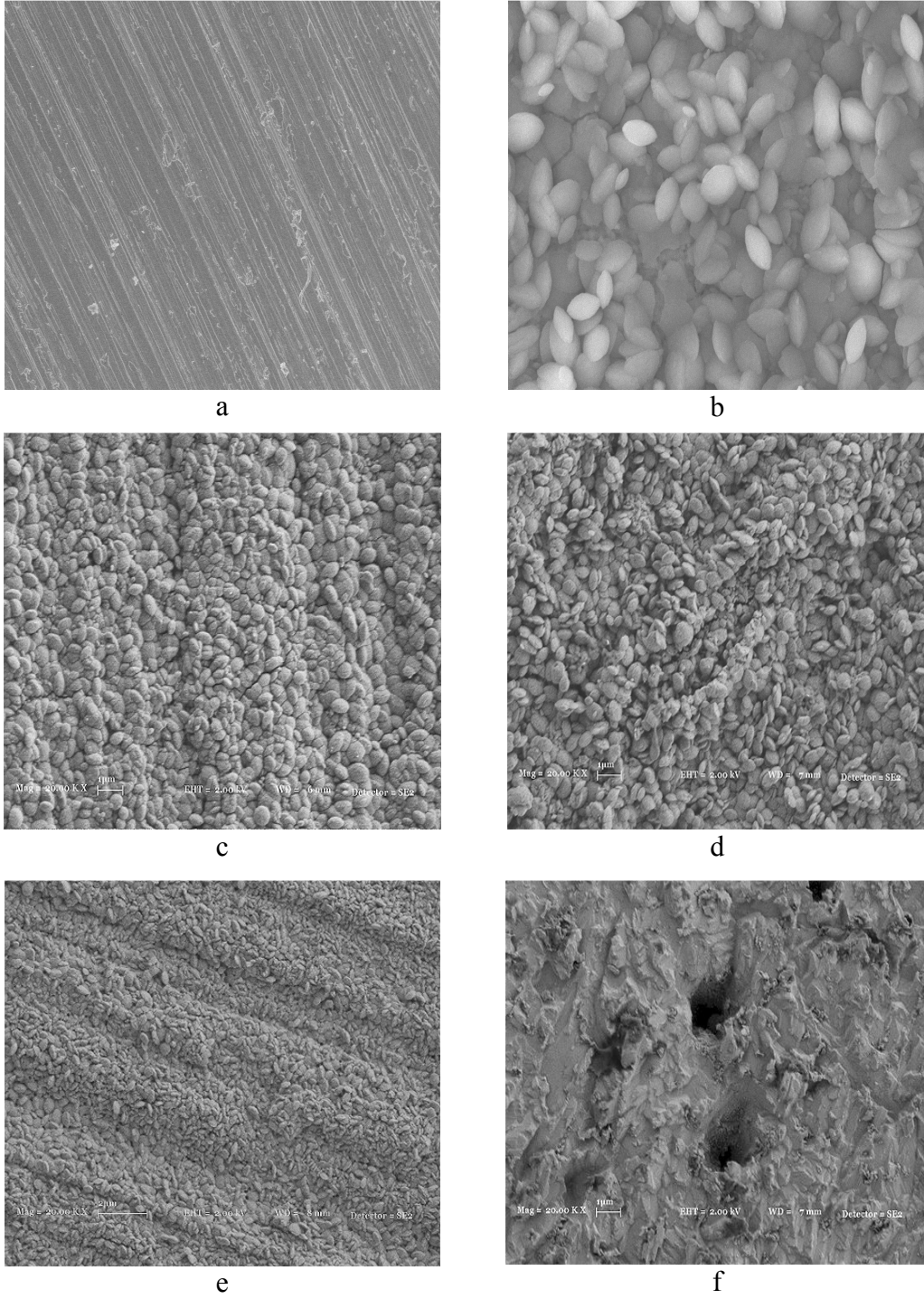
Poli(*N*-alkil anilin)lerin farklı yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlere ait redoks mekanizması, Şekil 7.44’deki gibidir. Poli(anilin) yapısında benzenoid halkalarının tekrarlandığı tümüyle indirgenmiş lökoemeraldin türü (LE), benzenoid halkaları ile birlikte içerdiği kinoid halka sayısına göre farklı derecede yükseltgenmiş emeraldin türleri (E) ve tamamen yükseltgenmiş pernigranilin türleri (PN) tek başlarına veya daha çok bu türlerin karışımları halinde bulunmaktadır (Wei, et al., 2005).



Şekil 7.44 Poli(*N*-alkil anilin)lerin redoks mekanizması
(R: alkil grubu, A: eşlenik anyondur)

7.1.5 PNEA filmlerinin morfolojik ve spektroskopik karakterizasyonu

Şekil 7.45’de kaplanmamış, farklı tarama hızlarında pasifleştirilmiş, PNEA ile kaplı bakır ve korozyondan sonra PNEA kaplı bakırın SEM mikrografları verilmektedir. Okzalik asit ortamında 20 mV/s tarama hızında kısmen pasifleştirilen ve PNEA sentezine imkan veren bakır yüzeyinin homojen, düzenli, ortalama 500 nm çapında, tek tip granüler yapıda taneciklerden oluştuğu görülmekte, ayrıca zımpara oluklarının varlığı fark edilebildiğinden, oluşan pasif tabakanın ince olduğu anlaşılmaktadır. Literatürde belirtildiği şekilde düşük tarama hızında pasifleştirilen bakır yüzeyinde ise PNEA sentezinde başarı sağlanamamış olup, pasif tabakadaki tanecik boyutunun çok daha büyük ve istiflenmenin daha gevşek olduğu görülmektedir.



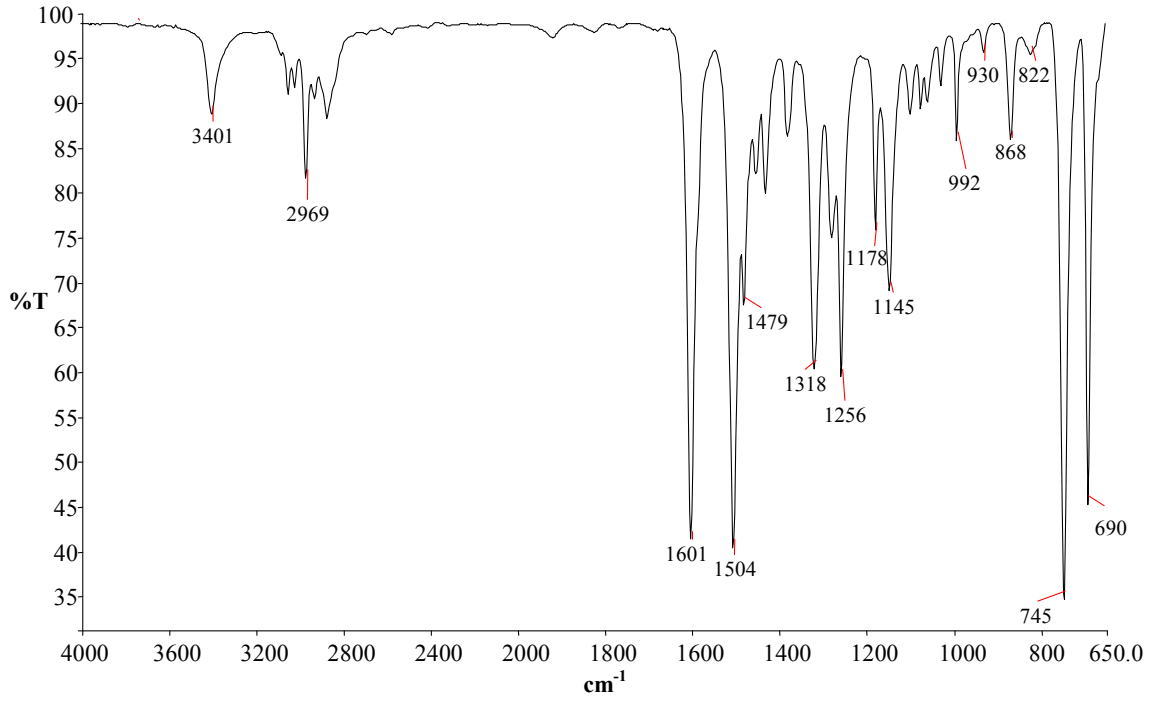
Şekil 7.45 a) Kaplanmamış b) 4 mV/s tarama hızında pasifleştirilmiş c) 20 mV/s tarama hızında pasifleştirilmiş d) Cu/PNEA(1,1 V) e) Cu/PNEA(1,2 V) f) 24 saat korozyondan sonra Cu/PNEA(1,2 V) bakır elektrotların SEM mikrografları

PNEA filmi ile kaplı yüzeylerde, bakır okzalat tanecikleri arasında daha yassı ve disk şeklinde tanecikler görülmektedir. PNEA(1,1 V) filminin daha büyük yapılı, düzensiz istiflenmiş, ortalama 200-700 nm arasında farklı boyutlarda polimerik yapılardan oluştuğu gözlenmektedir. PNEA(1,2 V) filminin ise PNEA(1,1 V) filmine oranla tanecik boyutu bakımından daha küçük olduğu ve sıkı istiflendiği fark edilmektedir. Bunun yanı sıra PNEA(1,2 V) filminde, bakırın zımparalanması ile oluşan oluklar da görülebildiğinden, PNEA(1,1 V) filmine göre daha ince olduğu anlaşılmaktadır.

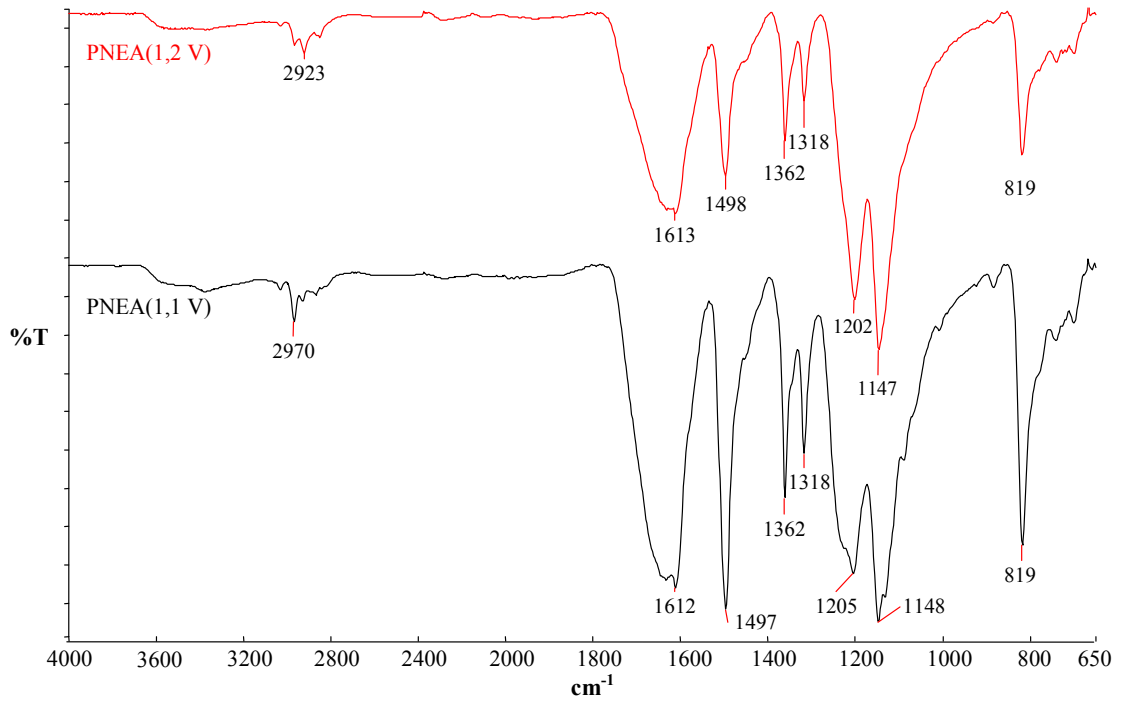
Daha iri taneciklerden oluşan ve daha kalın yapıda olan PNEA(1,1 V) filmleri, 0,1 M H₂SO₄ ortamında bakır elektrotu 48 saat korozyondan koruyabilmesine rağmen, küçük taneciklerden oluşan ve ince yapılı olan PNEA(1,2 V) filmleri 72 saat koruma etkisi göstermektedir. Bu durum, PNEA filmlerinin korozyon performansları kısmında açıklanmış olup, koruma etkisinin yüzeydeki istiflenme biçimi ve filmin kalınlığı ile doğrudan ilişkili olduğu anlaşılmaktadır.

PNEA(1,2 V) kaplı bakır elektrot, 24 saat 0,1 M H₂SO₄ ortamında bekletildiğinde, yüzeydeki filmin deformasyonu ile birlikte çukurların oluştuğu açıkça görülmektedir. Bu durum elektrokimyasal empedans sonuçlarında belirtilmiş olup, 24 saat sonrasında filmin direncinin önemli ölçüde azalmasına da açıklık getirmektedir.

Şekil 7.46'da NEA monomerin, Şekil 7.47'de ise +1,1 V ve +1,2 V son potansiyellerde elektrokimyasal olarak sentezlenen PNEA filmlerinin FTIR spektrumları verilmektedir. Şekil 7.46 ve Şekil 7.47 karşılaştırıldığında, bakır yüzeyinde biriktirilen polimer film yapısının, monomerinkinden tamamen farklı olduğu ilk bakışta fark edilebilmektedir.

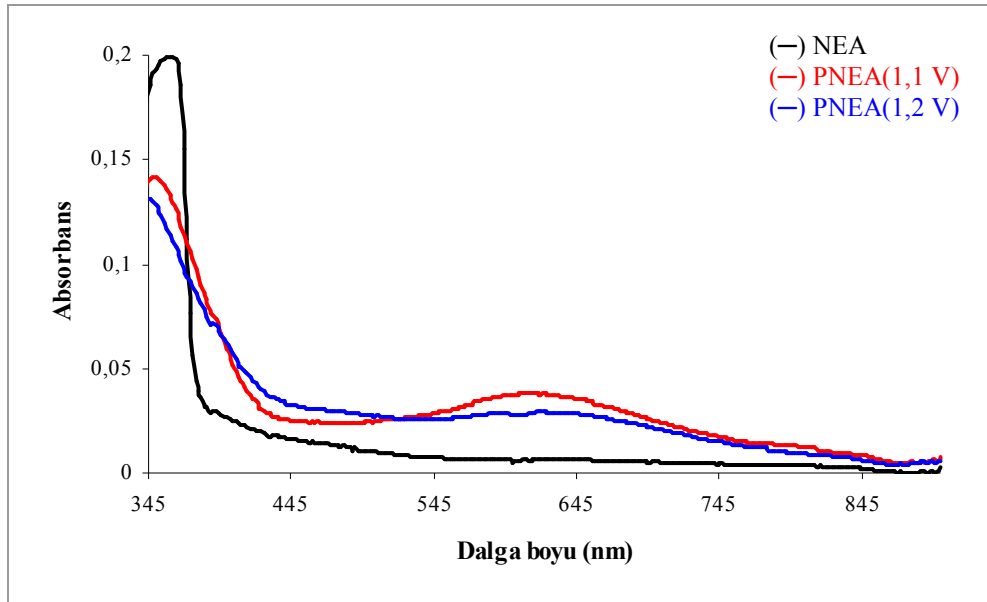


Şekil 7.46 NEA monomerin FTIR spektrumu



Şekil 7.47 PNEA(1,1 V) ve PNEA(1,2 V) filmlerinin FTIR spektrumları

Şekil 7.47'deki spektrumlardan, her iki filmin kimyasal yapısının aynı olduğu anlaşılmaktadır. PNEA polimerin tipik N-H gerilme titreşimi, 3300 cm^{-1} 'de varlığını gösterirken, 1615 cm^{-1} 'de gözlenen pik kinoid halkasına aittir; 1495 cm^{-1} 'deki bant ise benzenoid halkasının varlığından ileri gelmektedir. 1350 cm^{-1} yakınındaki keskin pik C-N gerilme titreşimini belirtmektedir; 1148 cm^{-1} 'de gözlenen bant aromatik halkanın düzlem içi C-H bükülmelerini gösterir. Polimerleşmenin gerçekleştiğini belirten karakteristik *p*-disüstitüe aromatik halka konumuna ait pik, 815 cm^{-1} 'de görülmektedir.



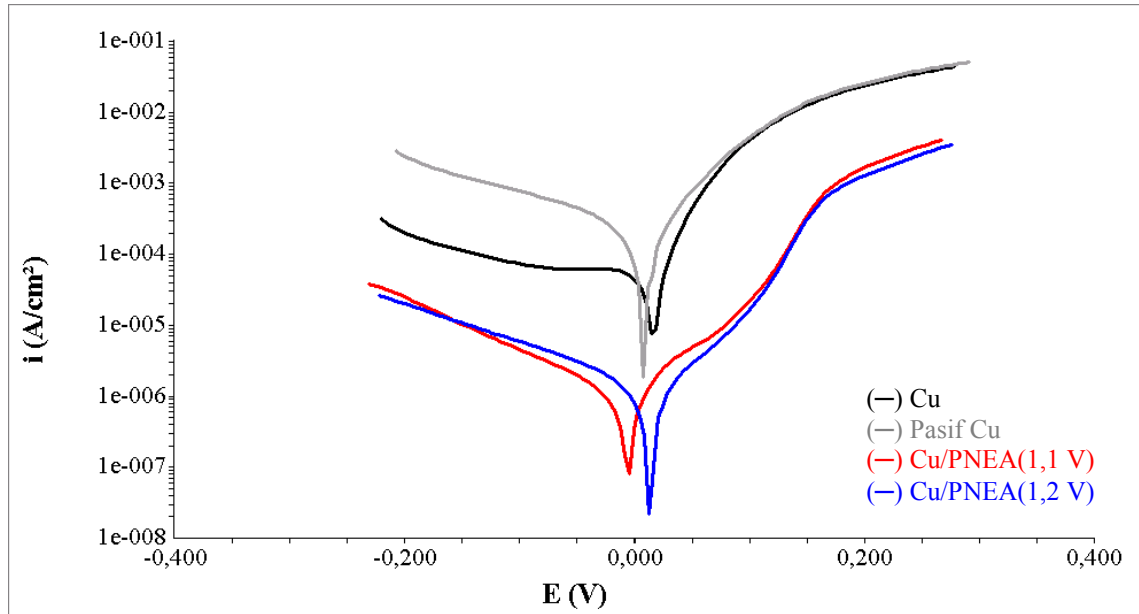
Şekil 7.48 NEA monomer ile PNEA(1,1 V) ve PNEA(1,2 V) filmlerinin UV spektrumları

Şekil 7.48'de NEA monomer ve bakır yüzeyinde potansiyodinamik yöntemle elde edilen PNEA polimer filmlerin, dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüsünde alınan UV-görünür spektrumları verilmektedir. Monomerin UV spektrumunda 350 nm yakınında gözlenen pik, benzenoid yapısındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerini belirtmektedir. PNEA filmlerinin UV spektrumlarında ise 350 nm civarındaki pikin daha yayvan olduğu görülmektedir; bu durum, metal yüzeyinde polimer oluştuğunun göstergesidir. Polimer filmlerin spektrumlarında gözlenen diğer pik, 615 nm 'de olup kinoid halkasının oluşumundan ileri gelmekte ve polimer zinciri boyunca konjügasyon olduğunu belirtmektedir.

7.1.6 PNEA filmlerinin korozyon performansları

Bakır yüzeyinde oksalik asit ortamında dönüşümlü voltametrik yöntem ile iki farklı son potansiyelde sentezlenen PNEA filmlerinin antikorozyif özellikleri, 0,1 M H_2SO_4 ortamında potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin Tafel ekstrapolasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir.

İletken polimerle kaplı elektrodun, potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle korozyon hızının belirlenmesinde, ölçülen akımın bir kısmı polimerin yükseltgenmesi ve indirgenmesinden kaynaklandığından, Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle metal için saptanan akım değeri, metalin korozyon süreci ile tam olarak örtüşmemekle birlikte polimer filmin göreceli olarak koruma etkinliği hakkında fikir vermesi açısından yararlıdır.



Şekil 7.49 Kaplanmamış, kısmen pasifleştirilmiş ve PNEA film ile kaplı bakır elektrotların 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Şekil 7.49’da kaplanmamış bakır, kısmen pasifleştirilmiş bakır ile PNEA(1,1 V) ve PNEA(1,2 V) filmleri ile kaplı bakırın potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmektedir. Kısmen pasifleştirilmiş bakırın korozyondan koruma etkinliğinin olmadığı, korozyon akımının kaplanmamış bakıra göre daha fazla olduğu Şekil 7.49’da ve Çizelge 7.3’de görülmektedir. Benzer şekilde Shinde ve çalışma grubu, sodyum okzalrat ortamında pasifleştirilen bakırın daha fazla korozyona uğradığını saptamıştır (Shinde, et al., 2005).

PNEA kaplı bakır ile kaplanmamış bakırın korozyon potansiyelleri çok farklı olmamakla birlikte, PNEA filmleri ile kaplanan bakırın, kaplanmamış bakıra göre hem anodik hem de katodik akımlarının belirgin şekilde azalmış olması, PNEA filmlerinin bariyer etkisi ile hem anodik hem de katodik olarak bakırı korozyondan koruduğunu göstermektedir. Çizelge 7.3 incelendiğinde, bakırın korozyonunu PNEA(1,1 V) filminin 25 kat, PNEA(1,2 V) filminin 230 kat azalttığı anlaşılmaktadır. Çizelgede verilen E_{kor} , i_{kor} , β_a , β_c değerleri Gamry yazılımında hesaplatılmış olup, R_p değerleri ise Stern-Geary eşitliğinden (Jones, 1996) bulunmuştur.

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot i_{kor} (\beta_a + \beta_c)} \quad (7.2)$$

Kaplamanın porozitesi, biriktirilen filmin metali korozyondan korumak üzere uygun olup olmadığının belirlenmesinde önemli bir parametredir. Kaplamanın porozitesinin küçük olması, korozif türlerin metal yüzeyine ulaşmasının engellenmesi ve metalin korozyon direncinin artması anlamına gelir. Biriktirilen filmin porozitesinin (P) hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikten yararlanılmaktadır (Creus, et al., 2000).

$$P = \frac{R_p(\text{kaplanmamış})}{R_p(\text{kaplanmış})} \cdot 10^{-\left(\frac{|\Delta E_{kor}|}{\beta_a}\right)} \quad (7.3)$$

Eşitlik 7.3’deki R_p değerleri, potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen ve Stern-Geary eşitliğinden hesaplanan R_p değerleri olup, formülde yer alan β_a

kaplanmamış metale aittir. ΔE ise kaplanmış ve kaplanmamış metalin korozyon potansiyellerinin farkıdır.

Pasifleştirilmiş bakır ve PNEA filmleri ile kaplanmış bakır için hesaplanan porozite değerleri, Çizelge 7.3’de verilmektedir. Bakır elektrodun 0,3 M okzalik asit ortamında pasifleştirilmesi ile oluşan bakır okzalit tabakasının porozite değerinin, PNEA kaplamalarının porozitesine göre çok yüksek olduğu ve metal yüzeyine çözelti difüzyonu ile korozyon hızını arttırdığı görülmektedir. Buna karşılık PNEA(1,1 V) ve PNEA(1,2 V) filmlerinin toplam porozite değerlerinin çok küçük ve birbirine yakın olduğu, üstelik bakırın korozyon hızını önemli ölçüde azalttıkları anlaşılmaktadır.

Çizelge 7.3 Kaplanmamış, pasifleştirilmiş ve PNEA kaplı bakır elektrotların potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri ve porozite değerleri

Elektrot	E_{kor} (V)	i_{kor} (A/cm ²)	β_a (V)	β_c (V)	Korozyon hızı (mpy)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	P^a (%)
Cu	0,0162	$6,45 \times 10^{-5}$	0,037	0,882	29,42	241,84	—
Pasif Cu	0,0077	$8,64 \times 10^{-5}$	0,041	0,054	39,43	116,99	1,23
Cu/PNEA(1,1)	-0,0062	$2,62 \times 10^{-6}$	0,114	0,877	1,19	16780,32	$3,63 \times 10^{-3}$
Cu/PNEA(1,2)	0,0129	$2,78 \times 10^{-7}$	0,029	0,034	0,13	24792,05	$7,96 \times 10^{-3}$

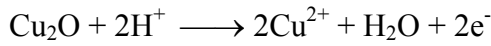
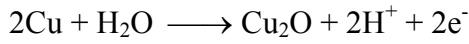
^aToplam porozite

Bakırın oksijenli ortamda sülfürik asit içerisindeki korozyonu, anodik ve katodik olmak üzere iki kısmi reaksiyon ile ilerlemektedir (Zhang, et al., 2006; Yağan, et al., 2006b). İlk anodik reaksiyon Cu₂O filmin oluşumu ve H⁺ iyonlarının difüzyonundan ibaret olup, ikinci anodik basamakta Cu₂O tabakasının, Cu⁺² iyonları vererek çözünmesi gerçekleşmektedir. Katodik olaylardan ilkinde oksijenin indirgenmesi, ikincisinde ise iletken polimerin redoks reaksiyonu yer almaktadır.

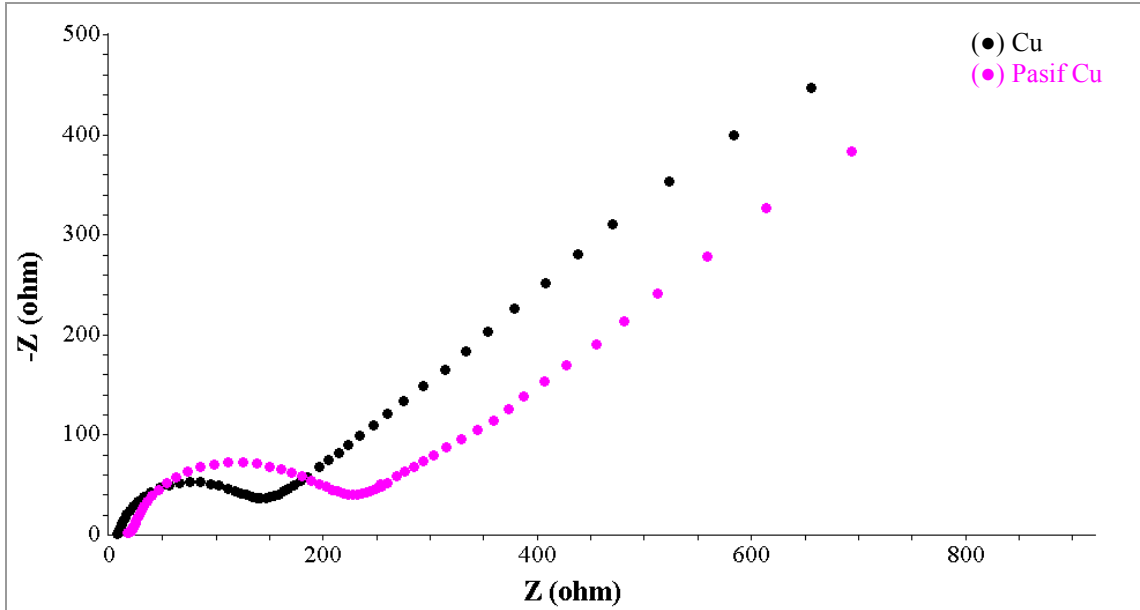
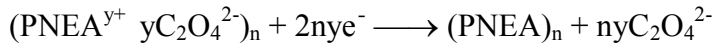
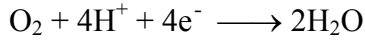
PNEA polimer ile kaplı bakır elektrot korozif çözeltiliye daldırıldığında, kaplama ile çözelti arasında redoks reaksiyonu gerçekleşir ve ikinci katodik reaksiyonda

görüldüğü gibi polimer yapısında bulunan doplayıcı okzalot anyonlarının salınımı gerçekleşir. Su ve hidrojen iyonlarının kaplamaya difüzyonlanması, bakırın korozyonuna neden olur ve Cu^{+2} iyonları oluşur. Salınan $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ anyonları ile Cu^{+2} iyonlarının çözünmeyen bakır okzalot oluşturması da metalin pasifleşmesine yol açmaktadır.

Anodik olaylar,



Katodik olaylar,

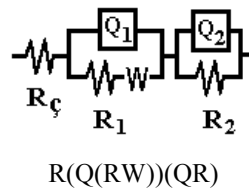


Şekil 7.50 Bakır ve kısmen pasifleştirilmiş bakırın 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 7.50'de kaplanmamış bakır ile kısmen pasifleştirilmiş bakırın, 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları görülmektedir. Pasifleştirilmiş bakırın direnci ile kaplanmamış metalin direnci arasında çok fazla fark olmaması,

polimer filmlerin koruma etkilerinin pasif tabakadan değil, tamamen filminden kaynaklandığını belirtmektedir.

Nyquist eğrileri ZSimpWin 3.21 yazılımı ile analiz edilmiş ve eşdeğer devrenin deneysel verilere uygunluğunun belirlenmesinde deneysel ve teorik değerler arasındaki farkın kareleri toplamına eşit olan χ^2 değeri dikkate alınmıştır. Kaplanmamış ve kısmen pasifleştirilmiş bakırın sülfürik asit ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre Şekil 7.51’de, bu eşdeğer devre ile Nyquist diyagramlarının analizi Çizelge 7.4’de verilmiştir.



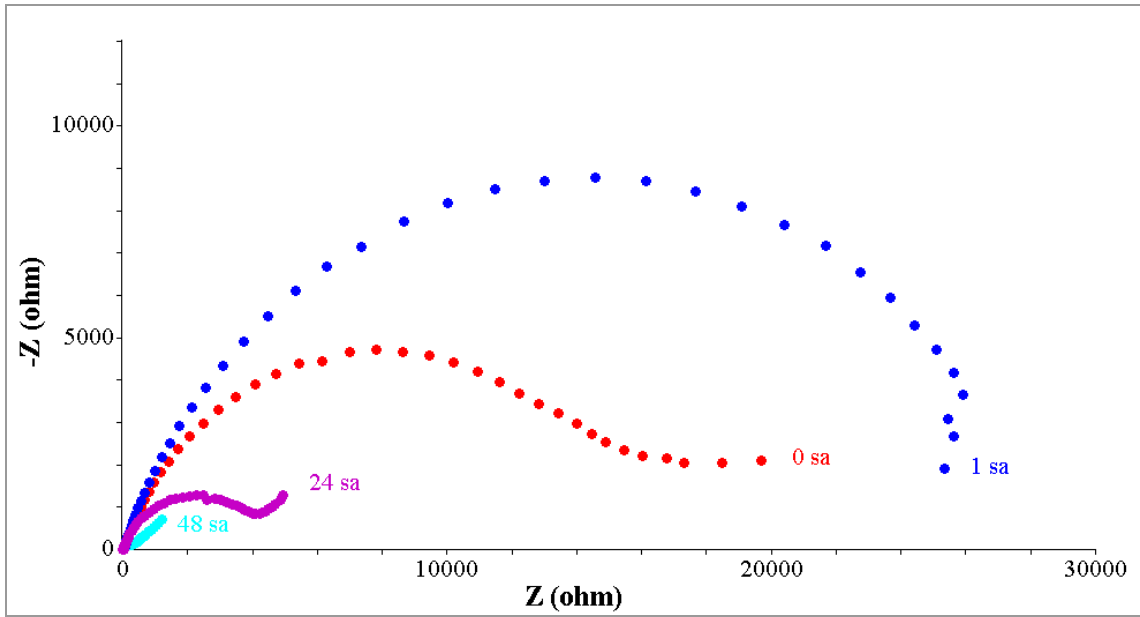
Şekil 7.51 Kaplanmamış ve kısmen pasifleştirilmiş bakırın sülfürik asitteki korozyonu için önerilen eşdeğer devre

Çizelge 7.4 Kaplanmamış ve kısmen pasifleştirilmiş bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki EIS analizi

Elektrot	R _c (Ω)	Q ₁ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₁ (Ω)	W (Ss ^{-1/2})	Q ₂ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₂ (Ω)	R _p (Ω)	χ ²
Cu	6,29	2,93×10 ⁻⁵	0,90	112,3	6,54×10 ⁻³	1,71×10 ⁻²	0,30	116,7	229,0	2,36×10 ⁻⁴
Pasif Cu	16,35	2,45×10 ⁻⁴	0,40	159,0	4,14×10 ⁻³	1,76×10 ⁻⁵	0,89	147,8	306,8	8,68×10 ⁻⁴

Şekil 7.51’deki eşdeğer devrede R_c çözelti direncini, R₁ metalin çözünmesi ile ilgili yük transfer direncini, W çözünür türlerin difüzyonu ile ilişkili Warburg empedansını, R₂ korozyon sonucu oluşan Cu₂O filmine ait direnci göstermektedir. Q₁ ve Q₂ de sırasıyla metal/çözelti arasındaki sabit faz elemanını ve korozyon ürünleri/çözelti arasındaki sabit faz elemanını belirtmektedir. Çizelgede görülen n değerleri (0 < n < 1), pürüzlülük faktörü olup çizelgedeki Q değerleri ile ilişkilidir.

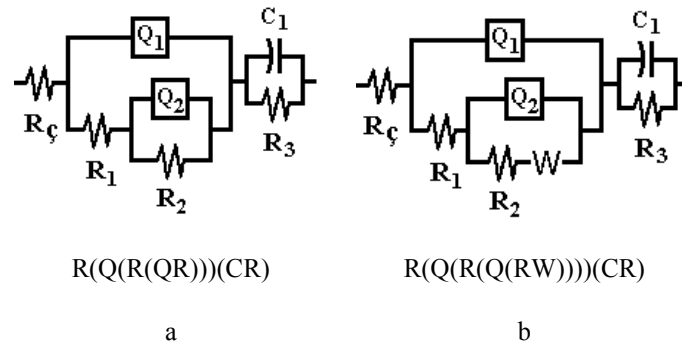
Bakırın korozyonuna ait polarizasyon direnci, $R_p = R_1 + R_2$ alınabilmektedir. Kaplanmamış bakır elektrodun, 0,1 M H_2SO_4 ortamında Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle hesaplanan ve Çizelge 7.3'de verilen R_p değerinin 241 ohm olduğu görülmektedir. EIS yöntemiyle devre analizi yapılarak bulunan ve bakırın korozyonuna ait olduğu önerilen R_p değeri de $R_p = R_1 + R_2 = 229$ ohm olup, bu değer Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle bulunan 241 ohm değerine çok yakındır. Benzer şekilde, bakırın HCl ortamında korozyonuna heterosiklik maddelerin inhibitör etkileri ile ilgili yapılan bir çalışmada, elektrokimyasal empedans yöntemi ile bulunan polarizasyon direnci $R_p \approx R_1 + R_2$ değerine eşit alınmıştır (Popova and Christov, 2006).



Şekil 7.52 PNEA(1,1 V) filminin 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 7.52'de, PNEA(1,1 V) filminin 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları görülmektedir. İlk anda 20 kohm civarında olan film direncinin, 1 saatlik daldırma süresi sonunda yaklaşık 27 kohm'a kadar arttığı, 24 saatte ise kaplamanın direncinde 4 kohm değerine ani düşüş ile birlikte çözünür türlerin difüzyonunu belirten doğrusal kısmın ortaya çıktığı görülmektedir.

PNEA(1,1 V) filmi ile kaplı bakır elektrodun, 0,1 M H₂SO₄ ortamında ilk 24 saat ve 48 saatlik daldırma sürelerindeki korozyonu için önerilen eşdeğer devreler sırasıyla Şekil 7.53a ve Şekil 7.53b’de, bu eşdeğer devreler ile Cu/PNEA(1,1 V) elektrodun Nyquist diyagramlarının analizi ise Çizelge 7.5’de verilmektedir. Önerilen eşdeğer devreler arasındaki fark, 48 saat sonunda korozyonun artması ile birlikte difüzyonun ön plana çıkmasıyla, Warburg empedansının (W) eklenmesidir.



Şekil 7.53 Cu/PNEA(1,1 V) elektrodun sülfürik asit ortamında a) ilk 24 saat b) 48 saatteki korozyonu için önerilen eşdeğer devreler

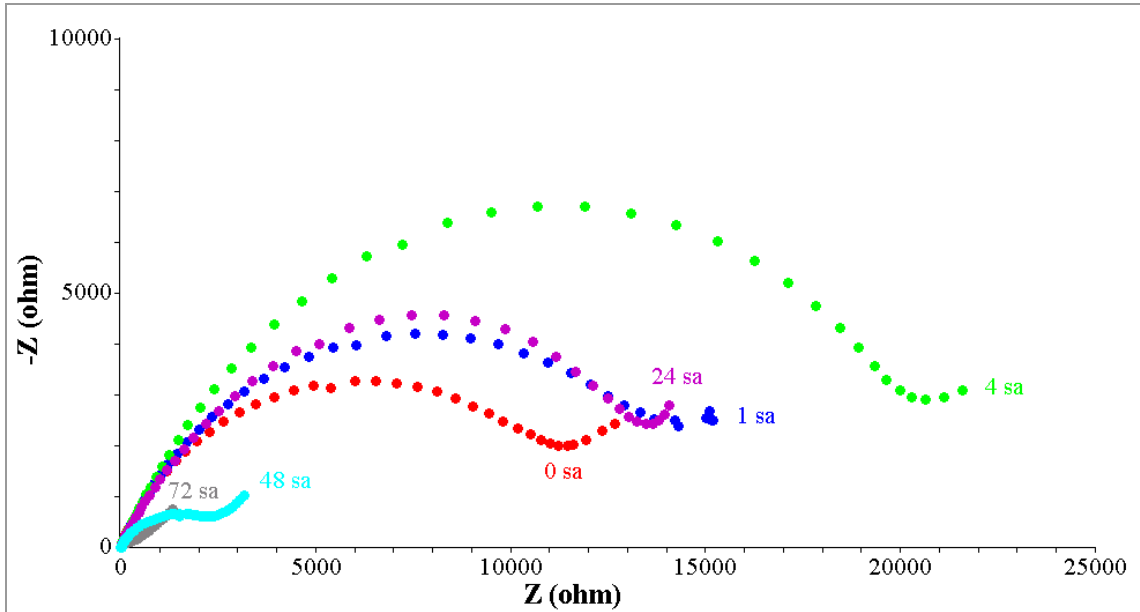
Çizelge 7.5 Cu/PNEA(1,1 V) elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerindeki EIS analizi

t (sa)	R _ç (Ω)	Q ₁ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₁ (Ω)	Q ₂ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₂ (Ω)	W (Ss ^{-1/2})	C ₁ (F)	R ₃ (Ω)	R _p (Ω)	χ ²
0	14,99	2,41×10 ⁻⁵	0,74	13260	3,41×10 ⁻⁴	0,64	5967	—	5,28×10 ⁻⁶	12,89	19240	9,72×10 ⁻⁴
1	15,12	2,03×10 ⁻⁵	0,75	20900	8,26×10 ⁻⁵	0,80	6697	—	3,04×10 ⁻⁶	18,15	27615	3,73×10 ⁻⁴
24	14,81	4,05×10 ⁻⁵	0,73	3475	6,58×10 ⁻⁴	0,61	1308	—	1,25×10 ⁻²	3818	8601	6,52×10 ⁻⁴
48	14,96	3,49×10 ⁻⁴	0,56	368	2,23×10 ⁻³	0,70	611	3,31×10 ⁻³	2,51×10 ⁻⁵	72,57	1050	1,65×10 ⁻⁴

Şekil 7.53’deki her iki devrede R_ç çözelti direncini, R₁ yüksek frekans aralığında çözelti/PNEA ara yüzeyindeki iyonik yük transfer direncini veya PNEA(1,1 V) filminin por direncini, R₂ metalin yük transfer direncini, R₃ korozyon sırasında oluşan Cu₂O filminin (bakırın sülfürik asit ortamında korozyonunda oluşan) direncini belirtmektedir.

Q_1 çözelti/PNEA(1,1 V) ara yüzeyinin sabit faz elemanını, Q_2 metal/çözelti ara yüzeyinin sabit faz elemanını, C_1 korozyon ürünleri/çözelti ara yüzeyinde oluşan kapasitörü, W difüzleneren çözünür türlerin empedansını belirtmektedir.

Çizelge 7.5’de çözelti direncinin 48 saat boyunca çok fazla değişmediği, buna karşılık filmin R_1 direnci ile metalin R_2 direncinin Nyquist diyagramında görüldüğü gibi 1 saat sonunda önce artışı daha sonra korozyon ile giderek azaldığı; buna paralel olarak kaplamanın sabit faz elemanı Q_1 ile metal/çözelti ara yüzeyinin sabit faz elemanı Q_2 ’nin 1 saatlik daldırma süresi sonunda azaldığı, sonrasında korozyon ile giderek arttığı görülmektedir. Oluşan Cu_2O filmine ait R_3 direncinin de zamanla korozyonun ilerlemesiyle arttığı anlaşılmaktadır. PNEA(1,1 V) filmi ile kaplanmış bakır elektrodun, 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı daldırma sürelerindeki korozyonuna ait Nyquist diyagramlarından görülen R_p polarizasyon direnci değerlerinin, eşdeğer devre analiziyle bulunan R_1 , R_2 , R_3 dirençlerinin toplanmasıyla hesaplanan R_p dirençleri ($R_p=R_1+R_2+R_3$) ile uyumlu oldukları görülmektedir.



Şekil 7.54 PNEA(1,2 V) filminin 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları

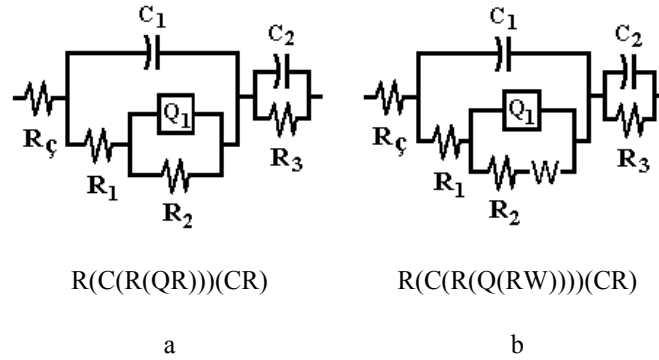
Şekil 7.54'de PNEA(1,2 V) filminin, 0,1 M sülfürik asit ortamında farklı daldırma sürelerinde alınan elektrokimyasal empedans ölçümleri görülmektedir. İlk anda 13 kohm civarında olan film direncinin, 1 saat ve 4 saatlik daldırma süreleri sonunda sırasıyla 15 kohm ve 21 kohm'a kadar arttığı, 24 saatten sonra ise kaplamanın direncinin hızla azalmasına ek olarak difüzyonun arttığı fark edilmektedir.

PNEA(1,2 V) filmi ile kaplı bakır elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında, ilk 48 saat ve 72 saatlik daldırma sürelerindeki korozyonu için önerilen eşdeğer devreler sırasıyla Şekil 7.55a ve Şekil 7.55b'de, bu eşdeğer devreler ile Cu/PNEA(1,2 V) elektrodun Nyquist diyagramlarının analizi ise Çizelge 7.6'da verilmektedir. Önerilen eşdeğer devreler arasındaki fark, 72 saat sonunda korozyonun artması ile birlikte difüzyonun ön plana çıkmasıyla, Warburg empedansının (W) eklenmesidir.

Şekil 7.55'deki her iki devrede R_ç çözelti direncini, R₁ yüksek frekans aralığında çözelti/PNEA(1,2 V) ara yüzeyindeki iyonik yük transfer direncini veya PNEA(1,2 V) filminin por direncini, R₂ metalin yük transfer direncini, R₃ korozyon sırasında oluşan Cu₂O filminin direncini belirtmektedir. C₁ çözelti/PNEA(1,2 V) ara yüzeyinde oluşan kapasitörü, Q₁ metal/çözelti ara yüzeyindeki sabit faz elemanını, C₂ ise korozyon Cu₂O/çözelti ara yüzeyindeki kapasitörü belirtmektedir.

Çizelge 7.6'da PNEA(1,2 V) filminin farklı daldırma sürelerinde alınan elektrokimyasal empedanslarının, Şekil 7.55'deki eşdeğer devreler kullanılarak yapılan analizi verilmektedir. Çözelti direncinin 72 saat boyunca çok fazla değişmediği, buna karşılık filmin R₁ direnci ile metalin R₂ direncinin Nyquist diyagramlarında görüldüğü gibi 4 saate kadar artışı, daha sonra korozyon ile giderek azaldığı; buna paralel olarak kaplamanın kapasitörü C₁ ile metal/çözelti ara yüzeyinin sabit faz elemanı Q₁'nin ilk 4 saatlik daldırma süresi sonunda azaldığı, sonrasında korozyon ile giderek arttığı görülmektedir. Korozyon ürünü olan Cu₂O filmine ait R₃ direncinin, 72 saat içerisinde fazla değişmediği; Cu₂O filmi/çözelti arayüzeyindeki C₂ değerinin ise 48 saat boyunca değişmezken 72. saatte artışı görülmektedir. PNEA(1,2 V) filmi ile kaplanmış bakır elektrodun, 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerindeki korozyonuna ait

Nyquist diyagramlarından görülen R_p polarizasyon direnci değerlerinin, eşdeğer devre analiziyle bulunan R_1 , R_2 , R_3 dirençlerinin toplanmasıyla hesaplanan R_p dirençleri ($R_p=R_1+R_2+R_3$) ile uyumlu oldukları görülmektedir.



Şekil 7.55 Cu/PNEA(1,2 V) elektrodun sülfürik asit ortamında a) ilk 48 saat b) 72 saatteki korozyonu için önerilen eşdeğer devreler

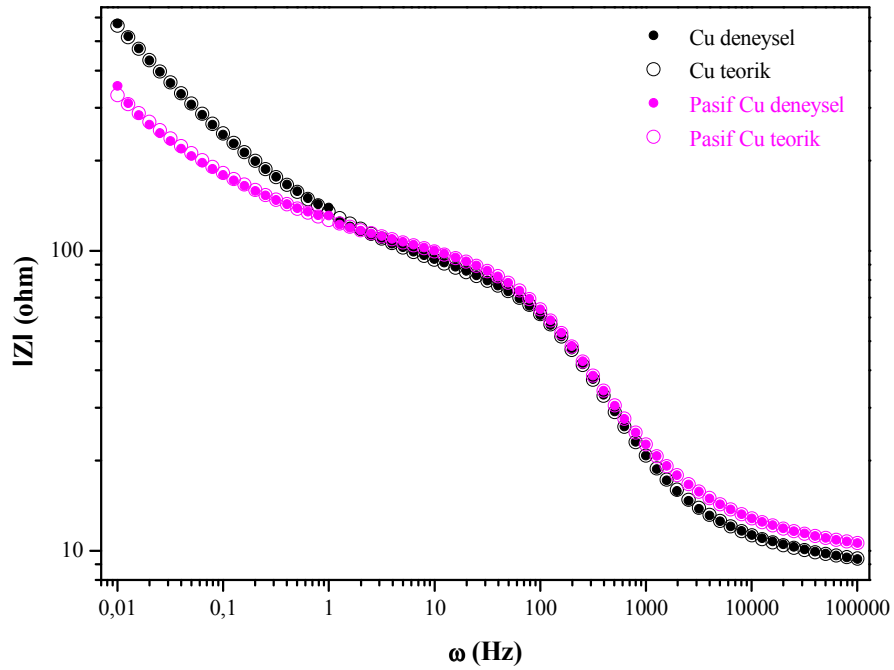
Çizelge 7.6 Cu/PNEA(1,2 V) elektrodun 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi

t (sa)	$R_ç$ (Ω)	C_1 (F)	R_1 (Ω)	Q_1 (Ss^{-n})	n	R_2 (Ω)	W ($Ss^{-1/2}$)	C_2 (F)	R_3 (Ω)	R_p (Ω)	χ^2
0	14,08	$1,71 \times 10^{-6}$	100,2	$3,91 \times 10^{-5}$	0,57	13140	—	$3,64 \times 10^{-7}$	6,84	13247	$9,08 \times 10^{-4}$
1	13,98	$1,62 \times 10^{-6}$	136,5	$3,41 \times 10^{-5}$	0,59	16220	—	$4,05 \times 10^{-7}$	6,27	16363	$5,75 \times 10^{-4}$
4	14,21	$1,52 \times 10^{-6}$	232,2	$2,62 \times 10^{-5}$	0,64	22720	—	$4,60 \times 10^{-7}$	6,29	22958	$4,30 \times 10^{-4}$
24	13,67	$1,80 \times 10^{-6}$	133,9	$3,99 \times 10^{-5}$	0,61	15880	—	$5,84 \times 10^{-7}$	6,56	16020	$1,11 \times 10^{-4}$
48	13,22	$2,42 \times 10^{-6}$	$1,07 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-4}$	0,44	3670	—	$8,61 \times 10^{-7}$	6,99	3677	$4,18 \times 10^{-4}$
72	11,83	$4,03 \times 10^{-6}$	$1,94 \times 10^{-4}$	$6,95 \times 10^{-4}$	0,33	868	$1,96 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-6}$	6,84	874	$1,33 \times 10^{-4}$

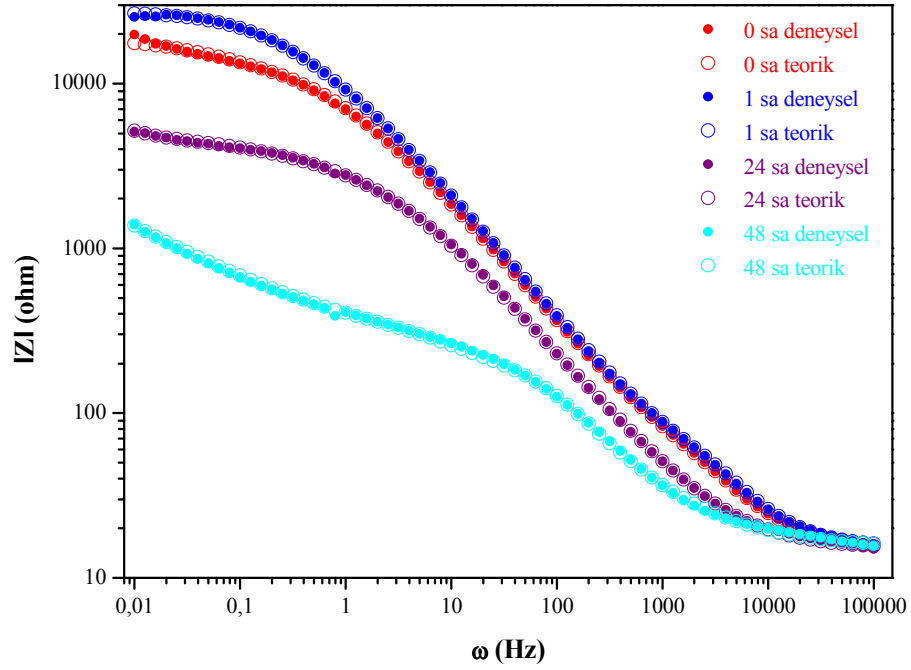
PNEA(1,1 V) ve PNEA(1,2 V) kaplamalarının 0,1 M H_2SO_4 ortamındaki korozyon davranışlarının, benzer nitelikte fakat tamamen aynı olmadığı Şekil 7.52 ve Şekil 7.54'deki Nyquist diyagramlarından görülebilmektedir. +1,1 V son potansiyelde sentezlenen iri tanecikli ve daha kalın yapıya sahip olan PNEA(1,1 V) filmi, daha büyük dirence sahip olup korozif ortamda 48 saat dayanırken; +1,2 V son potansiyelde

sentezlenen küçük tanecikli ve daha ince yapılı olan PNEA(1,2 V) filminin direncinin daha az olduğu, buna karşılık 72 saat dayandığı görülmektedir. Özyılmaz ve grubu, sodyum okzalat ortamında iki farklı potansiyel tarama hızında ve kalınlıkta bakır elektrot üzerinde biriktirdikleri poli(anilin-*ko-o*-anisidin) filmlerinden, daha ince olan kaplamanın %3,5 NaCl ortamında bakırı daha iyi koruduğunu belirtmiştir (Özyılmaz, et al., 2005b).

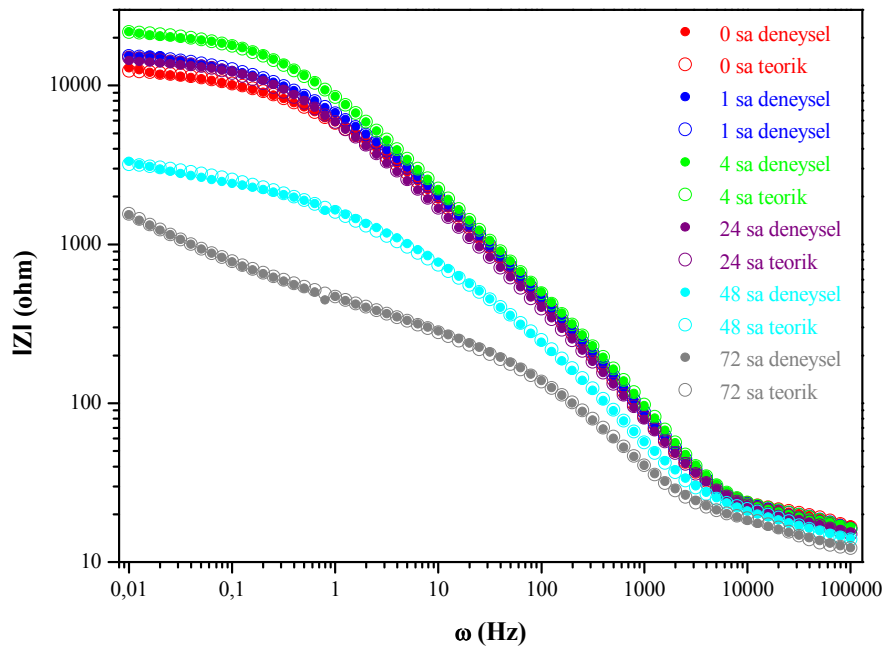
Şekil 7.56–7.58’de, kaplanmamış, PNEA(1,1 V) ve PNEA(1,2 V) filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların sülfürik asit ortamındaki korozyonuna ait Bode diyagramlarının, önerilen eşdeğer devrelere ait teorik Bode diyagramları ile uyum içerisinde oldukları gösterilmektedir.



Şekil 7.56 Kaplanmamış ve kısmen pasifleştirilmiş bakır elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi



Şekil 7.57 Cu/PNEA(1,1 V) elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi

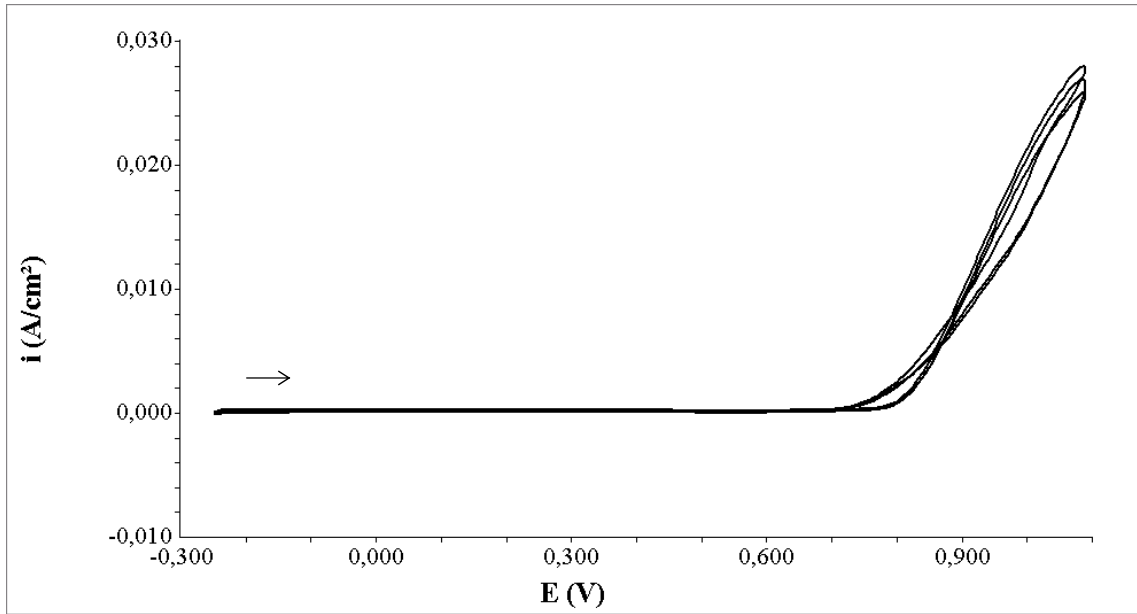


Şekil 7.58 Cu/PNEA(1,2 V) elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi

7.2 Poli(*N*-Metil anilin) (PNMA) Filmlerinin Sentezi

7.2.1 Platin üzerinde poli(*N*-metil anilin) sentezi

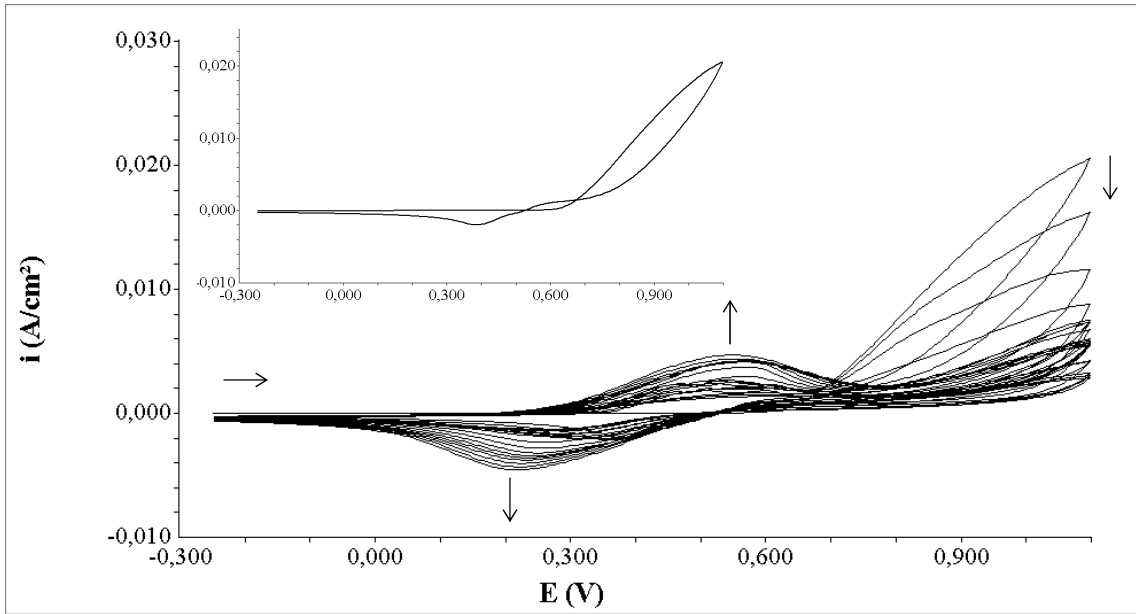
Şekil 7.59'da görülen dönüşümlü voltamogramda, Pt elektrodun monomer içermeyen 0,3 M okzalik asit ortamındaki elektrokimyasal davranışı, bakır elektrotta PNMA sentezinin yapıldığı potansiyel aralığında ve tarama hızında incelenmiştir. +0,775 V'da okzalik asidin oksitlenmesi görülmekte, döngü sayısının artmasıyla pik akımlarında ve pik potansiyellerinde önemli bir değişiklik gözlenmemektedir.



Şekil 7.59 Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında kaydedilen 3 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,1 V; $v=50$ mV/s)

Şekil 7.60'da, Pt elektrotta 0,1 M *N*-metil anilin içeren 0,3 M okzalik asit ortamında kaydedilen çok döngülü voltamogram verilmektedir. Şekil 7.59 ve Şekil 7.60 kıyaslandığında, okzalik asit ortamında +0,775 V'da gözlenen yükseltgenmenin monomer varlığında +0,615 V'da başladığı (monomerin yükseltgenmesi), sonraki döngülerde bu yükseltgenmenin daha anodik potansiyelde gerçekleştiği (anodiğe

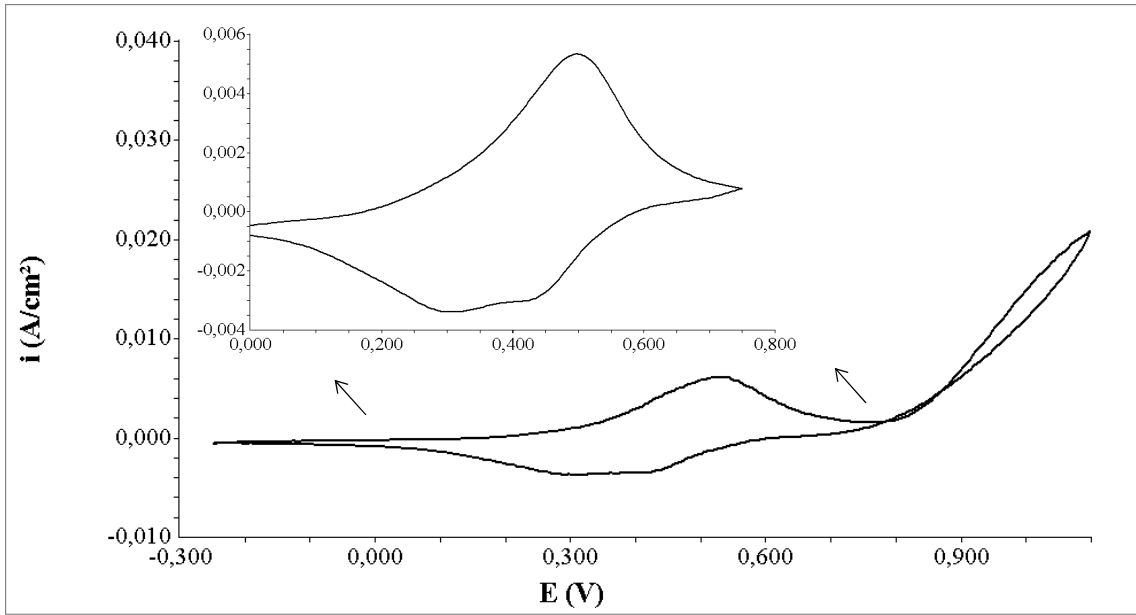
kaydığı) ve pik akımının giderek azaldığı görülmektedir. Monomerin yükseltgenmesine ait akımın azalması ve yükseltgenmenin anodiğe kayması, *N*-metil anilinin polimerleşip platin yüzeyinin kaplandığını göstermektedir. Şekil 7.60'da iç kısımda verilen voltamogramda ise *N*-metil anilinin polimerleşmesine ait voltamogramın ilk döngüsü gösterilmektedir. İlk döngüden itibaren monomerin yükseltgenmesi ile oluşan polimere ait indirgenme piki, geri dönüşte (katodik taramada) +0,360 V'da fark edilebilmektedir; ikinci döngüden itibaren de poli(*N*-metil anilin) polimerin yükseltgenmesine ait pik +0,515 V'da görülebilmektedir. 20 döngü sonunda platin elektrot yüzeyinin, koyu yeşil renkli PNMA filmi ile kaplandığı gözlenmiştir.



Şekil 7.60 Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,1 V; $v=50$ mV/s)

Poli(*N*-metil anilin)in platin üzerinde sentezlenmesine ait voltamogramlarda, polimere ait yükseltgenme-indirgenme piklerinin görülmesi, oluşan filmin elektroaktif olduğuna işaret etmektedir. Bununla birlikte polimer film ile kaplı elektrodun monomersiz ortamdaki elektrokimyasal davranışının incelenmesi, polimerin iletken olup olmadığını net olarak belirtmektedir.

Platin üzerinde biriktirilen PNMA filminin, monomer içermeyen oksalik asit ortamındaki elektrokimyasal davranışı Şekil 7.61’de verilmektedir. Böylelikle monomersiz ortamda, elektrosentezin yapıldığı potansiyel aralığında gözlenen yükseltgenme-indirgenme pikleri biriktirilen filme ait olacağından, polimerin elektroaktif olup olmadığı anlaşılabilir.



Şekil 7.61 Pt elektrotta sentezlenen PNMA filminin 0,3 M $H_2C_2O_4$ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: -0,25 +1,1 V; $v=50$ mV/s)

Bu voltamogramda, polimerin yükseltgenme ve indirgenmesinin yer aldığı aralığa yakından bakılacak olursa, iç kısımdaki şekilde 0 ile +0,75 V aralığında kaydedilen voltamogramda filmin redoks davranışı, yani platin yüzeyinde biriktirilen PNMA filmin elektroaktif olduğu daha belirgin olarak görülebilmektedir.

7.2.2 Bakır üzerinde poli(*N*-metil anilin) sentezi

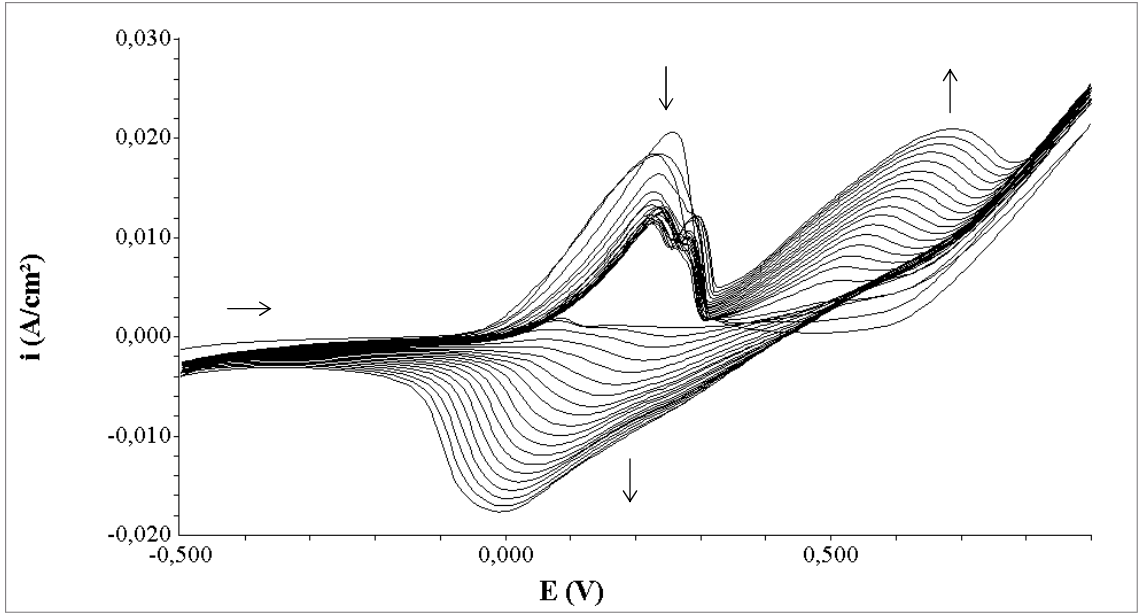
Bölüm 7.1.2.1’de, bakır üzerinde *N*-etil anilinin elektropolimerizasyonu ile poli(*N*-etil anilin) biriktirilmesi sürecinde farklı pasifleştirme koşullarının denendiği, ancak elektropolimerizasyon için uygun pasif tabakanın -0,5 V ile +1,4 V potansiyel aralığında, 20 mV/s tarama hızında 3 döngü ile elde edildiği belirtilmiştir. Bu nedenle *N*-metil anilinin elektropolimerizasyonunda da, bakır elektrot 0,3 M okzalik asit ortamında aynı koşullarda pasifleştirilerek, yani ön işlem yapılarak kullanılmıştır.

Pasifleştirilmesine ait voltamogramı Şekil 7.8’de verilen bakır elektrot yüzeyinde, *N*-metil anilinin uygun polimerleştirilme şartları (potansiyel aralığı, tarama hızı, döngü sayısı) araştırılmıştır.

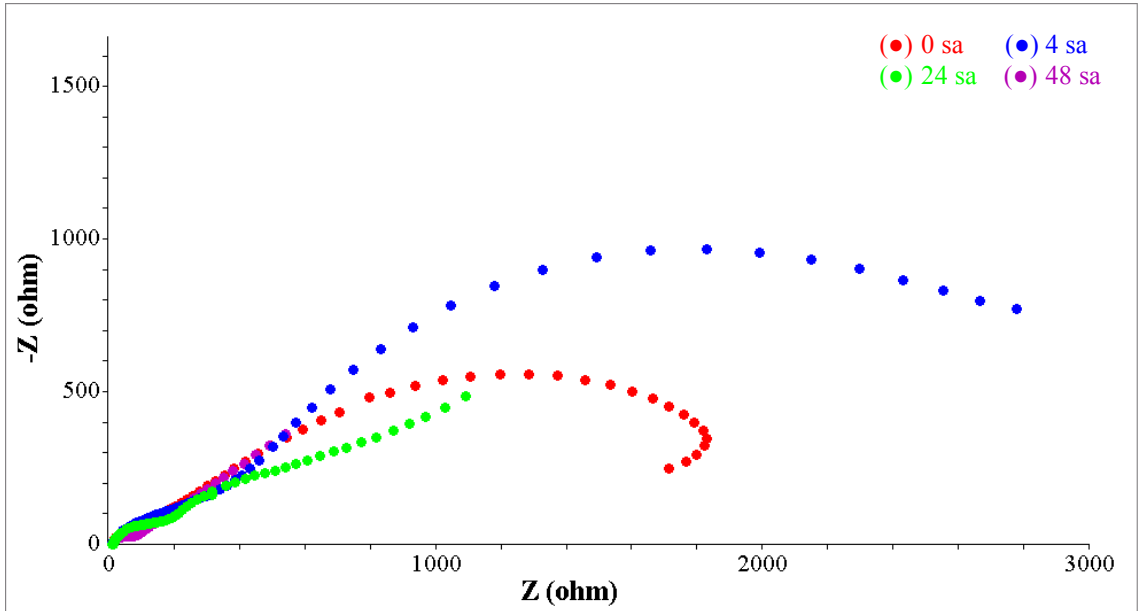
7.2.2.1 PNMA sentezinde son potansiyelin belirlenmesi

Bakır üzerinde poli(*N*-metil anilin) sentezinde son potansiyel, tarama hızı ve döngü sayısının belirlenmesinde, sırasıyla aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

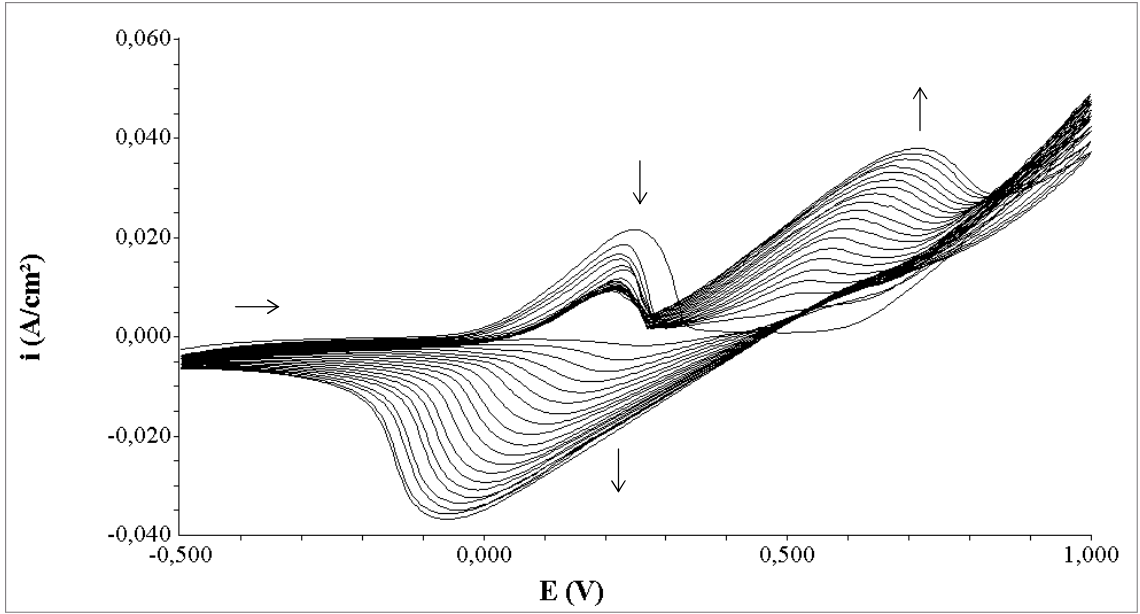
Son potansiyelin belirlenmesi için 20 mV/s tarama hızında, 20 döngüde, farklı son potansiyelerde (+0,9 V, +1,0 V, +1,1 V, +1,2 V) bakır yüzeyinde *N*-metil anilin polimerleştirildikten sonra, PNMA kaplı bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında elektrokimyasal empedans ölçümleri alınarak, elde edilen Nyquist diyagramlarından korozyon performansları karşılaştırılmıştır. +1,3 V son potansiyelde *N*-metil anilinin elektropolimerizasyonu sırasında, aşırı yükseltgenme (overoxidation) nedeniyle oluşan polimerin degradasyonu görüldüğünden, daha ileri potansiyele gidilmemiştir.



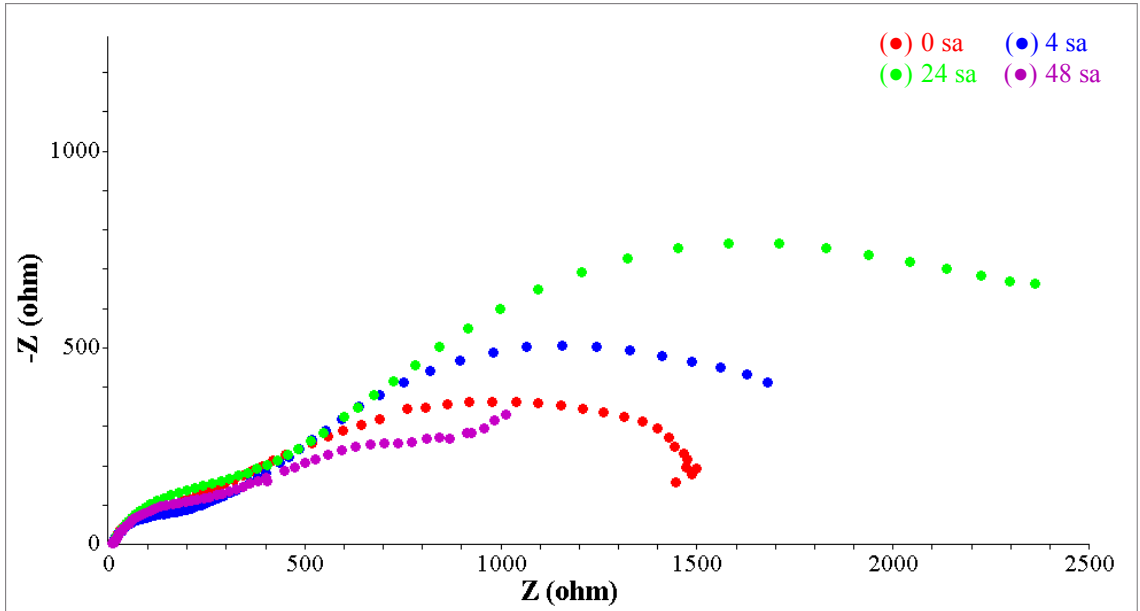
Şekil 7.62 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +0,9 V; $v=20$ mV/s)



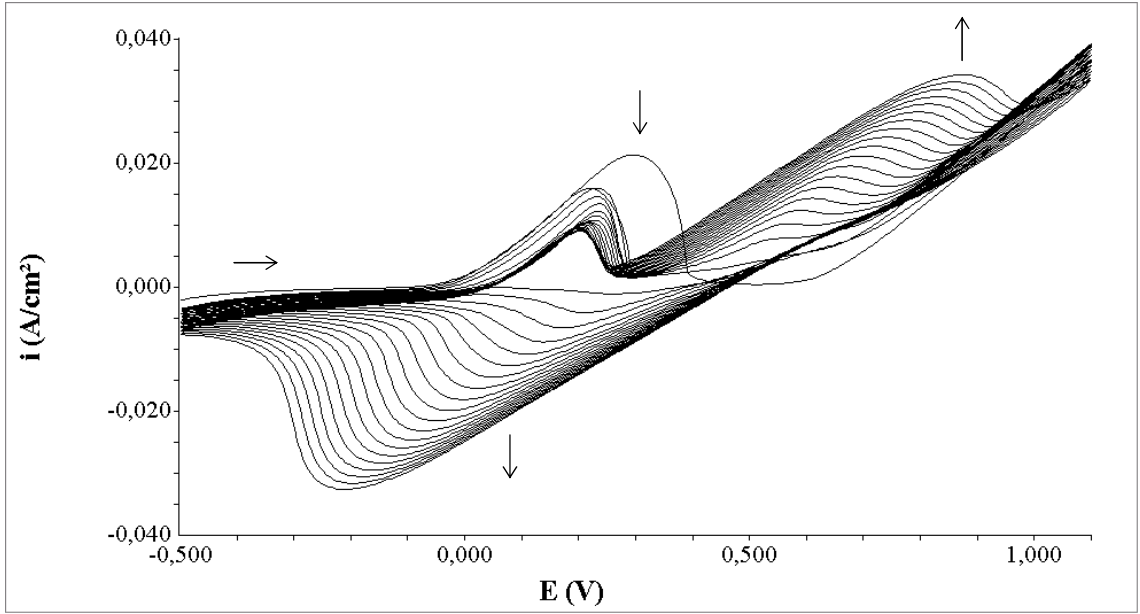
Şekil 7.63 +0,9 V son potansiyelde biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



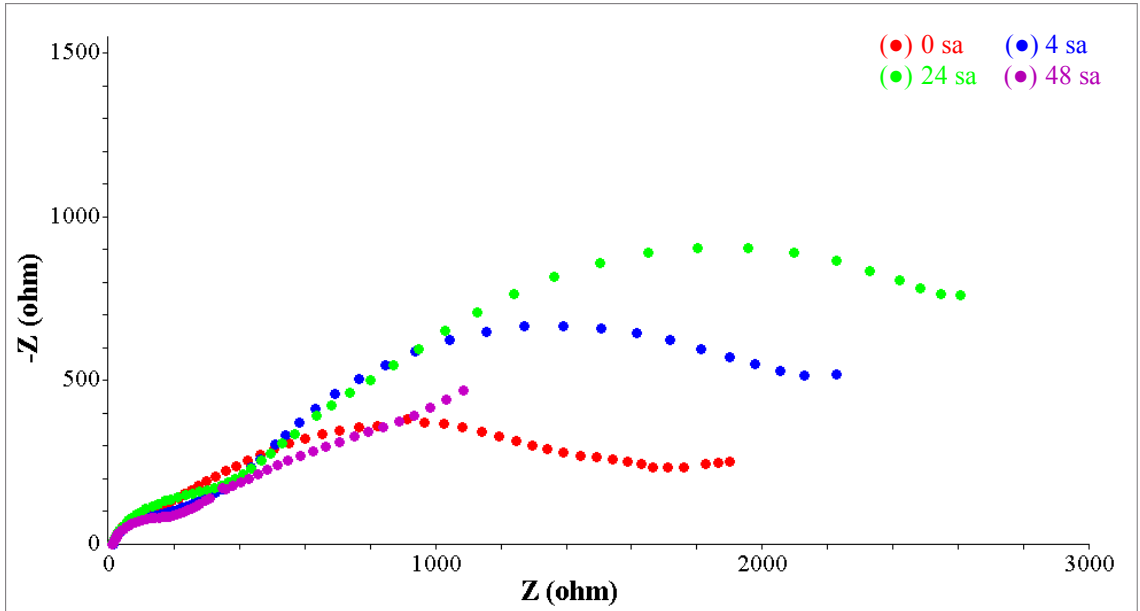
Şekil 7.64 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,0 V; $v=20$ mV/s)



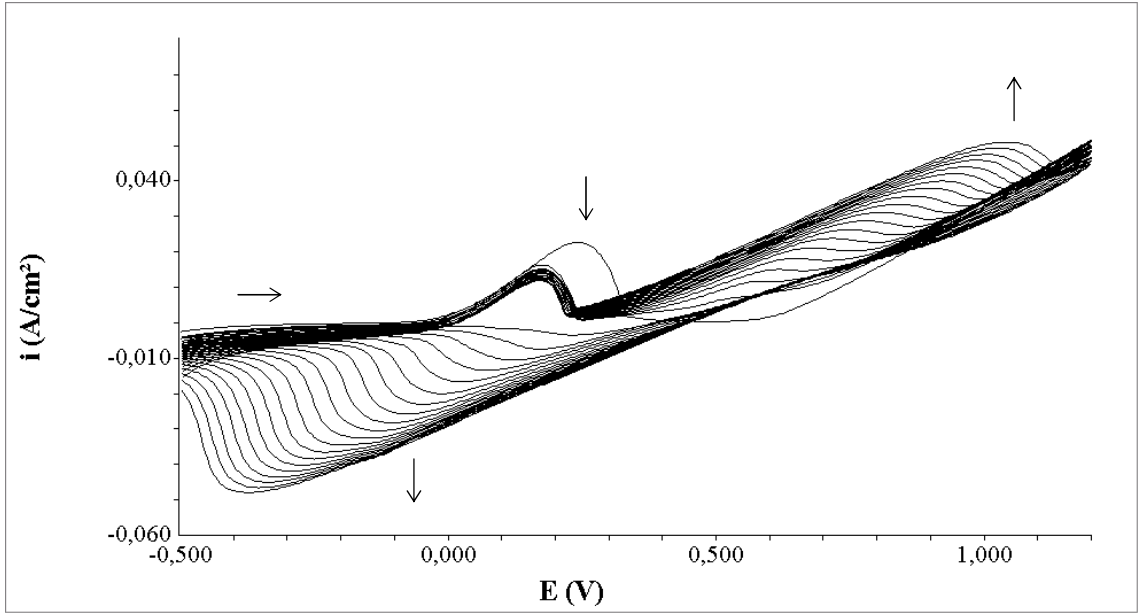
Şekil 7.65 +1,0 V son potansiyelde biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



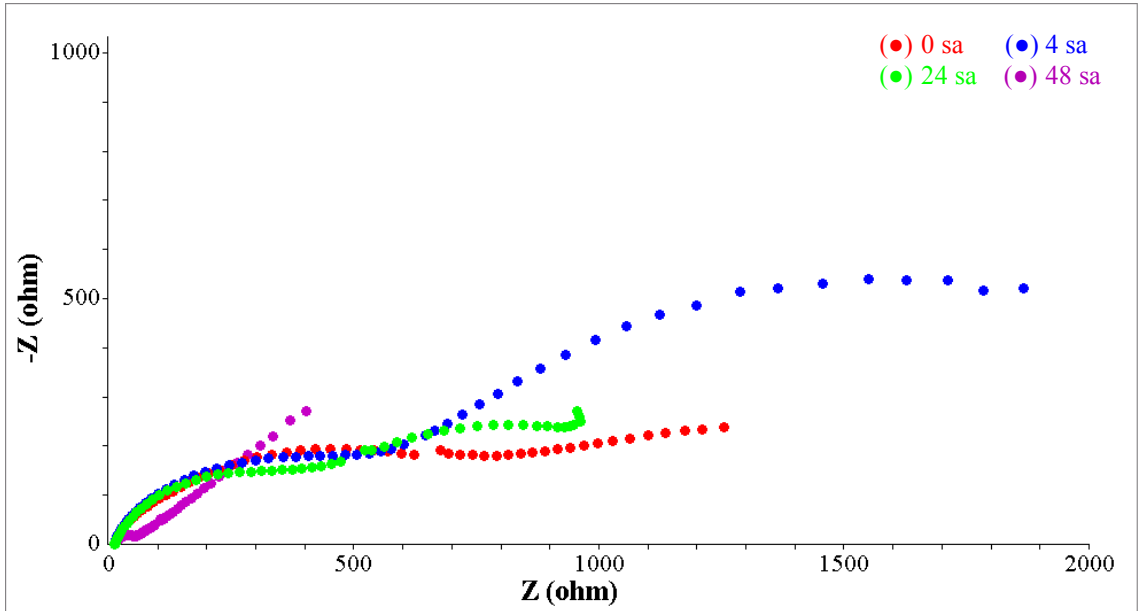
Şekil 7.66 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; $v=20$ mV/s)



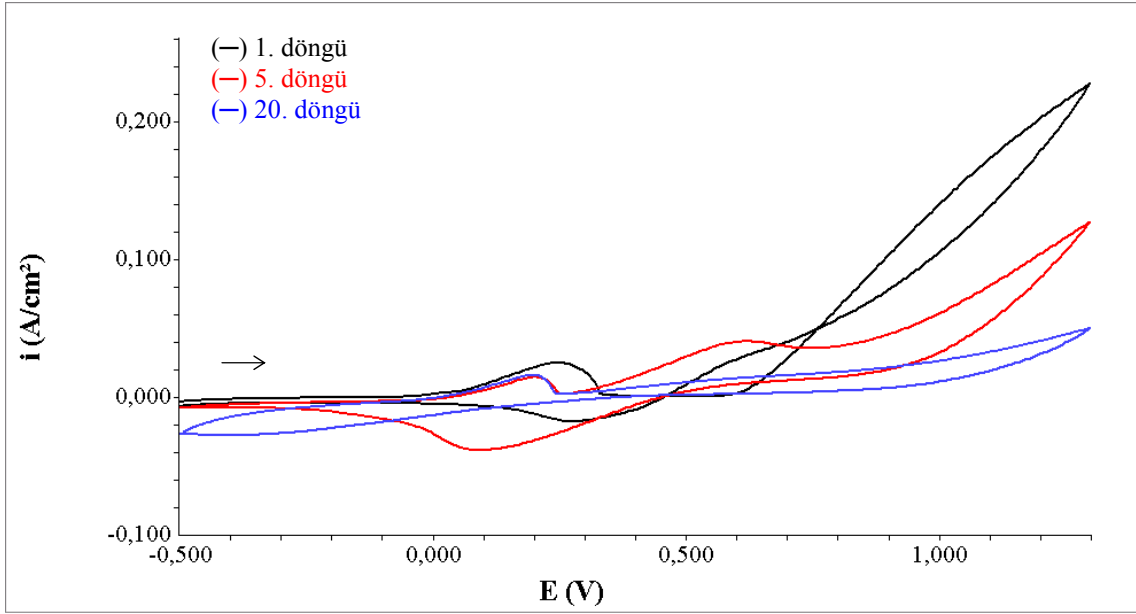
Şekil 7.67 +1,1 V son potansiyelde biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



Şekil 7.68 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,2 V; $v=20$ mV/s)



Şekil 7.69 +1,2 V son potansiyelde biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



Şekil 7.70 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,3 V; $v=20$ mV/s)

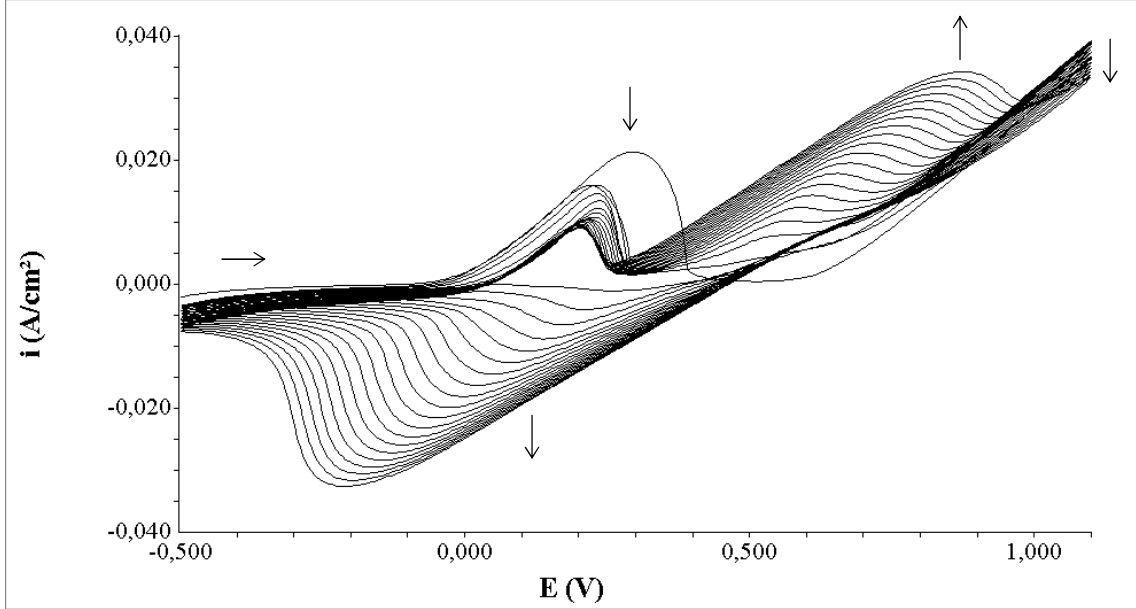
N-metil anilinin +1,3 V son potansiyeldeki elektropolimerizasyonunda, beşinci döngüden sonra polimere ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin düzenli artmadığı aksine azalmaya başladığı görülmektedir; bu durum polimerin degradasyonunu belirtmekte ve aşırı yükseltgenme (overoxidation) olarak adlandırılmaktadır.

Farklı son potansiyellerde yapılan kaplamaların korozyon performansları karşılaştırıldığında +1,1 V son potansiyelde yapılan kaplamanın direncinin daha büyük ve dayanma süresinin daha uzun olması nedeniyle, zamana bağlı korozyon performansları incelenmek üzere PNMA filmleri, +1,1 V optimum son potansiyelde biriktirilmiştir.

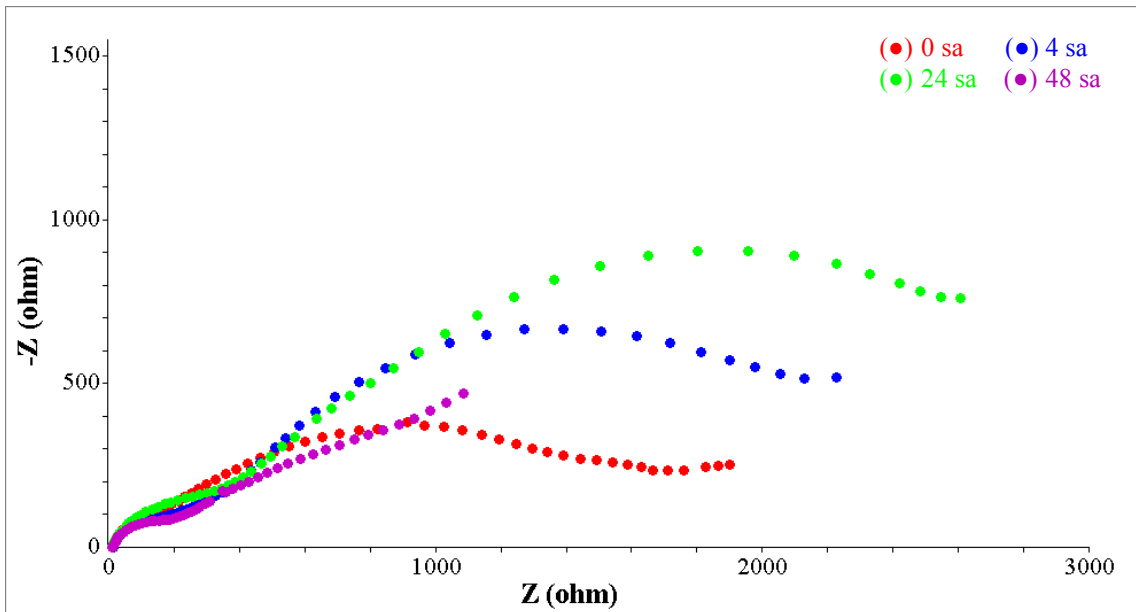
7.2.2.2 PNMA sentezinde tarama hızının belirlenmesi

Tarama hızını belirlemek amacıyla +1,1 V son potansiyelde, 20 döngü sayısında 20, 30, 50, 100 mV/s olmak üzere farklı tarama hızlarında PNMA biriktirilmiş ve

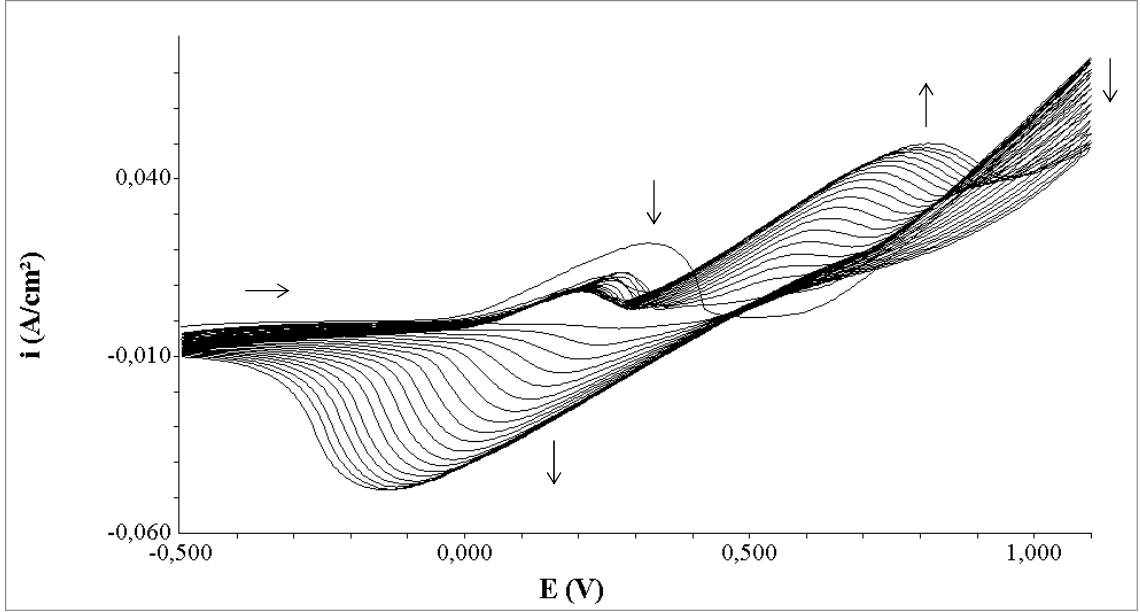
polimer kaplı bakır elektrotların 0,1 M H_2SO_4 ortamında elektrokimyasal empedans ölçümleri alınarak, korozyon performansları karşılaştırılmıştır.



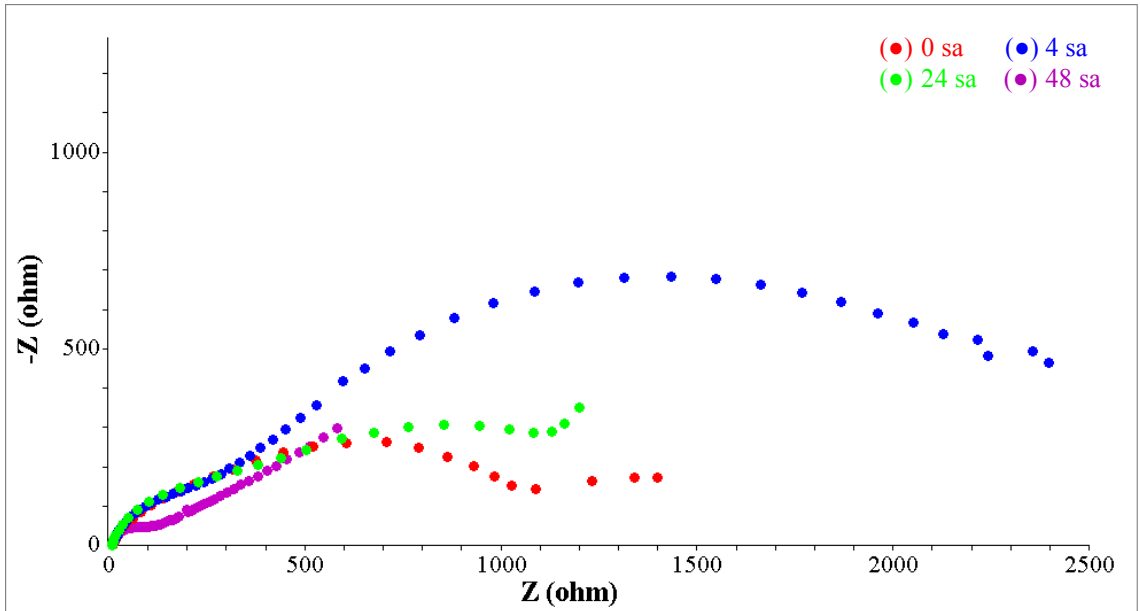
Şekil 7.71 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NMA ortamında 20 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)



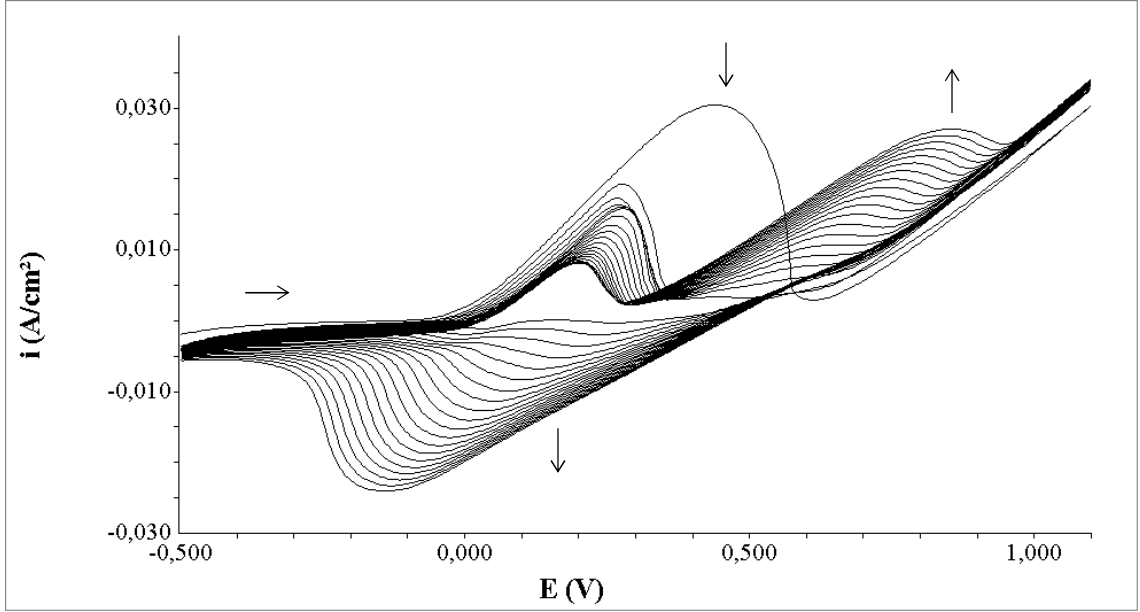
Şekil 7.72 20 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



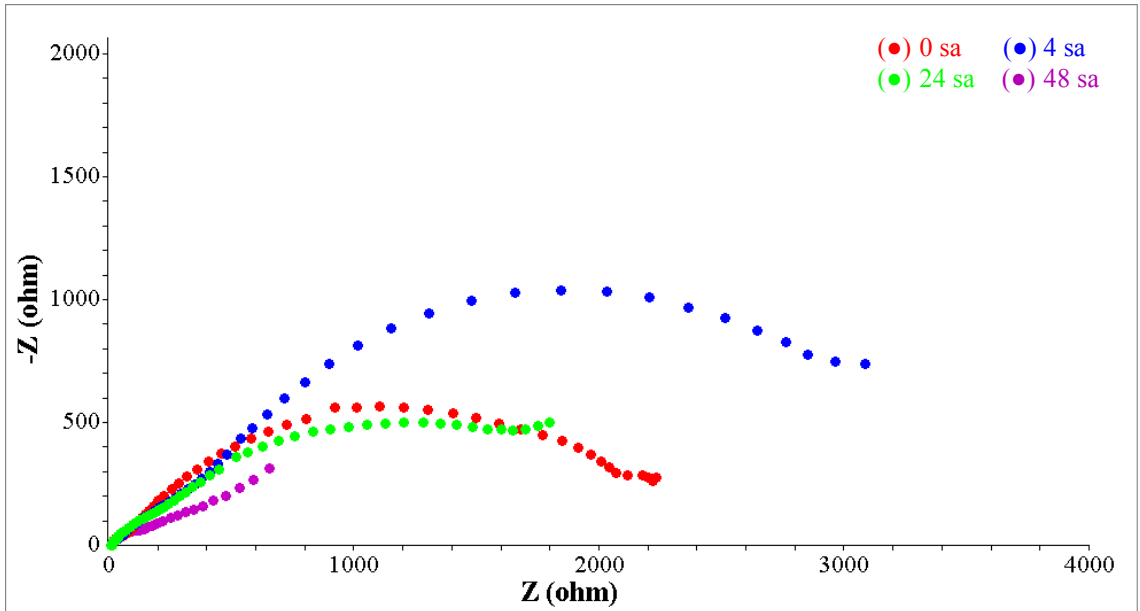
Şekil 7.73 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NMA ortamında 30 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)



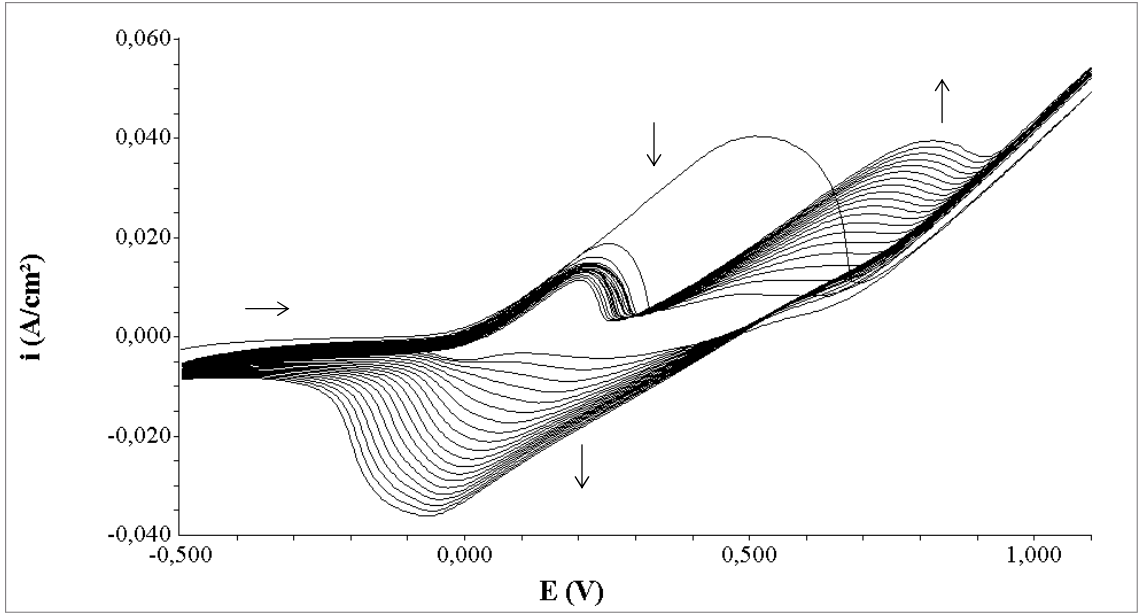
Şekil 7.74 30 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



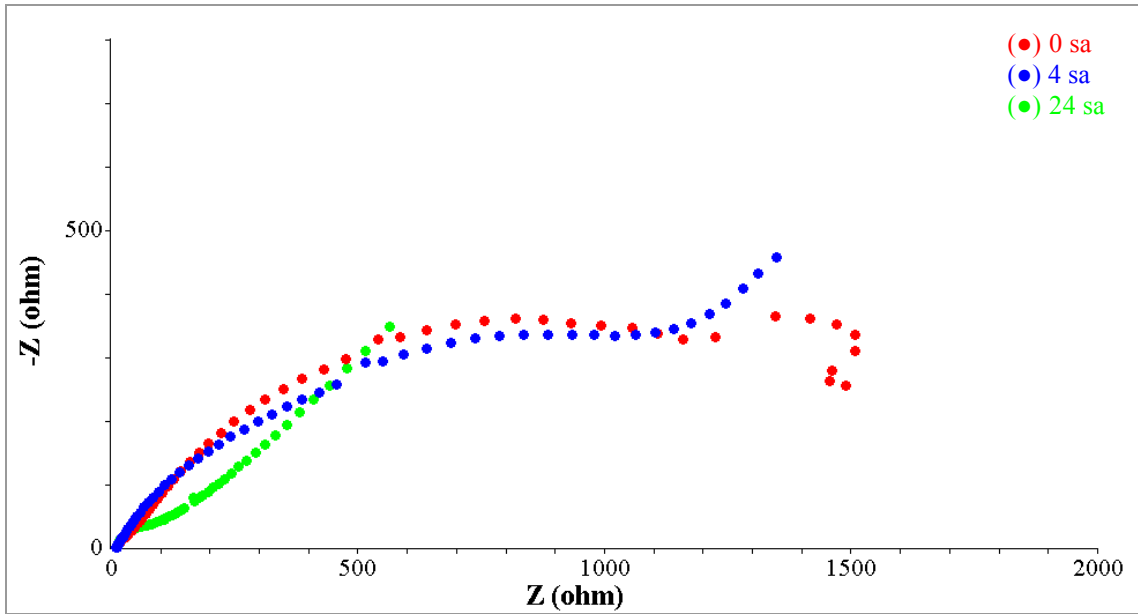
Şekil 7.75 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NMA ortamında 50 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)



Şekil 7.76 50 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



Şekil 7.77 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NMA ortamında 100 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)

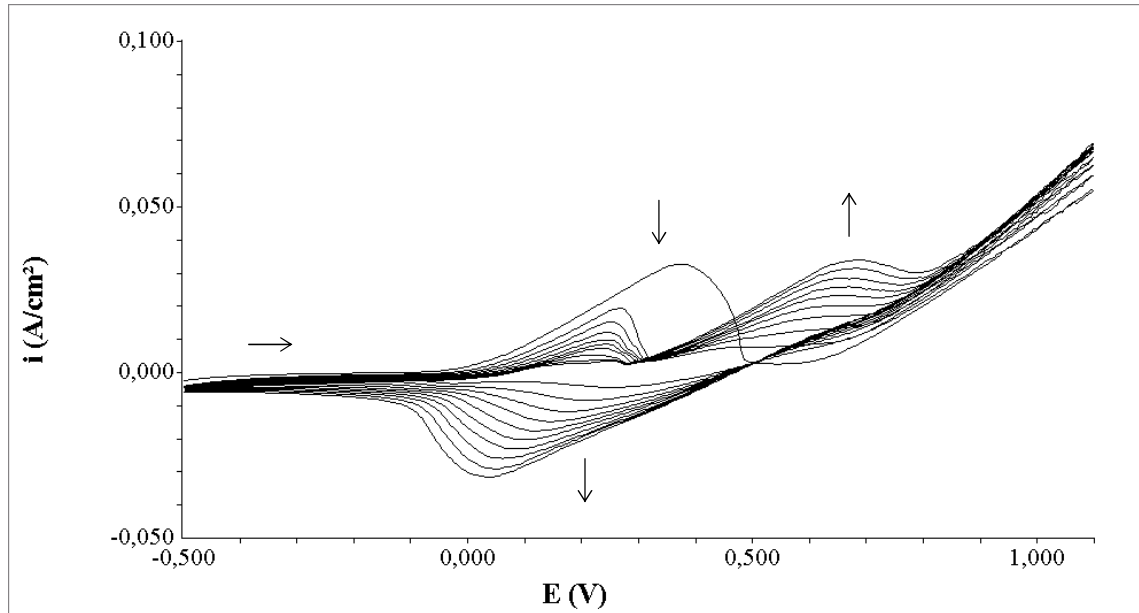


Şekil 7.78 100 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları

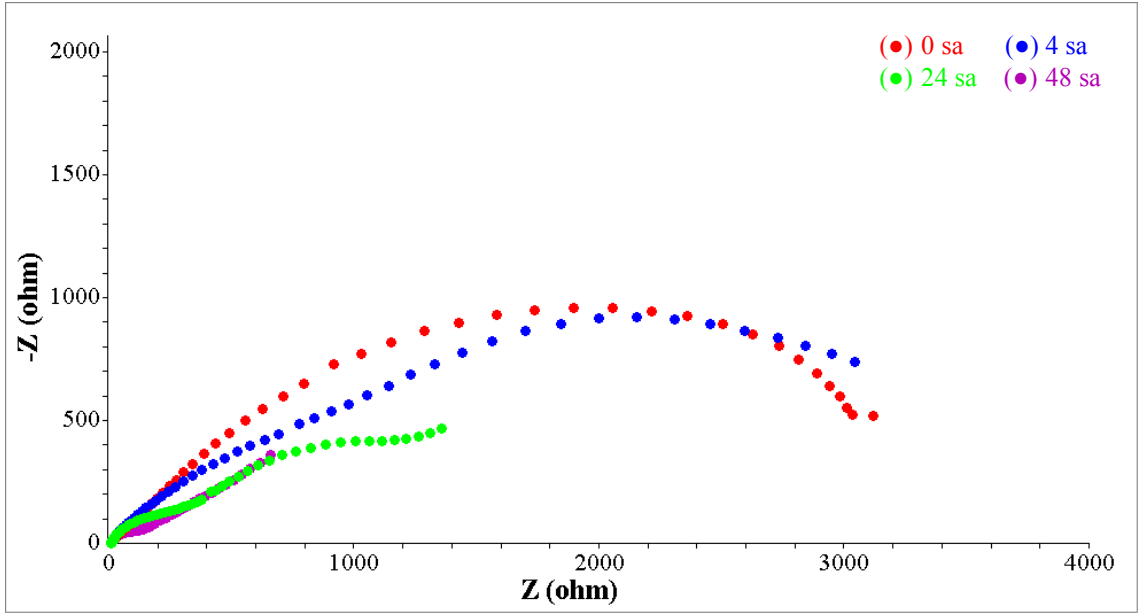
Şekil 7.72, 7.74, 7.76 ve 7.78'de verilen farklı tarama hızlarında biriktirilen PNMA filmlerine ait Nyquist diyagramları karşılaştırıldığında, 50 mV/s tarama hızında sentezlenen filmin direncinin daha büyük olması nedeniyle, zamana bağlı korozyon performansları incelenmek üzere bakır yüzeyinde PNMA filmleri, +1,1 V son potansiyelde 50 mV/s optimum tarama hızında biriktirilmiştir.

7.2.2.3 PNMA sentezinde döngü sayısının belirlenmesi

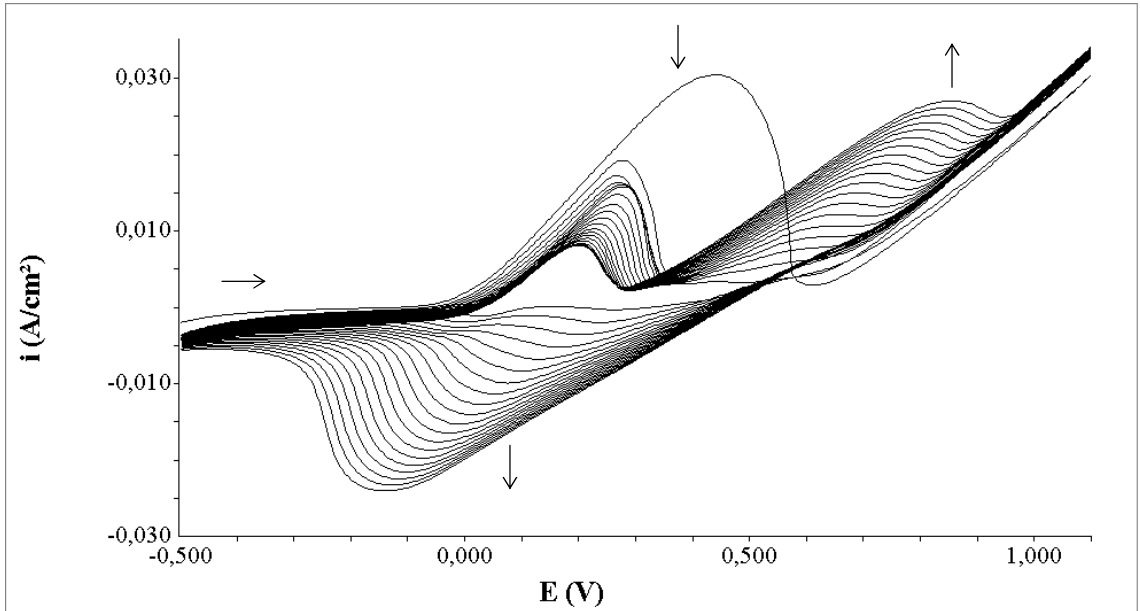
Bakır elektrotta PNMA sentezinde döngü sayısını belirlemek amacıyla, +1,1 V son potansiyelde 50 mV/s tarama hızında 10, 20 ve 30 döngü olmak üzere farklı döngü sayılarında PNMA biriktirilmiş ve polimer kaplı bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında elektrokimyasal empedans ölçümleri alınarak korozyon performansları karşılaştırılmıştır.



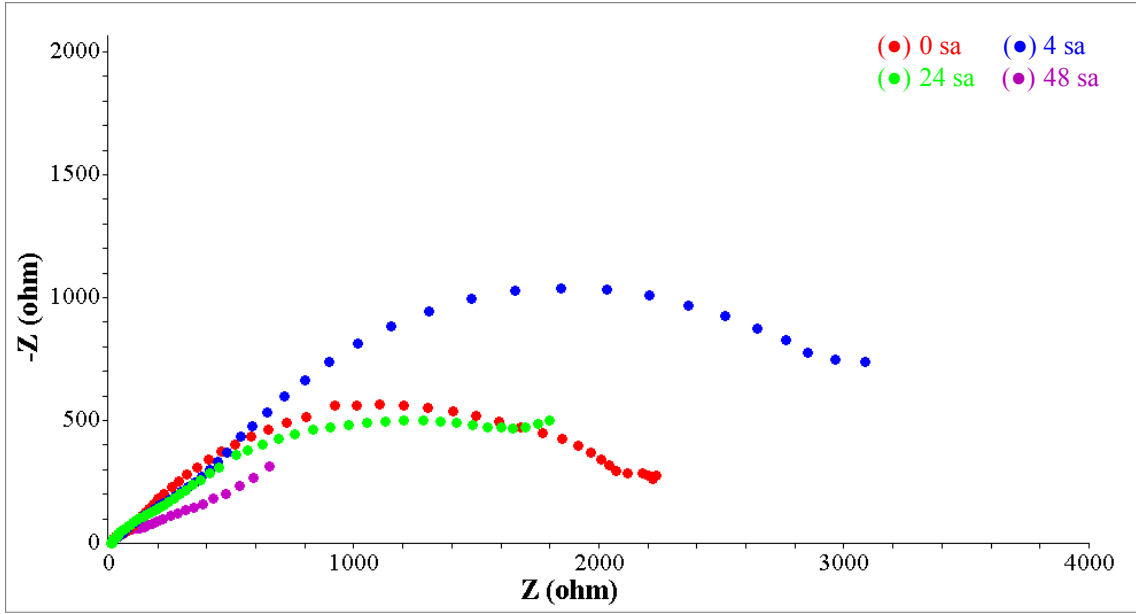
Şekil 7.79 Cu elektrotta 0,3 M H₂C₂O₄ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; v=50 mV/s)



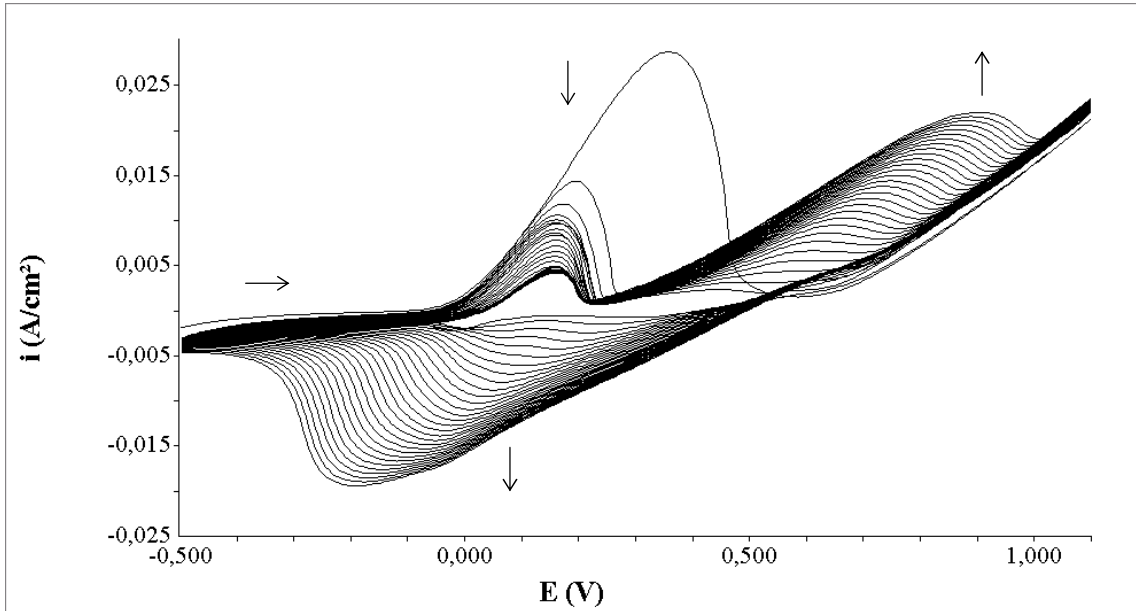
Şekil 7.80 10 döngü ile biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



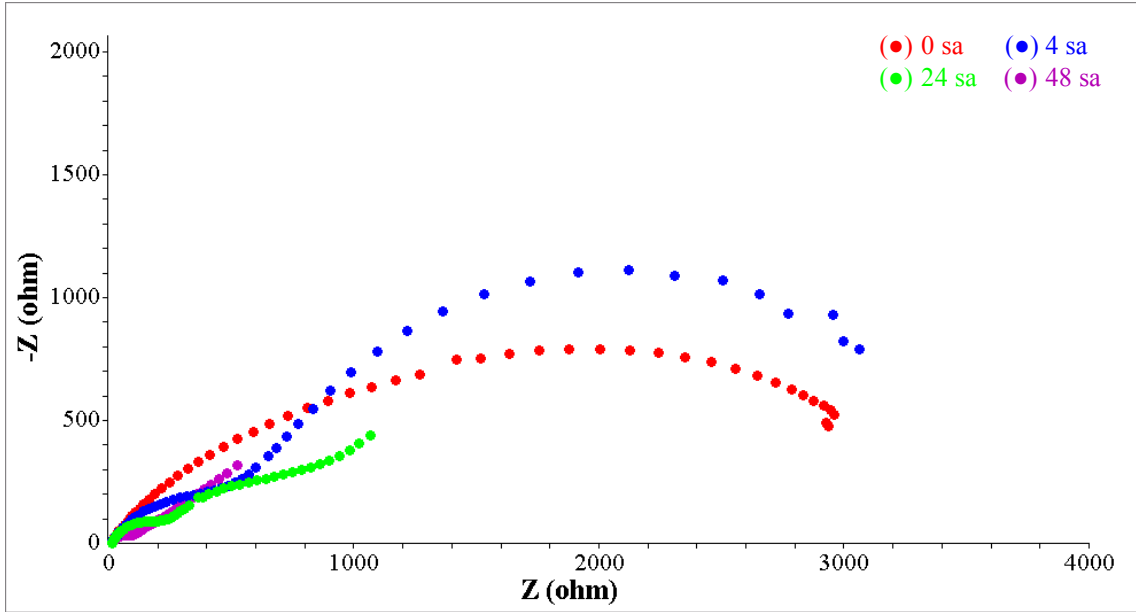
Şekil 7.81 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; $v=50$ mV/s)



Şekil 7.82 20 döngü ile biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



Şekil 7.83 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NMA ortamında kaydedilen 30 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; $v=50$ mV/s)



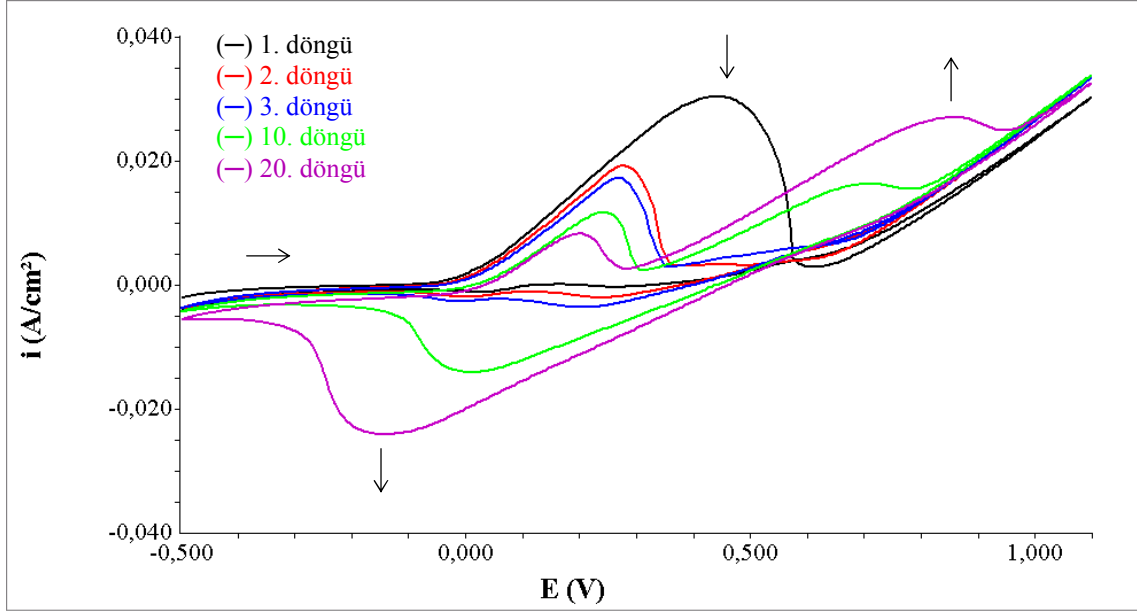
Şekil 7.84 30 döngü ile biriktirilen PNMA filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 7.80, 7.82 ve 7.84’de aynı son potansiyelde (+1,1 V), aynı tarama hızında (30 mV/s) farklı döngü sayılarında elektrokimyasal olarak biriktirilen PNMA filmlerinin, 0,1 M H₂SO₄ ortamında alınan elektrokimyasal empedans ölçümleri karşılaştırılmaktadır. En fazla dirence sahip PNMA kaplamanın 20 döngü ile biriktirildiği görülmektedir; bu nedenle bakır elektrot yüzeyinde biriktirilerek korozyon performansları incelenecek olan PNMA filmlerinin optimum elektropolimerizasyon koşullarının, +1,1 V son potansiyelde 50 mV/s tarama hızında 20 döngü sayısında olduğu belirlenmiştir.

7.2.2.4 +1,1 V son potansiyelde 50 mV/s tarama hızında 20 döngüde PNMA sentezi

Şekil 7.85’de, bakır elektrot yüzeyinde poli(*N*-metil anilin)in elektrokimyasal sentezi sırasında kaydedilen voltamogramların 1, 2, 3, 10 ve 20. döngüleri verilmektedir. Bakır elektrodun, Bölüm 7.1.2.1’de belirtildiği şekilde 0,3 M okzalik asit ortamında pasifleştirilmesinin ardından, ortama 0,1 M NMA monomer eklenerek

tamamen çözünmesi sağlandıktan sonra poli(*N*-metil anilin)in elektrokimyasal sentezi gerçekleştirilmiştir.



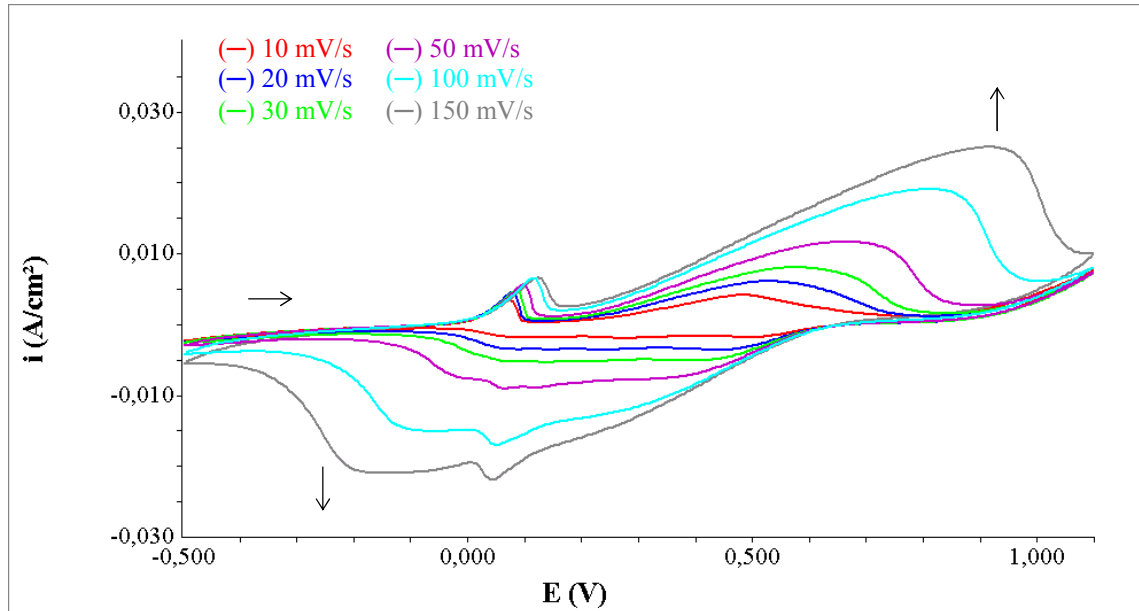
Şekil 7.85 Cu elektrotta +1,1 V son potansiyelde 50 mV/s tarama hızında 20 döngüde PNMA sentezi (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)

Voltamogramda 0 V potansiyelde başlayan yükseltgenme, bakırın çözünmesine ait olup döngü sayısının artmasıyla pik akımının giderek azalması, bakırın giderek daha az çözündüğünü göstermektedir. İlk döngüde +0,630 V potansiyelde başlayan akım artışı NMA monomerin yükseltgenmesine aittir. NMA monomerin yükseltgenmesiyle bakır yüzeyinde oluşan PNMA polimerine ait indirgenme piki, ilk döngüden itibaren voltamogramda geri dönüşte (katodik taramada) +0,260 V potansiyelde belirlemektedir. Oluşan PNMA polimerin yükseltgenmesi ise ikinci döngüden itibaren +0,610 V potansiyelde ortaya çıkmaktadır. Sonraki döngülerde polimerin yükseltgenmesine ait pik potansiyelinin pozitif yönde artması (anodiğe kayması), polimerin indirgenmesine ait pik potansiyelinin negatif yönde artması (katodiğe kayması) ve polimerin yükseltgenme ve indirgenmesine ait pik akımlarının da giderek artması, polimerizasyonun ilerlemesiyle filmin kalınlaştığını ve yüzeyin polimerle kaplandığını belirtmektedir. Polimere ait yükseltgenme-indirgenme piklerinin voltamogramda

görülmesi, bakır yüzeyinde elektroaktif PNMA filminin sentezlendiğini belirtmektedir. Elektrosentez sürecinde ilk döngüden itibaren monomerin yükseltgenmeye başlamasıyla birlikte, renksiz saydam çözeltide mavi renkli oligomerlerin oluşmaya başlayarak çözeltiliye dağıldığı ve zamanla çözeltinin mavi renk aldığı gözlenmiştir. Sentezin tamamlanmasının ardından, bakır elektrot çözeltiliden çıkarılıp elektrolit ve suda çözünen oligomerlerin uzaklaştırılması için saf su ile yıkanıp havada kurutulduktan sonra, metal yüzeyinin mor renkli PNMA film ile kaplandığı gözlenmiştir.

7.2.3 PNMA filmlerinin dönüşümlü voltametri yöntemi ile karakterizasyonu

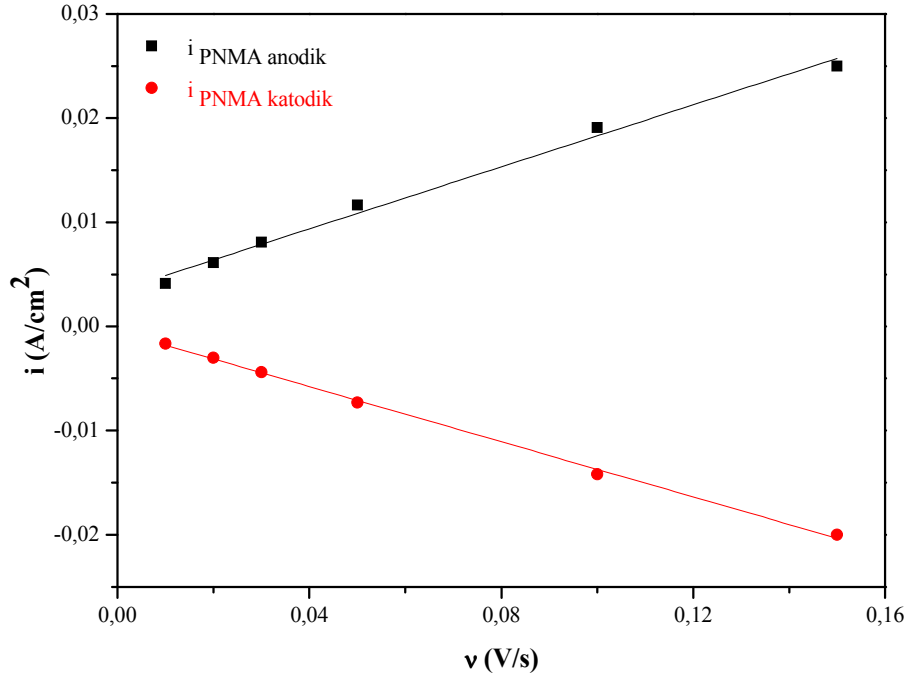
Bakır yüzeyinde +1,1 V son potansiyelde 50 mV/s tarama hızında 20 döngü ile PNMA film biriktirildikten sonra, Cu/PNMA elektrodun monomersiz 0,3 M oksalik asit ortamında, sentezin yapıldığı potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında incelenen elektrokimyasal davranışı, Şekil 7.86'daki voltamogramda verilmektedir.



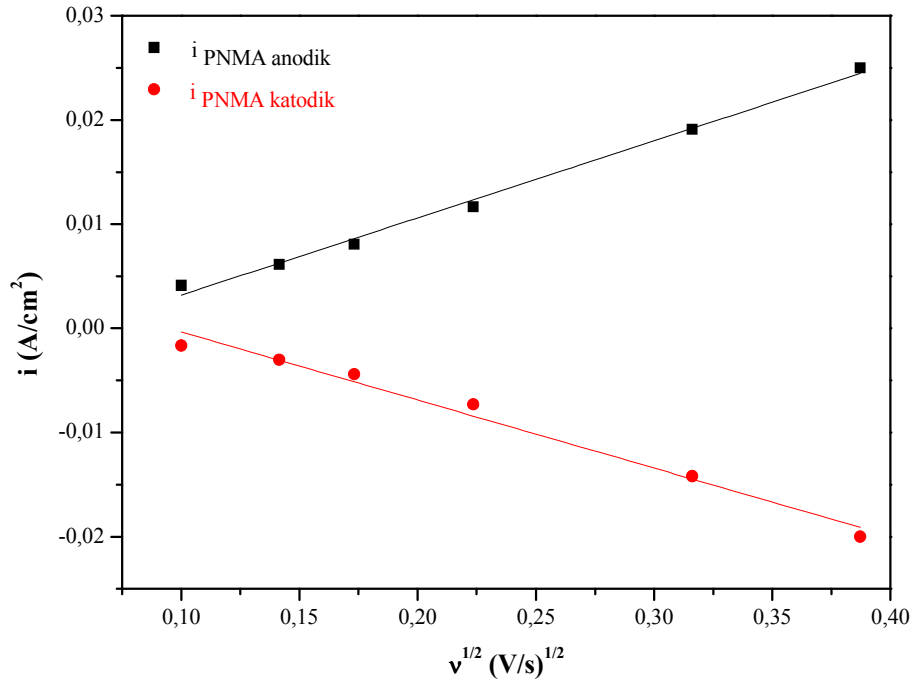
Şekil 7.86 Cu/PNMA elektrodun 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V)

Tarama hızının artmasıyla PNMA polimerin yükseltgenme ve indirgenmesine ait pik akımlarında artış ile birlikte, filmin çok ince olması nedeniyle bakır çözünmesine ait pik de (0 V civarında) gözlenmektedir. Şekil 7.86'da belirtilen tarama hızlarında kaydedilen voltamogramlardan okunan polimerin yükseltgenme ve indirgenmesine ait anodik ve katodik pik akımı değerleri, tarama hızına ve tarama hızının kareköküne karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilerek, PNMA filminin ince film ve difüzyon karakterleri araştırılmıştır. PNMA filminin yükseltgenme ve indirgenmesine ait pik akım yoğunluklarının, tarama hızına karşı grafiği Şekil 7.87'de, tarama hızının kareköküne karşı grafiği ise Şekil 7.88'de verilmiştir.

PNMA filminin yükseltgenmesine (anodik) ve indirgenmesine (katodik) ait pik akım yoğunluklarının, Şekil 7.87'de tarama hızı ile doğrusal değiştiği, Şekil 7.88'de tarama hızının karekökü ile doğrusal değiştiği görülmektedir. Her iki grafikten elde edilen değerler, Çizelge 7.7'de verilmiştir. Çizelge 7.7'de verilen, PNMA filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına lineer bağlılığının göstergesi olan regresyon faktörleri 1'e yakın olduğundan, PNMA filminin ince film karakterinde olduğu anlaşılmaktadır. PNMA filminin hem anodik hem de katodik pik akım yoğunluklarının, tarama hızının kareköküne lineer bağlılığının göstergesi olan regresyon faktörlerinin 1'e yakın bulunması ise PNMA filminin difüzyon kontrollü olduğunu belirtmektedir. Dolayısıyla bakır elektrotta biriktirilen PNMA filmleri, difüzyon kontrollü mekanizmaya ek olarak ince film davranışı göstermektedirler.



Şekil 7.87 PNMA filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızı ile değişimi grafiği



Şekil 7.88 PNMA filminin anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızının karekökü ile değişimi grafiği

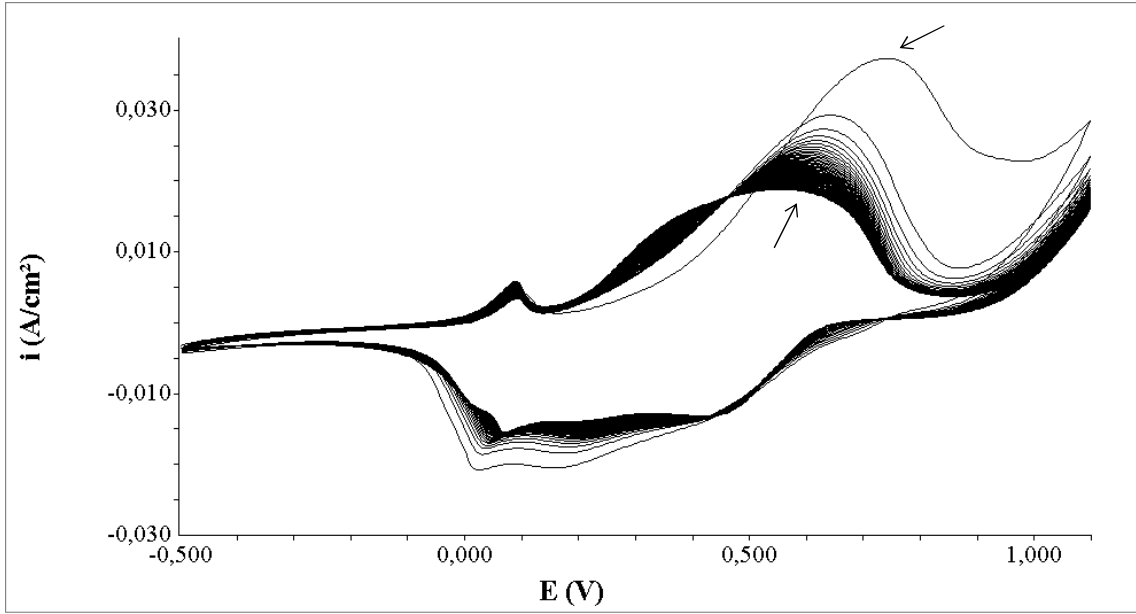
Çizelge 7.7 PNMA filminin $i-v$ ve $i-v^{1/2}$ grafiklerinden elde edilen veriler

	$i_{\text{anodik}}-v$ grafiği	$i_{\text{katodik}}-v$ grafiği	$i_{\text{anodik}}-v^{1/2}$ grafiği	$i_{\text{katodik}}-v^{1/2}$ grafiği
Eşitlik	$y = a + bx$	$y = a + bx$	$y = a + bx$	$y = a + bx$
R^2	0,99	0,99	0,99	0,98
Eğim	0,15	-0,13	$7,40 \times 10^{-2}$	$-6,53 \times 10^{-2}$
Kayma	$3,41 \times 10^{-3}$	$-4,78 \times 10^{-4}$	$-4,21 \times 10^{-3}$	$6,18 \times 10^{-3}$

7.2.4 PNMA filmlerinin kararlılık testleri

Şekil 7.89'da, PNMA filminin kararlılık testine ait 50 döngülü voltamogram görülmektedir. PNMA filmin yükseltgenmesine ait pikin, ilk ve son döngüleri arasındaki akım farkı, 18,44 mA bulunmuştur. Bakır yüzeyinde biriktirilen PNEA(1,1 V) ve PNEA(1,2 V) filmlerinin kararlılık testlerinden bulunan akım farkları sırasıyla 6,59 mA ve 8,79 mA olup, PNMA filmin akım farkından daha küçük olması nedeniyle, PNEA filmlerinin elektroaktif kararlılıklarının PNMA filmin elektroaktif kararlılığından daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.

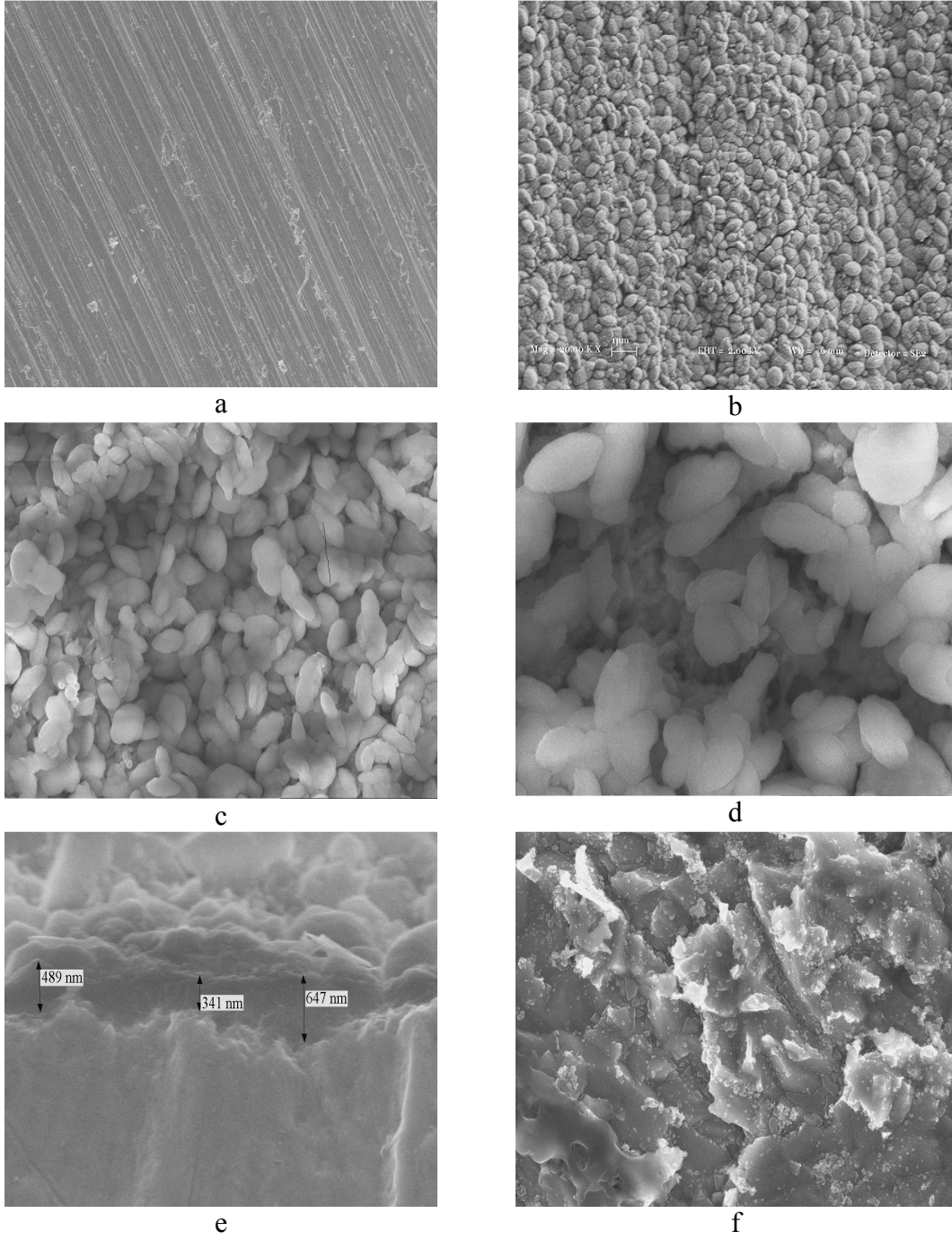
PNMA kaplı bakır elektrodun, monomer içermeyen 0,3 M okzalik asit ortamında dönüşümlü voltamogramı alındığında (Şekil 7.89), yaklaşık 0 V ve +0,6 V potansiyelde yükseltgenme, katodik taramada ise +0,2 V ve 0 V potansiyelde ise indirgenme pikleri görülmektedir. 0 V civarında gözlenen yükseltgenme ve indirgenme pikleri yüzeydeki filmin ince olması nedeniyle bakırın yükseltgenmesine ve çözünür bakır bileşiklerinin indirgenmesine aittir. +0,6 V ve +0,2 V civarındaki yayvan yükseltgenme ve indirgenme pikleri ise polimerin yükseltgenme ve indirgenmesine ait olup, poli(anilin) türevlerinde görülen ve daha önce Şekil 7.44'de mekanizması verilen, poli(*N*-alkil anilin)lerin farklı yükseltgenme basamaklarındaki türler arası geçişlerden kaynaklanmaktadır.



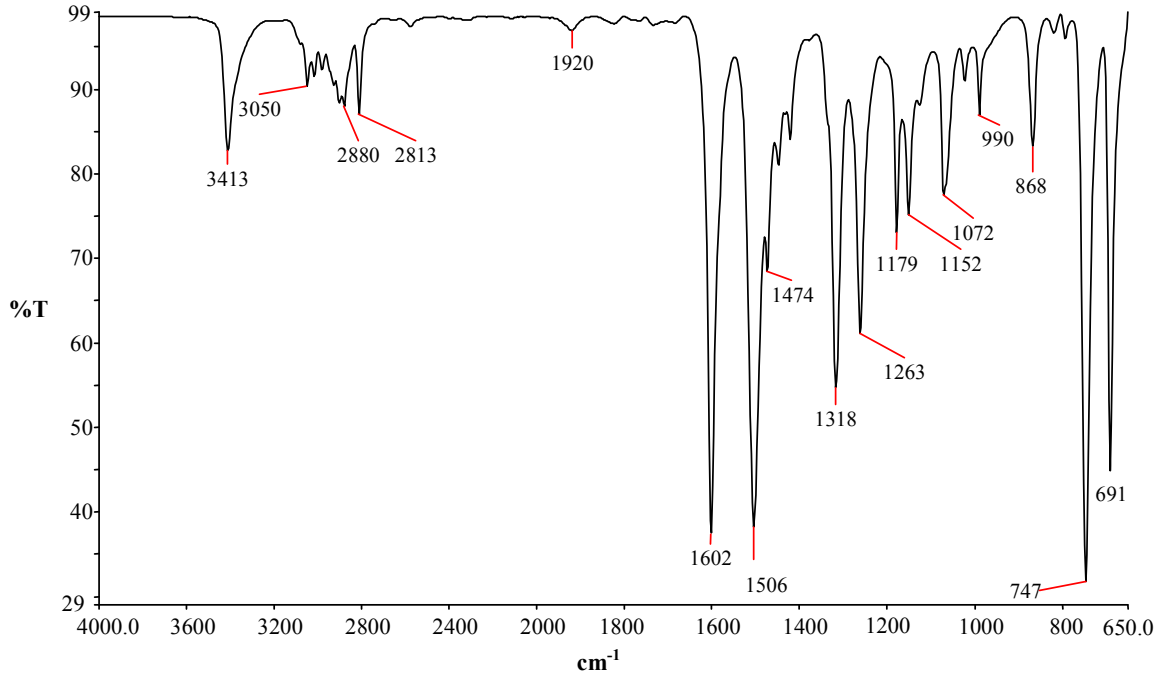
Şekil 7.89 PNMA filminin 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında kaydedilen 50 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: -0,5 +1,1 V; $v=50$ mV/s)

7.2.5 PNMA filmlerinin morfolojik ve spektroskopik karakterizasyonu

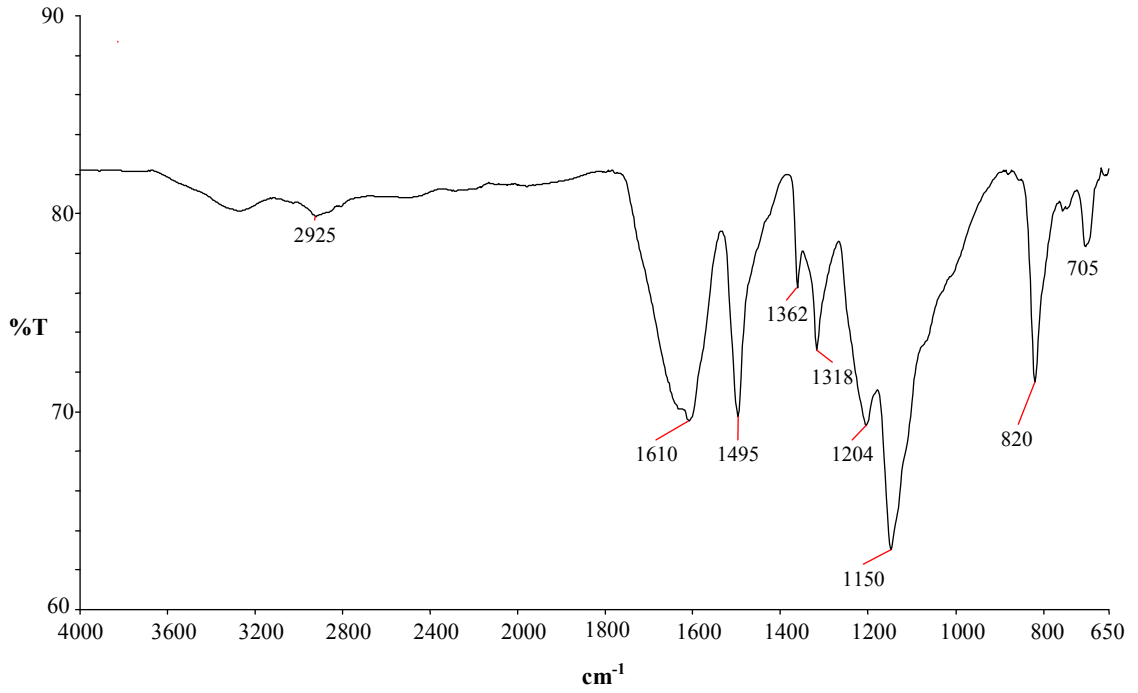
Şekil 7.90’da sırasıyla kaplanmamış bakır, pasifleştirilmiş bakır, farklı büyütme katsayılarında görüntülenen PNMA filmi ile kaplı bakır, PNMA film kalınlığını gösteren kaplanmış elektrodun yandan kesiti ve PNMA kaplı bakırın 24 saat korozyonundan sonraki SEM mikrografları verilmektedir. Okzalik asit ortamında kısmen pasifleştirilen ve bakır yüzeyinin homojen, düzenli, ortalama 500 nm çapında tek tip granüler yapıda taneciklerden olduğu görülmekte, ayrıca zımpara oluklarının varlığı fark edilebildiğinden oluşan pasif tabakanın ince olduğu anlaşılmaktadır. PNMA filmi ile kaplı yüzeylerde bakır okzalit tanecikleri arasında, ortalama boyutu 150-700 nm olan daha düz ve yassı yapılı, daha gevşek istiflenmiş tanecikler görülmektedir. PNMA kaplı bakırın yandan görüntüsü, film kalınlığının 350-650 nm arasında değiştiğini göstermektedir. Pasif tabakanın kalınlığı çok ince olduğundan, bu yöntemle ölçülememiştir.



Şekil 7.90 a) Kaplanmamış bakır b) Pasifleştirilmiş bakır c) Cu/PNMA (x 10k) d) Cu/PNMA (x 25k) e) PNMA film kalınlığı f) 24 saat korozyondan sonra Cu/PNMA elektrodun SEM mikrografları



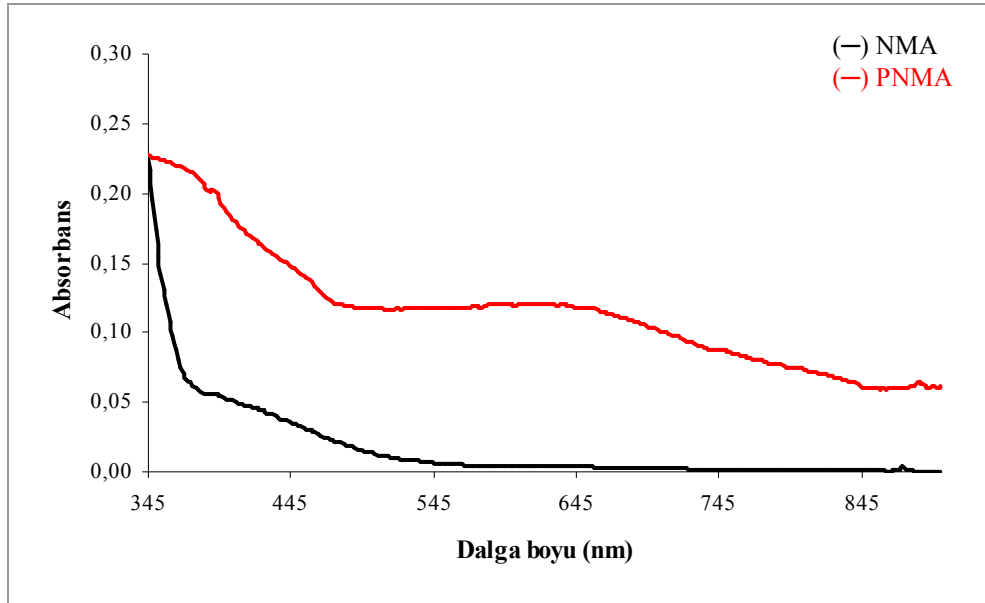
Şekil 7.91 NMA monomerin FTIR spektrumu



Şekil 7.92 PNMA filminin FTIR spektrumu

Şekil 7.91 ve 7.92’de sırasıyla, NMA monomerin ve PNMA filminin FTIR spektrumları verilmektedir. Şekil 7.91 ve 7.92 karşılaştırıldığında polimer filmin, monomerden tamamen farklı yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

PNMA filminin FTIR spektrumunda tipik N-H gerilme titreşimi 3300 cm^{-1} ’de varlığını gösterirken, 1610 cm^{-1} ’de gözlenen pik kinoid halkasına aittir. 1495 cm^{-1} ’deki bant benzenoid halkasının varlığından ileri gelmektedir. 1362 cm^{-1} ’deki keskin pik C-N gerilme titreşimini belirtmektedir. 1150 cm^{-1} ’de gözlenen bant ise aromatik halkanın düzlem içi C-H bükülmelerini gösterir. Polimerleşmenin gerçekleştiğini belirten karakteristik *p*-disüstitüe (*N*-metil anilinin baş-kuyruk polimerizasyonunu belirtir) aromatik halka konumuna ait pik 820 cm^{-1} ’de görülmektedir.



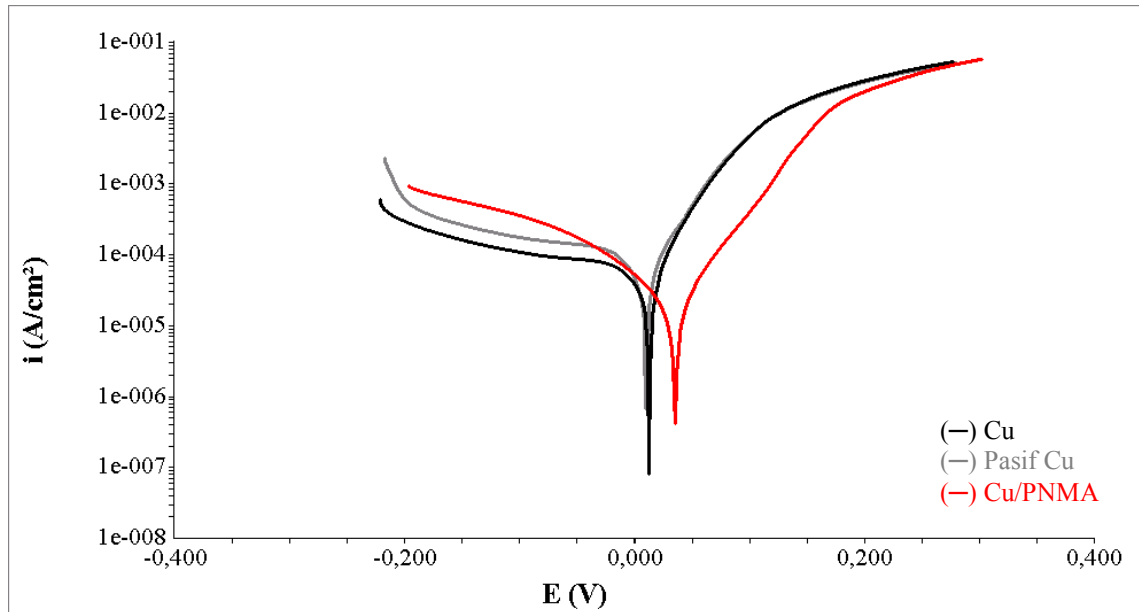
Şekil 7.93 NMA monomer ve PNMA filminin UV spektrumları

Şekil 7.93’de NMA monomer ve bakır yüzeyinde potansiyodinamik yöntemle biriktirilen PNMA polimer filmin, dimetil sülfoksit çözücüsünde kaydedilen UV-görünür spektrumları verilmektedir. Monomerin UV spektrumunda 350 nm yakınında gözlenen pik, benzenoid yapısındaki $\pi-\pi^*$ geçişlerini belirtmektedir. PNMA filminin

UV spektrumunda, 350 nm civarındaki pikin daha yayvan olduğu görülmektedir; bu durum metal yüzeyinde polimer oluştuğunun göstergesidir. Polimer filmin spektrumunda gözlenen diğer pik, 620 nm’de olup kinoid halkasının oluşumundan ileri gelir ve polimer zinciri boyunca konjügasyon olduğunu belirtir.

7.2.6 PNMA filmlerinin korozyon performansları

Bakır yüzeyinde okzalik asit ortamında dönüşümlü voltametrik yöntem ile sentezlenen PNMA filmlerinin antikorozyif özellikleri, 0,1 M H₂SO₄ ortamında potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin Tafel ekstrapolasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir.



Şekil 7.94 Kaplanmamış, kısmen pasifleştirilmiş ve PNMA filmi ile kaplı bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Şekil 7.94’de kaplanmamış bakır, kısmen pasifleştirilmiş bakır (çalışma elektrodunun değişmesi nedeniyle tekrarlanmıştır) ve PNMA filmi ile kaplı bakırın

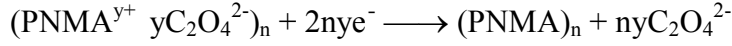
potansiyodinamik polarizasyon eğrileri verilmektedir. Kısmen pasifleştirilmiş bakırın korozyondan koruma etkinliğinin olmadığı ve korozyon akımının kaplanmamış bakıra göre biraz fazla olduğu Şekil 7.94’de ve Çizelge 7.8’de görülmektedir. Benzer şekilde Shinde ve çalışma grubu, sodyum okzalat ortamında pasifleştirilen bakırın daha fazla korozyona uğradığını saptamıştır (Shinde, et al., 2005). PNMA kaplı bakır ile kaplanmamış bakırın korozyon potansiyelleri karşılaştırıldığında, PNMA filmin bakırın korozyon potansiyelini anodiğe kaydırıldığı görülmektedir. Ayrıca PNMA ile kaplanan bakırın kaplanmamış bakıra göre anodik akımının belirgin şekilde azalmış olması, PNMA filminin anodik olarak bakırı korozyondan koruduğunu, yani metali pasifleştirerek metalin çözünme reaksiyonunu baskıladığını göstermektedir.

Çizelge 7.8 incelendiğinde, PNMA filminin bakırın korozyonunu 2,6 kat azalttığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 7.8 Kaplanmamış, pasifleştirilmiş ve PNMA kaplı bakır elektrodun potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

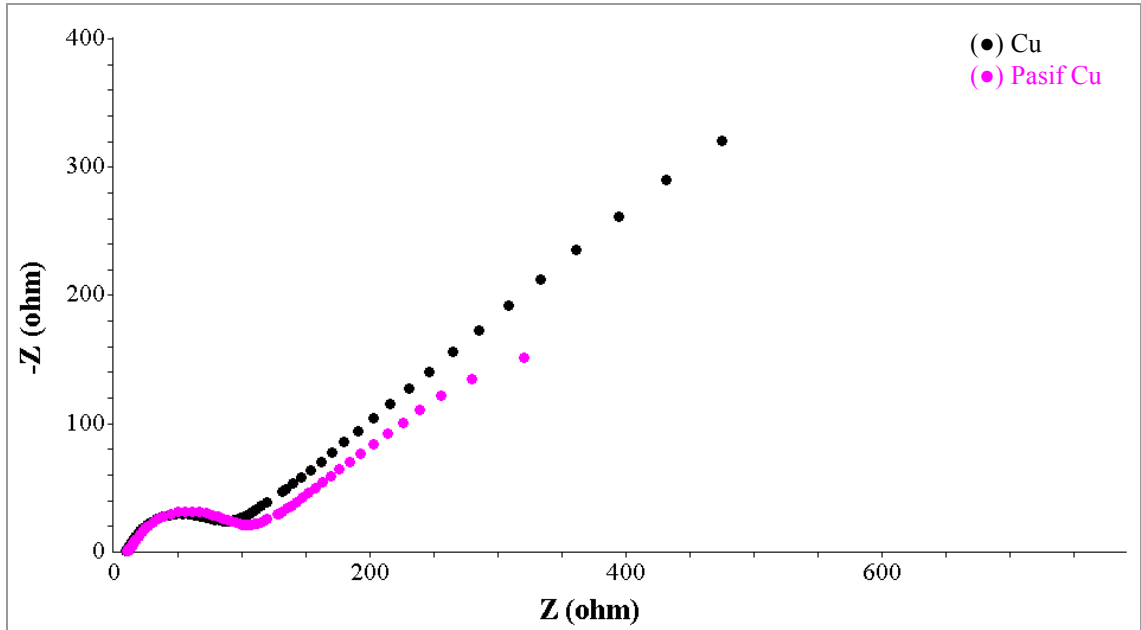
Elektrot	E_{kor} (V)	i_{kor} (A/cm ²)	β_a (V)	β_c (V)
Cu	0,0129	$5,00 \times 10^{-5}$	0,0416	0,2095
Pasif Cu	0,0099	$5,20 \times 10^{-5}$	0,0436	0,0871
Cu/PNMA	0,0353	$1,90 \times 10^{-5}$	0,0483	0,0727

Bakırın oksijenli ortamda sülfürik asit içerisindeki korozyonu, Bölüm 7.1.6’da verilen anodik ve katodik reaksiyonlar ile ilerlemektedir. Anodik reaksiyonlara göre su ile hidrojen iyonlarının kaplamaya difüzyonlanması bakırın korozyonuna neden olur ve Cu^{+2} iyonları oluşur. PNMA film ile kaplı bakır elektrot korozyon çözeltiye daldırıldığında, kaplama ile çözelti arasında gerçekleşen redoks reaksiyonu yani ikinci katodik reaksiyon aşağıdaki gibi olur ve polimer yapısında bulunan doplayıcı okzalat anyonlarının salınımı gerçekleşir (Yağan, et al., 2008b).



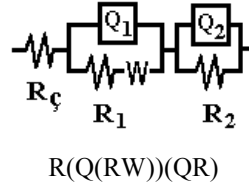
Salınan $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ anyonları ile Cu^{+2} iyonlarının çözünmeyen bakır okzalit oluşturması da metalin pasifleşmesine yol açmaktadır.

Şekil 7.95’de kaplanmamış bakır ile kısmen pasifleştirilmiş bakır elektrot için 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları görülmektedir. Şekil 7.50 ile benzer olarak, pasifleştirilmiş bakırın direnci ile kaplanmamış metalin direnci arasında çok fazla fark olmaması, polimer filmlerin koruma etkilerinin pasif tabakadan değil, tamamen filmden kaynaklandığını göstermektedir.



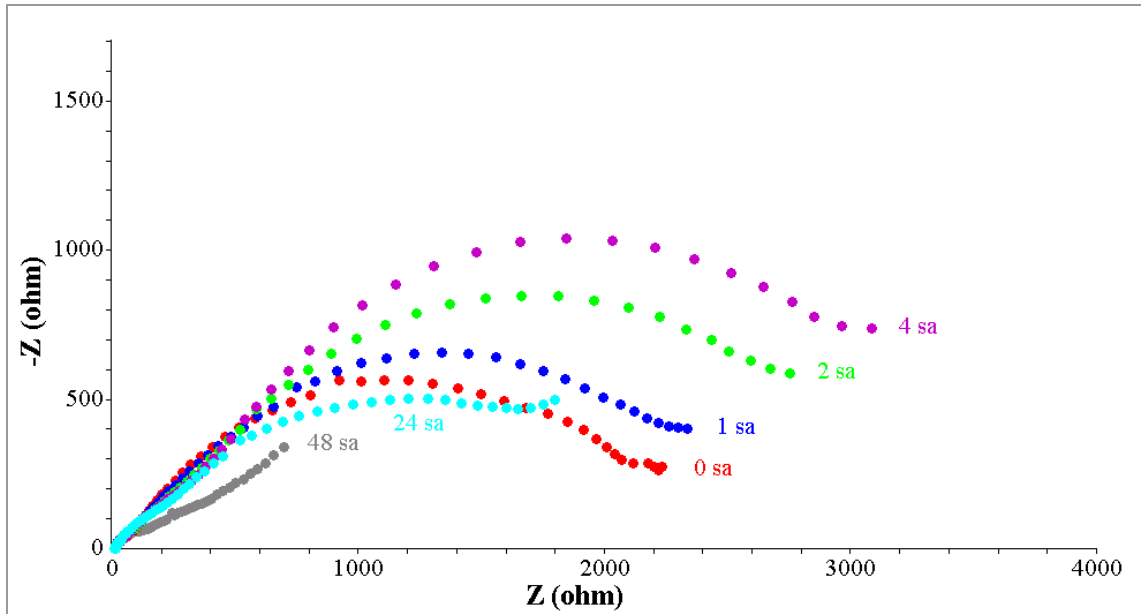
Şekil 7.95 Bakır ve kısmen pasifleştirilmiş bakırın 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları

Kaplanmamış ve kısmen pasifleştirilmiş bakırın sülfürik asit ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre ve devre elemanlarının açıklaması, daha önce Bölüm 7.1.6’da verilmiş olup, bu eşdeğer devre ile farklı bakır elektrot için tekrarlanan elektrokimyasal empedans diyagramlarının analizi Çizelge 7.9’da verilmektedir.



Çizelge 7.9 Kaplanmamış ve kısmen pasifleştirilmiş bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki EIS analizi

Elektrot	R _ç (Ω)	Q ₁ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₁ (Ω)	W (Ss ^{-1/2})	Q ₂ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₂ (Ω)	R _p (Ω)	χ ²
Cu	8,50	4,04×10 ⁻³	0,41	119,9	2,72×10 ⁻³	5,07×10 ⁻⁵	0,88	52,43	172,3	1,27×10 ⁻⁴
Pasif Cu	9,24	5,85×10 ⁻³	0,36	107,2	7,07×10 ⁻³	7,09×10 ⁻⁵	0,83	64,14	171,3	2,55×10 ⁻⁴



Şekil 7.96 PNMA filminin 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 7.96'da, PNMA filminin 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen elektrokimyasal empedans ölçümleri görülmektedir. İlk anda 2300 ohm civarında olan film direncinin, 4 saatlik daldırma süresi sonunda yaklaşık 3400 ohm değerine ulaştığı, 24 saatten sonra azaldığı ve 48 saatte Nyquist diyagramında

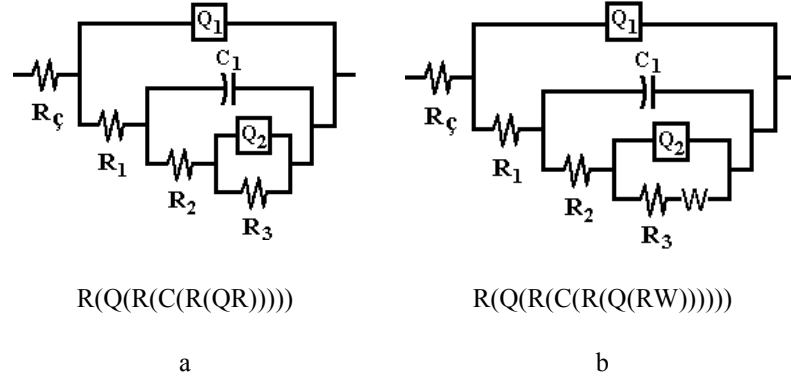
çözünür türlerin difüzyonunu belirten doğrusal kısmın ortaya çıktığı görülmektedir. PNMA ile kaplı bakır elektrodun direncinin ilk dört saatte artması, filmin metali pasifleştirmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 7.94'de verilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinde de PNMA kaplı bakır elektrodun, kaplanmamış bakırın korozyon potansiyelini daha pozitif potansiyele (anodiğe) kaydırıldığı dolayısıyla metali pasifleştirdiği anlaşılmaktadır. Nyquist diyagramlarında 24 saat sonra dirençte azalma gözlenmesi, korozif türlerin etkisiyle filmin pasifleştirici özelliğinin kaybolduğunu ve korozyondan korumanın bariyer etkisi ile olduğunu belirtmektedir.

PNMA filmi ile kaplı bakır elektrodun, 0,1 M H₂SO₄ ortamında ilk 4 saatlik ve 24 saatlik daldırma sürelerindeki korozyonu için önerilen eşdeğer devreler sırasıyla Şekil 7.97 a ve Şekil 7.97 b'de, bu eşdeğer devreler ile Cu/PNMA elektrodun Nyquist diyagramlarının analizi ise Çizelge 7.10'da verilmektedir. Önerilen eşdeğer devreler arasındaki fark, 24 saat sonunda korozyonun artması ile birlikte difüzyonun ön plana çıkmasıyla, Warburg empedansının (W) eklenmesidir.

Şekil 7.97'deki her iki devrede R_ç çözelti direncini, R₁ kaplamanın por direncini, R₂ film direncini, R₃ yük transfer direncini belirtmektedir. Q₁ kaplamadaki porlar ve çözelti arasındaki sabit faz elemanını, C₁ PNMA/çözelti arasındaki kapasitörü, Q₂ ise metal/çözelti arasındaki sabit faz elemanını belirtmektedir. Benzer eşdeğer devre poli(anilin) kaplamalar için de önerilmiştir (Kinlen, et al., 1997).

Çizelge 7.10'da PNMA filminin farklı daldırma sürelerinde kaydedilen elektrokimyasal empedans ölçümlerinin Şekil 7.97'de önerilen eşdeğer devreler ile yapılan analizi verilmektedir. Çözelti direncinin 48 saat boyunca çok fazla değişmediği, buna karşılık kaplamanın por direnci R₁'in ve kaplamadaki porlara ait sabit faz elemanı Q₁'in zamanla arttığı görülmektedir. R₂ film direncinin Nyquist diyagramında olduğu gibi 4 saate kadar önce artışı sonra korozyon ile giderek azaldığı; buna paralel olarak kaplamanın kapasitörü C₁'in korozyon ile giderek arttığı görülmektedir. R₃ yük transfer direncinin Nyquist diyagramlarındaki yarım dairenin çapına eşit olduğu ve ilk dört

saatte metalin pasifleşmesiyle arttığı, ancak daha sonra zamanla korozyonun artmasıyla azaldığı anlaşılmaktadır.

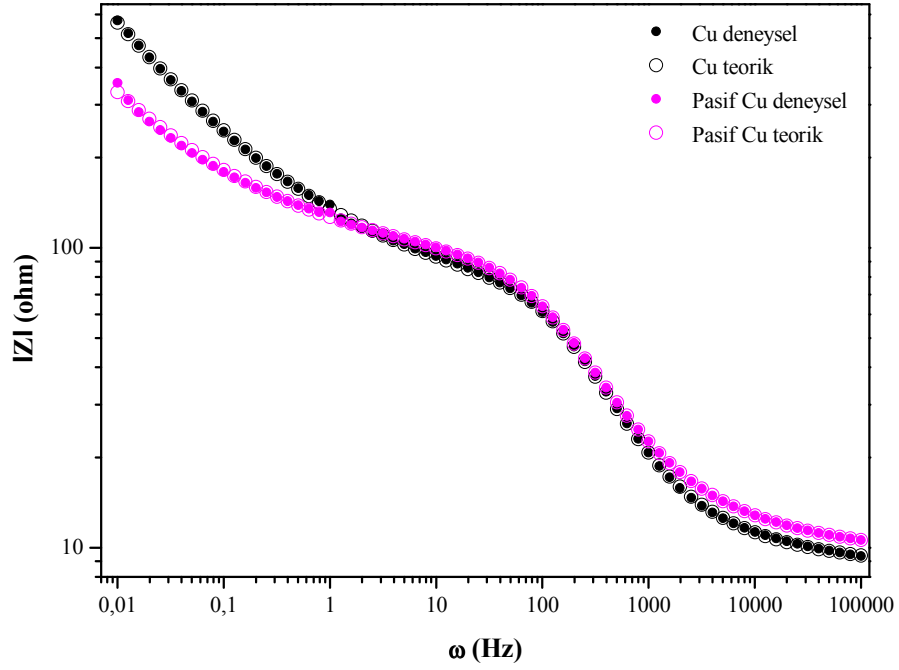


Şekil 7.97 Cu/PNMA elektrodun sülfürik asit ortamında a) ilk 4 saat b) 24 ve 48 saatteki korozyonu için önerilen eşdeğer devreler

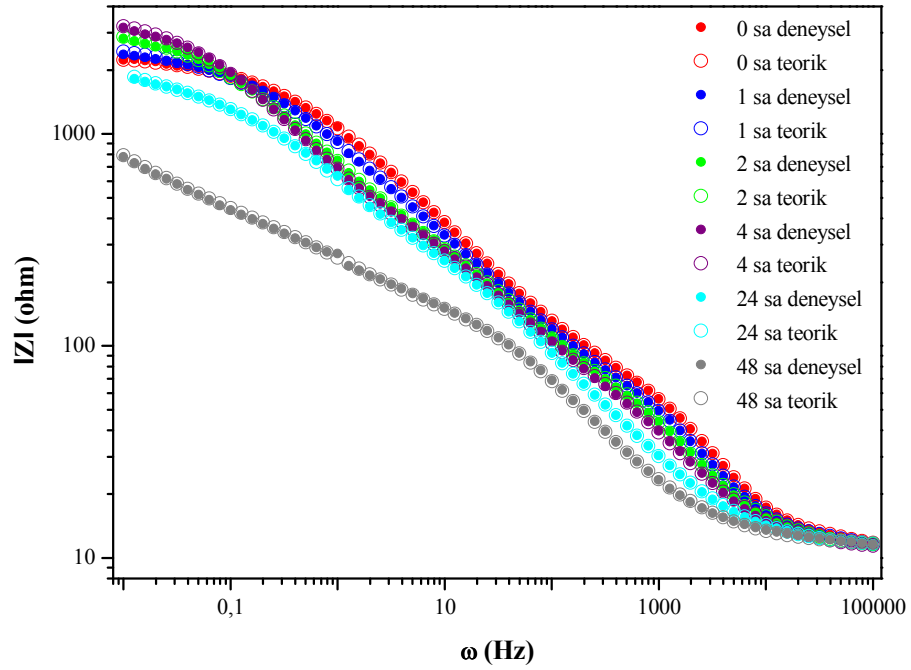
Çizelge 7.10 Cu/PNMA elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi

t (sa)	R _ç (Ω)	Q ₁ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₁ (Ω)	C ₁ (F)	R ₂ (Ω)	Q ₂ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₃ (Ω)	W (Ss ^{-1/2})	χ ²
0	10,80	3,06×10 ⁻⁶	0,88	7,52	8,75×10 ⁻⁷	50,04	2,22×10 ⁻⁴	0,59	2302	—	2,23×10 ⁻⁴
1	10,49	5,54×10 ⁻⁶	0,84	6,44	1,06×10 ⁻⁶	44,29	3,14×10 ⁻⁴	0,55	2692	—	3,36×10 ⁻⁴
2	11,06	2,76×10 ⁻⁵	0,77	103,5	1,88×10 ⁻⁵	139,2	4,53×10 ⁻⁴	0,59	3125	—	3,36×10 ⁻⁴
4	10,77	5,03×10 ⁻⁵	0,72	129,5	2,16×10 ⁻⁵	193,8	4,81×10 ⁻⁴	0,65	3416	—	4,93×10 ⁻⁴
24	11,14	1,09×10 ⁻⁴	0,68	201,5	1,46×10 ⁻⁵	128,8	4,47×10 ⁻⁴	0,67	1336	7,05×10 ⁻³	1,76×10 ⁻⁴
48	11,42	1,75×10 ⁻⁴	0,67	185,1	5,14×10 ⁻⁴	51,12	3,28×10 ⁻³	0,47	538	4,80×10 ⁻³	7,15×10 ⁻⁴

Şekil 7.98 ve 7.99’da, kaplanmamış ve PNMA filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların sülfürik asit ortamındaki korozyonuna ait Bode diyagramlarının, önerilen eşdeğer devrelere ait teorik Bode diyagramları ile uyum içerisinde oldukları gösterilmektedir.



Şekil 7.98 Kaplanmamış ve kısmen pasifleştirilmiş bakır elektrodun 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi

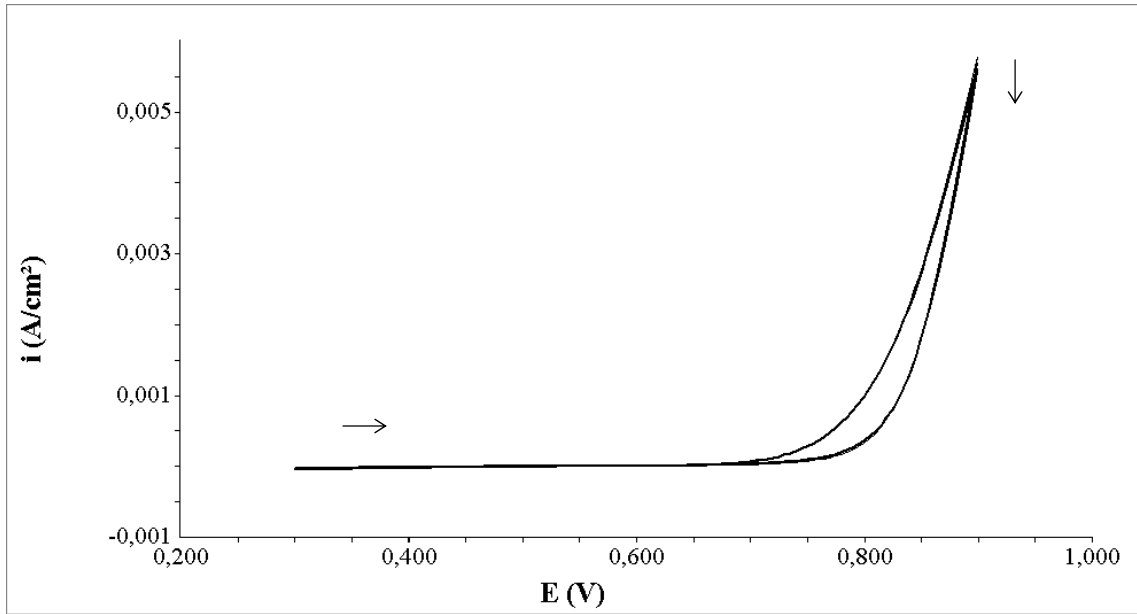


Şekil 7.99 Cu/PNMA elektrodun 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi

7.3 Poli(*N*-Metil pirol) (PNMPy) Filmlerinin Sentezi

7.3.1 Platin üzerinde poli(*N*-metil pirol) sentezi

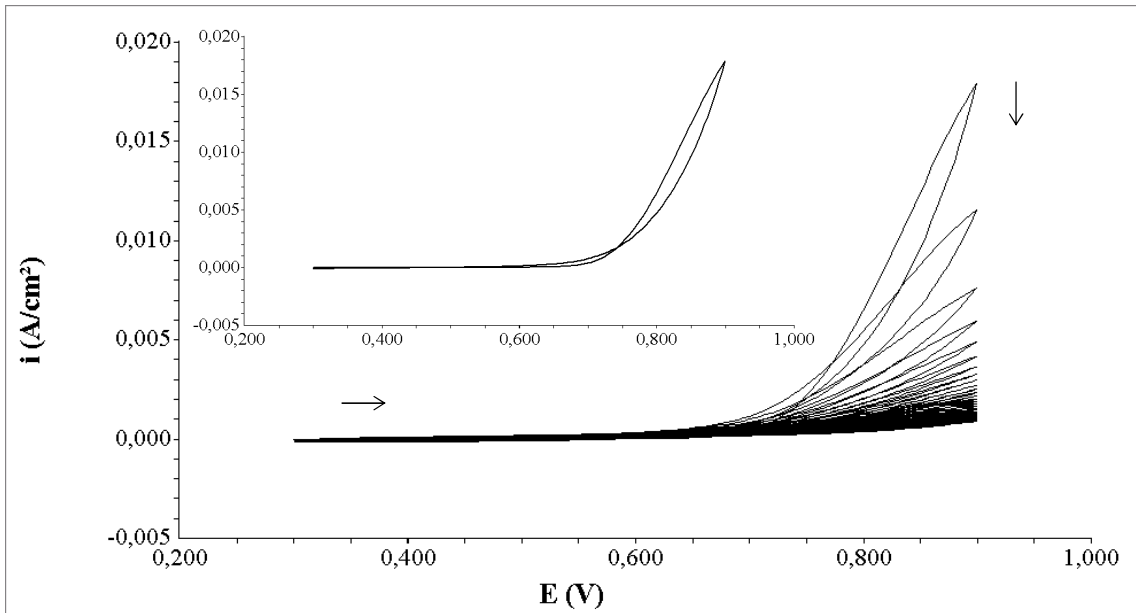
Şekil 7.100’de görülen voltamogramda Pt elektrodun monomer içermeyen 0,3 M okzalik asit ortamındaki elektrokimyasal davranışı, bakır elektrotta PNMPy sentezinin yapıldığı potansiyel aralığında ve tarama hızında incelenmiştir. +0,770 V potansiyelde okzalik asidin oksitlenmesi görülmektedir, döngü sayısının artmasıyla pik akımlarında ve pik potansiyellerinde bir değişiklik gözlenmemektedir.



Şekil 7.100 Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında kaydedilen 3 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; $v=20$ mV/s)

Şekil 7.101’de, Pt elektrotta 0,1 M *N*-metil pirol içeren 0,3 M okzalik asit ortamında kaydedilen çok döngülü voltamogram verilmektedir. Şekil 7.100 ve Şekil 7.101 kıyaslandığında, okzalik asit ortamında +0,770 V potansiyelde gözlenen akım artışının monomer varlığında +0,695 V potansiyelde başladığı (monomerin yükseltgenmesi), sonraki döngülerde bu yükseltgenmenin daha anodik potansiyelde

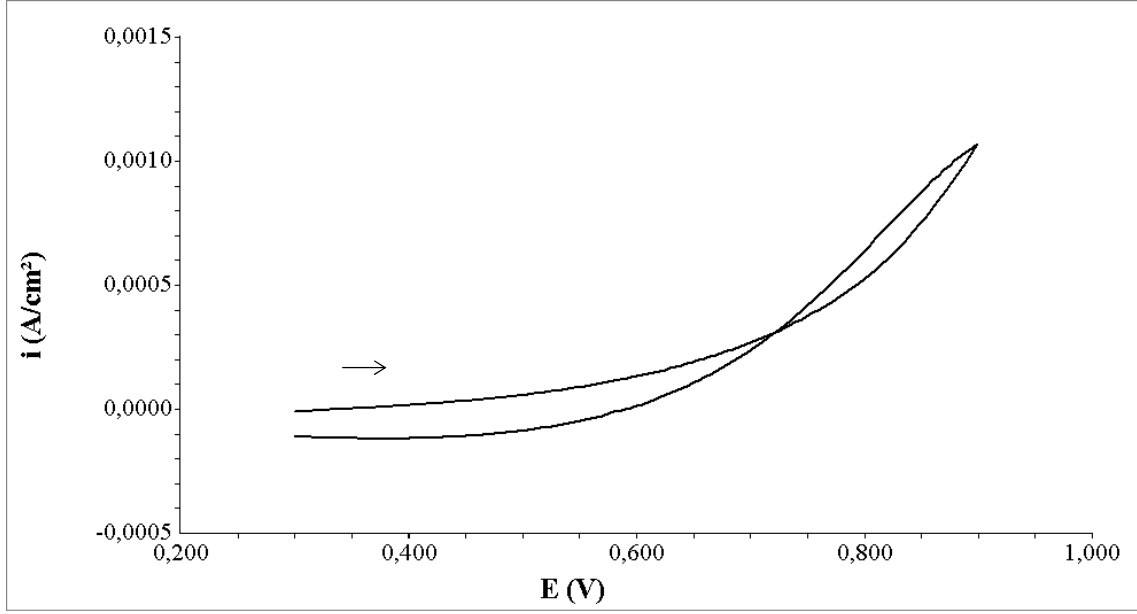
gerçekleştiği (anodiğe kaydığı) ve akımın giderek azaldığı görülmektedir. Monomerin yükseltgenmesine ait akımının azalması ve yükseltgenmenin anodiğe kayması, *N*-metil pirolün polimerleşip platin yüzeyinin kaplandığını göstermektedir. Şekil 7.101’de iç kısımda verilen voltamogramda ise *N*-metil pirolün polimerleşmesine ait voltamogramın ilk döngüsü gösterilmektedir; ancak PNEA ve PNMA sentezinden farklı olarak PNMPy’nin platin üzerinde elektrokimyasal sentezi sırasında polimerin yükseltgenme ve indirgenmesine ait pikler görülmemektedir. 30 döngü sonunda, platin elektrot yüzeyinin koyu gri renkli PNMPy film ile kaplandığı gözlenmiştir.



Şekil 7.101 Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NMPy ortamında kaydedilen 30 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; $v=20$ mV/s)

Şekil 7.102’de görülen voltamogramda, platin yüzeyinde sentezlenen poli(*N*-metil pirol) filminin monomer içermeyen okzalik asit ortamındaki elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Monomersiz ortamda elektrosentezin yapıldığı potansiyel aralığında gözlenen yükseltgenme-indirgenme pikleri, elektrot yüzeyinde biriktirilmiş filme ait olacağından polimerin elektroaktif olup olmadığı görülebilmektedir. Voltamogramda polimerin yükseltgenmesi ve indirgenmesine ait akım artışı fazla

olmadığından platin üzerinde biriktirilen PNMPy filmin elektroaktivitesinin düşük olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 7.102 Pt elektrotta sentezlenen PNMPy filminin 0,3 M $H_2C_2O_4$ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; $v=20$ mV/s)

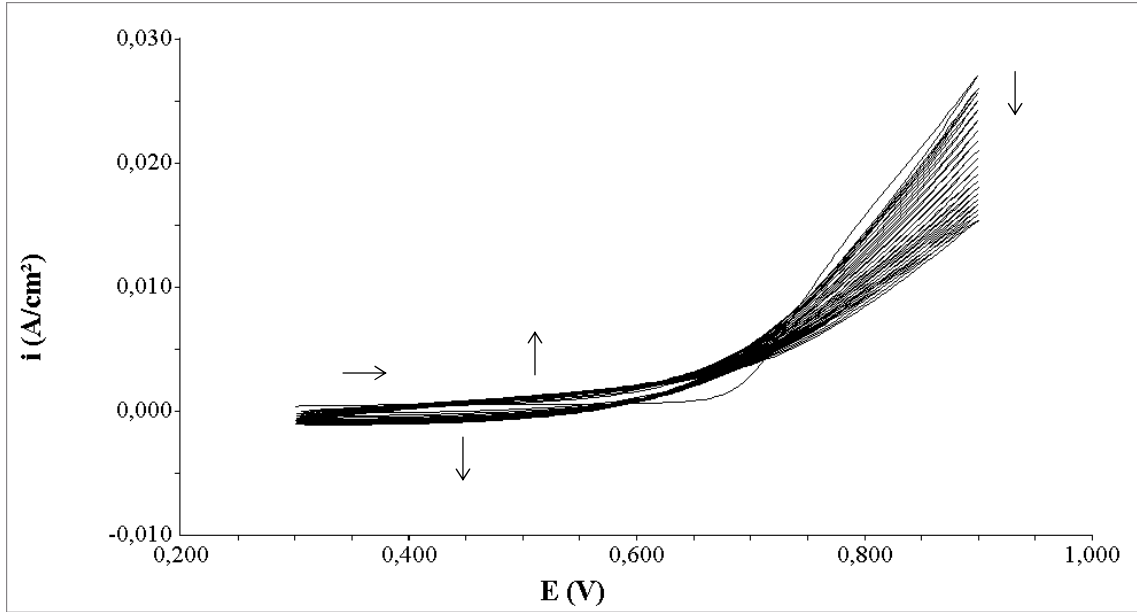
7.3.2 Bakır üzerinde poli(*N*-metil pirol) sentezi

Bölüm 7.1.2.1’de, bakır üzerinde *N*-etil anilinin elektropolimerizasyonu ile poli(*N*-etil anilin) biriktirilmesi sürecinde farklı pasifleştirme koşullarının denendiği, ancak elektropolimerizasyon için uygun pasif tabakanın -0,5 ile +1,4 V potansiyel aralığında, 20 mV/s tarama hızında 3 döngü ile elde edildiği belirtilmiştir. Bu nedenle *N*-metil pirolün elektropolimerizasyonunda da, bakır elektrot 0,3 M okzalik asit ortamında aynı koşullarda pasifleştirilerek, yani ön işlem yapılarak kullanılmıştır.

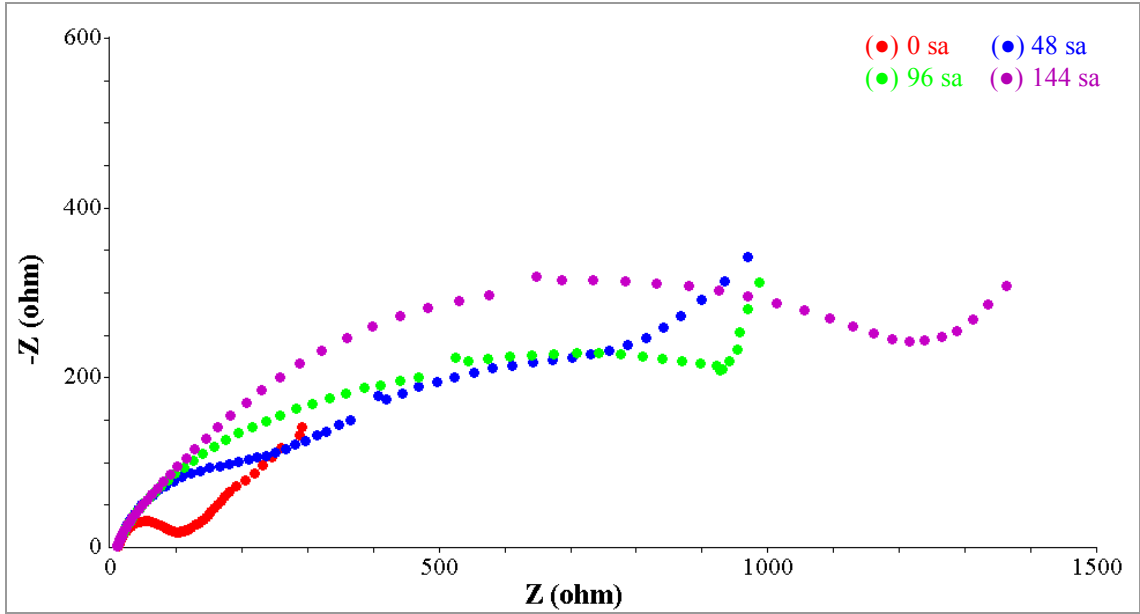
Pasifleştirilmesine ait voltamogramı Şekil 7.8’de verilen bakır elektrot yüzeyinde, *N*-metil pirolün uygun polimerleştirilme şartları (potansiyel aralığı, tarama hızı, döngü sayısı) araştırılmıştır.

7.3.2.1 PNMPy sentezinde son potansiyelin belirlenmesi

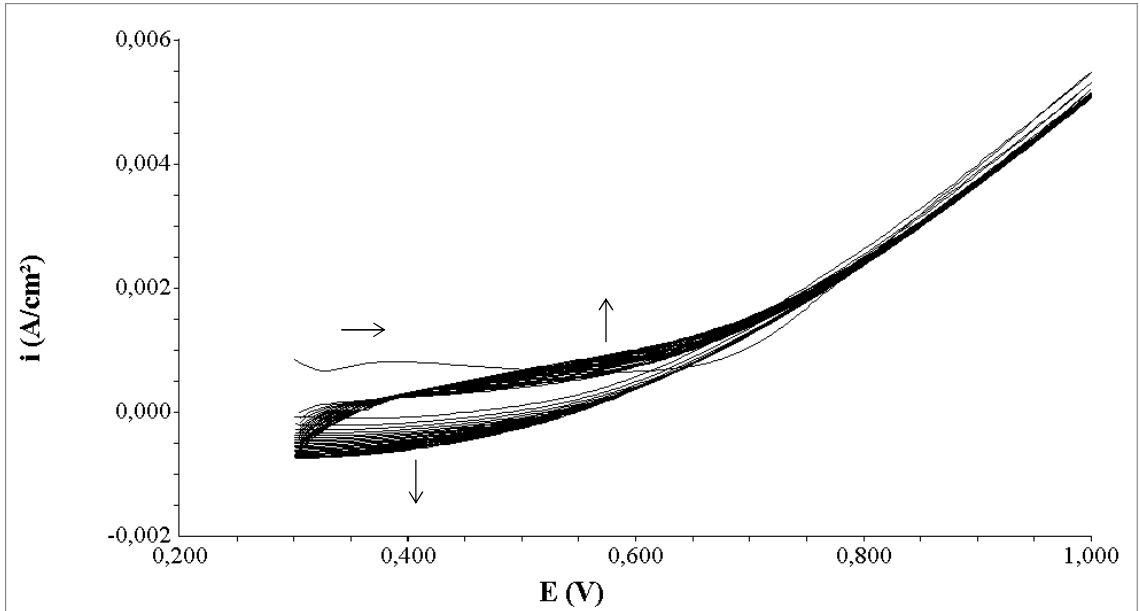
Son potansiyelin belirlenmesi için 20 mV/s tarama hızında, 20 döngüde farklı son potansiyellerde (+0,9 V ve +1,0 V) bakır yüzeyinde *N*-metil pirol polimerleştirildikten sonra, PNMPy kaplı bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında elektrokimyasal empedans ölçümleri alınarak, elde edilen Nyquist diyagramlarından korozyon performansları karşılaştırılmıştır.



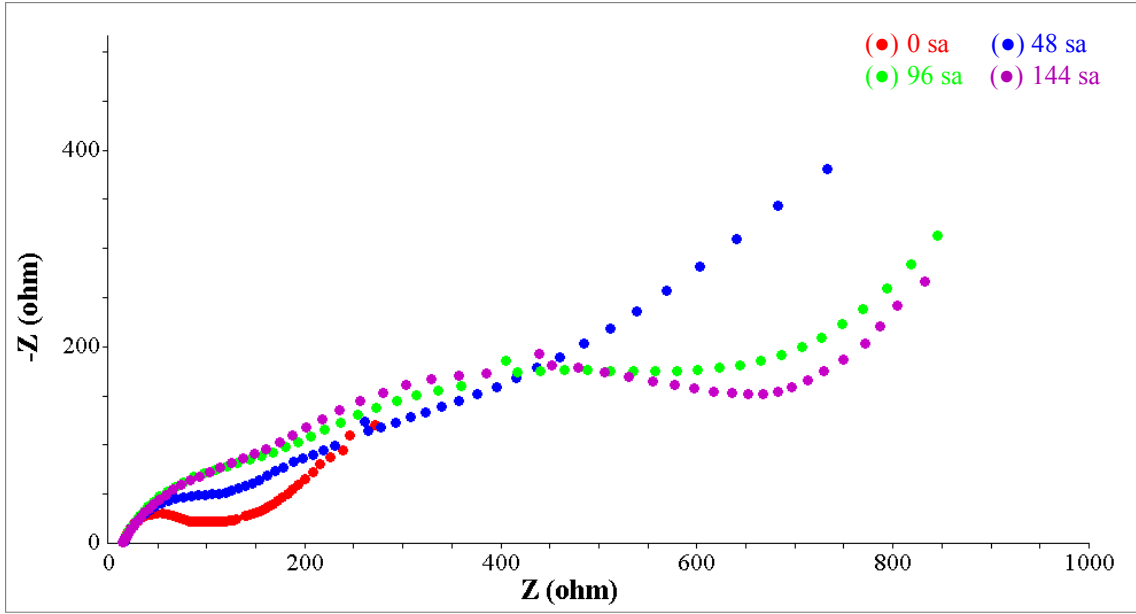
Şekil 7.103 Cu elektrotta 0,3 M H₂C₂O₄ + 0,1 M NMPy ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; $v=20$ mV/s)



Şekil 7.104 +0,9 V son potansiyelde biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



Şekil 7.105 Cu elektrotta 0,3 M H₂C₂O₄ + 0,1 M NMPy ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +1,0 V; $\nu=20$ mV/s)



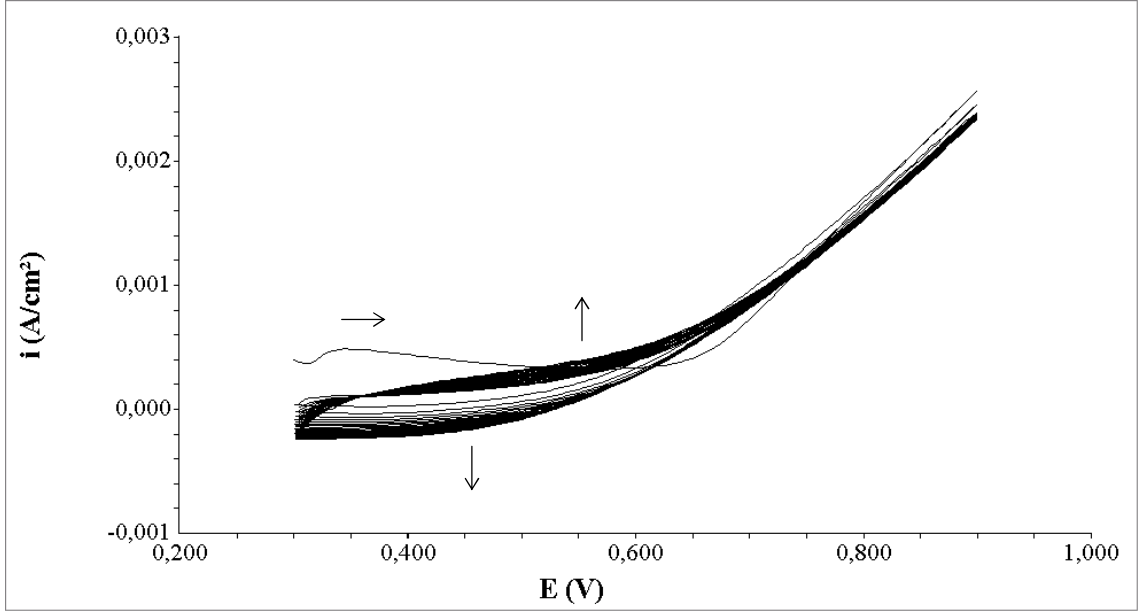
Şekil 7.106 +1,0 V son potansiyelde biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları

Polimerin aşırı yükseltgenmesini ve oksijen çıkışını önlemek amacıyla +1,0 V'dan daha ileri son potansiyellere gidilmemiştir. Aynı nedenle, Tüken ve grubunun yumuşak çelik üzerinde biriktirdiği poli(*N*-metil piro) ve poli(piro-*ko-N*-metil piro) sentezinde son potansiyel +0,85 V'da sınırlandırılmıştır (Tüken, et al., 2007).

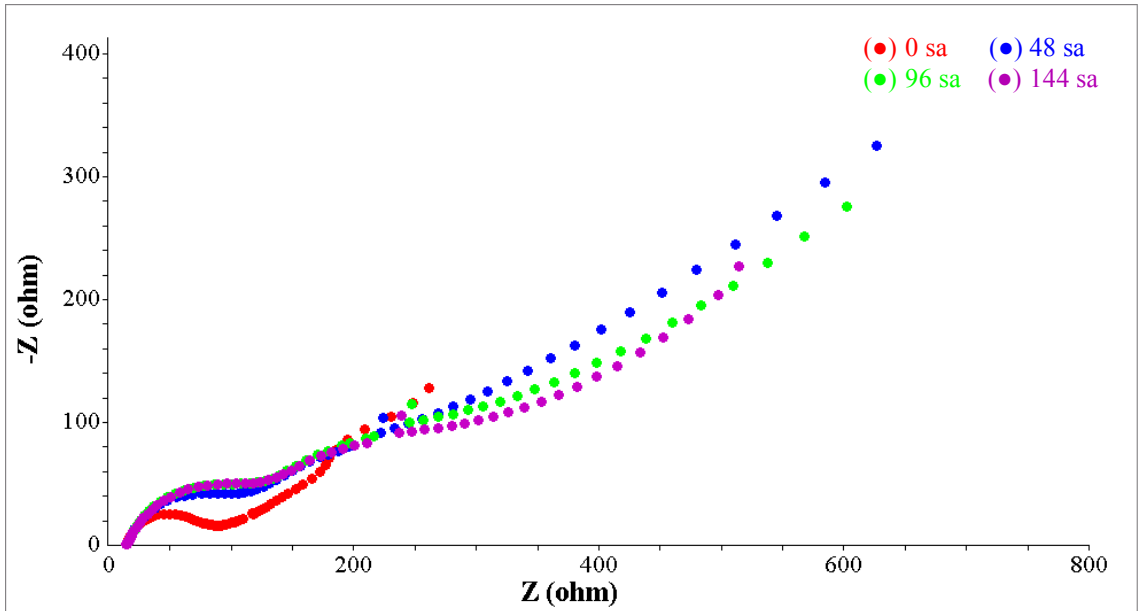
+0,9 V ve +1,0 V son potansiyelde biriktirilen PNMPy kaplamaların korozyon performansları karşılaştırıldığında, +0,9 V son potansiyelde sentezlenen filmin direncinin daha büyük olması nedeniyle, zamana bağlı korozyon performansları incelenmek üzere bakır elektrotta PNMPy filmleri, +0,9 V optimum son potansiyelde biriktirilmiştir.

7.3.2.2 PNMPy sentezinde tarama hızının belirlenmesi

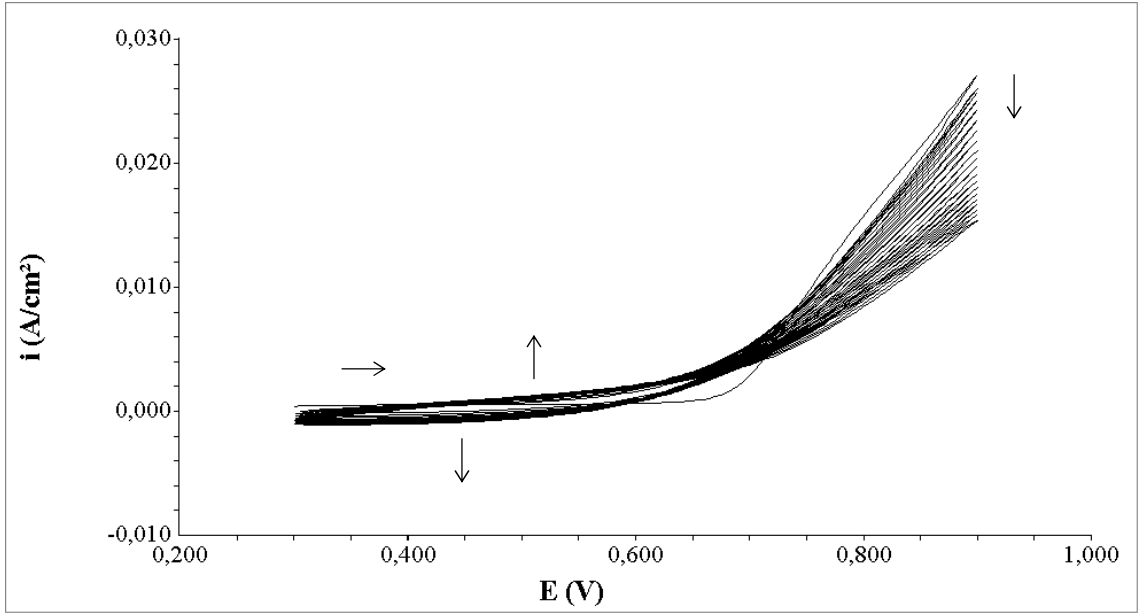
+0,9 V son potansiyelde 20 döngüde 10, 20, 30 mV/s tarama hızlarında PNMPy biriktirilerek, polimer ile kaplı elektrotların (Cu/PNMPy) korozyon performansları karşılaştırılmıştır.



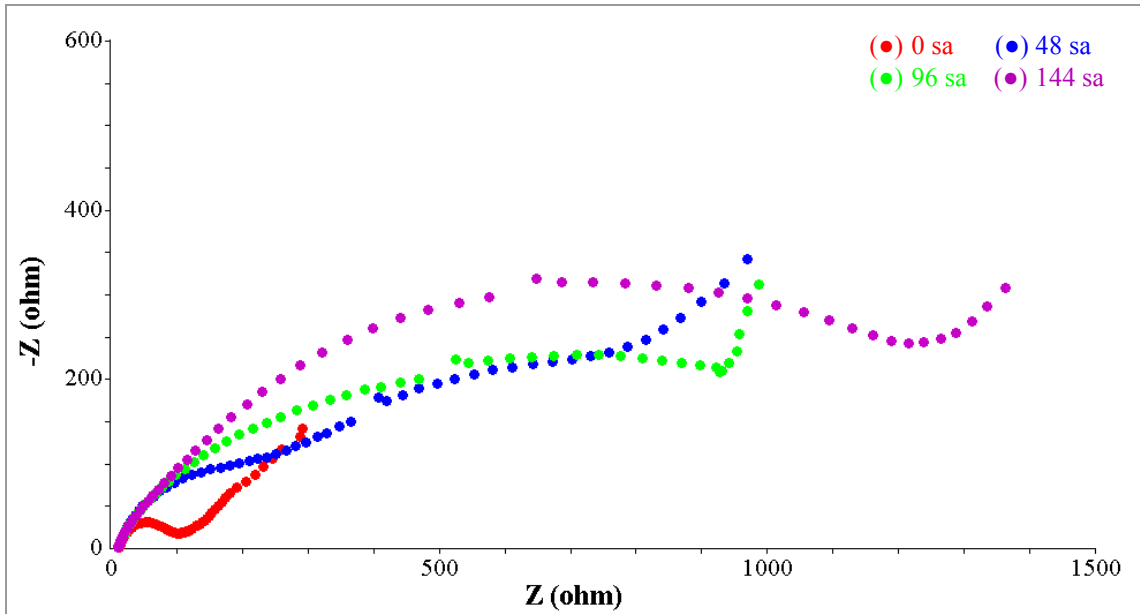
Şekil 7.107 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NMPy ortamında 10 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V)



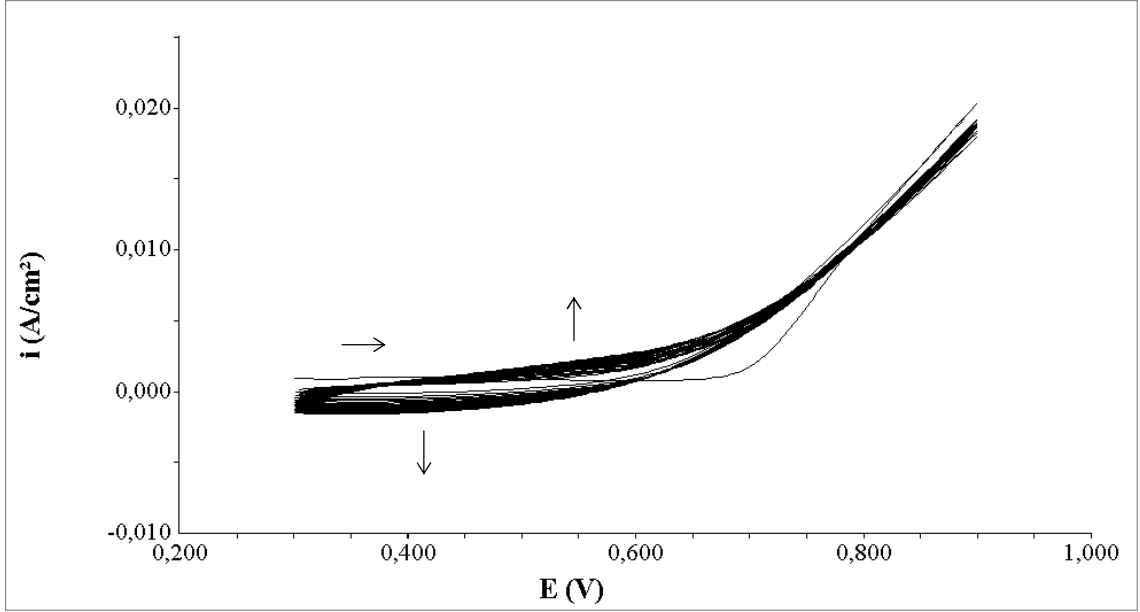
Şekil 7.108 10 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



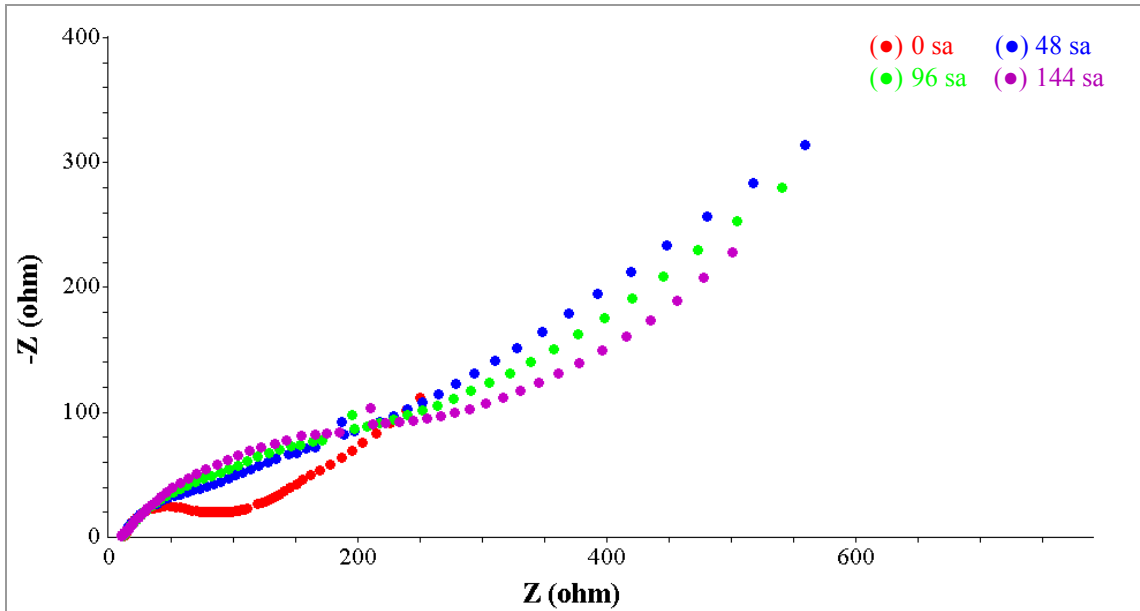
Şekil 7.109 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NMPy ortamında 20 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V)



Şekil 7.110 20 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



Şekil 7.111 Cu elektrotta 0,3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M NMPy ortamında 30 mV/s tarama hızında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V)

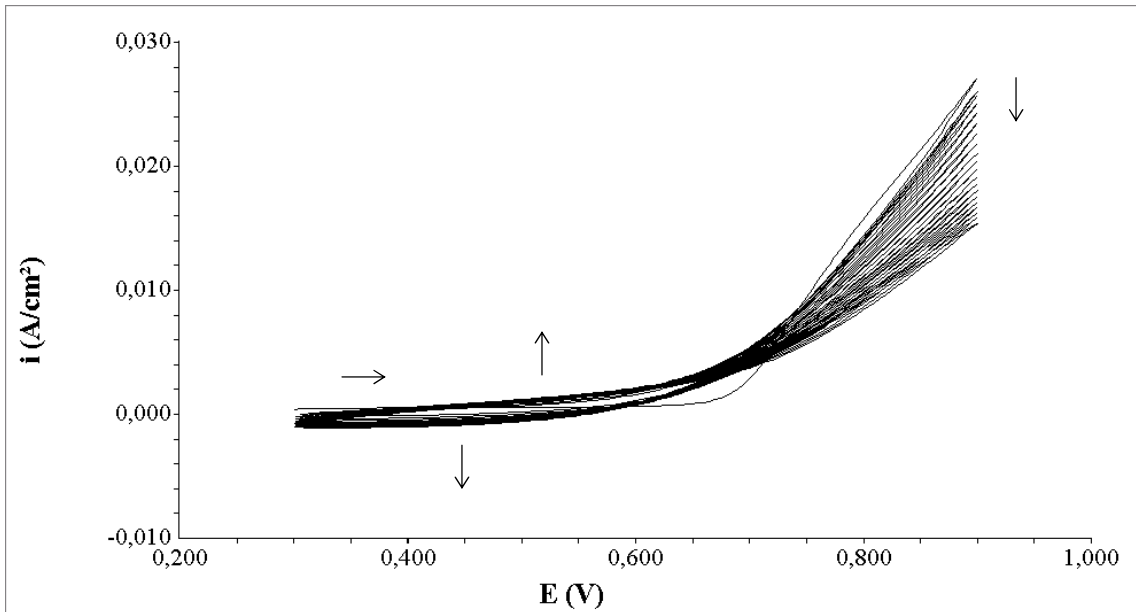


Şekil 7.112 30 mV/s tarama hızında biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları

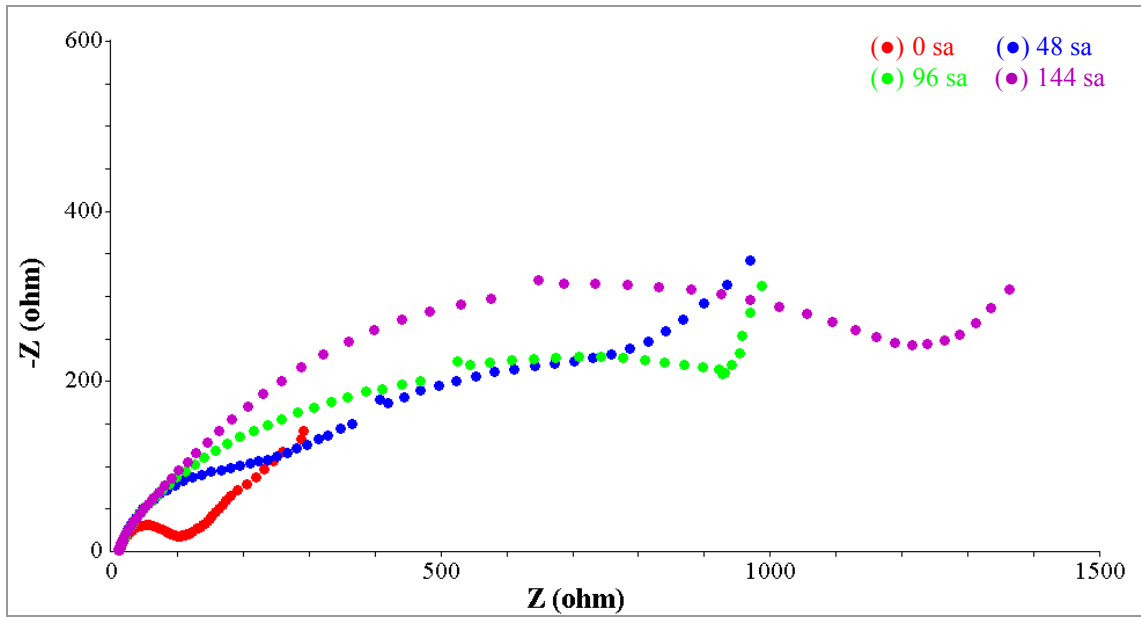
Şekil 7.108, 7.110 ve 7.112’de verilen, farklı tarama hızlarında biriktirilen poli(*N*-metil pirol) kaplamaların korozyon performansları karşılaştırıldığında, 20 mV/s potansiyel tarama hızında biriktirilen kaplamanın direncinin daha büyük olması nedeniyle, +0,9 V son potansiyelde PNMPy filmlerinin sentezinde optimum tarama hızı, 20 mV/s olarak belirlenmiştir.

7.3.2.3 PNMPy sentezinde döngü sayısının belirlenmesi

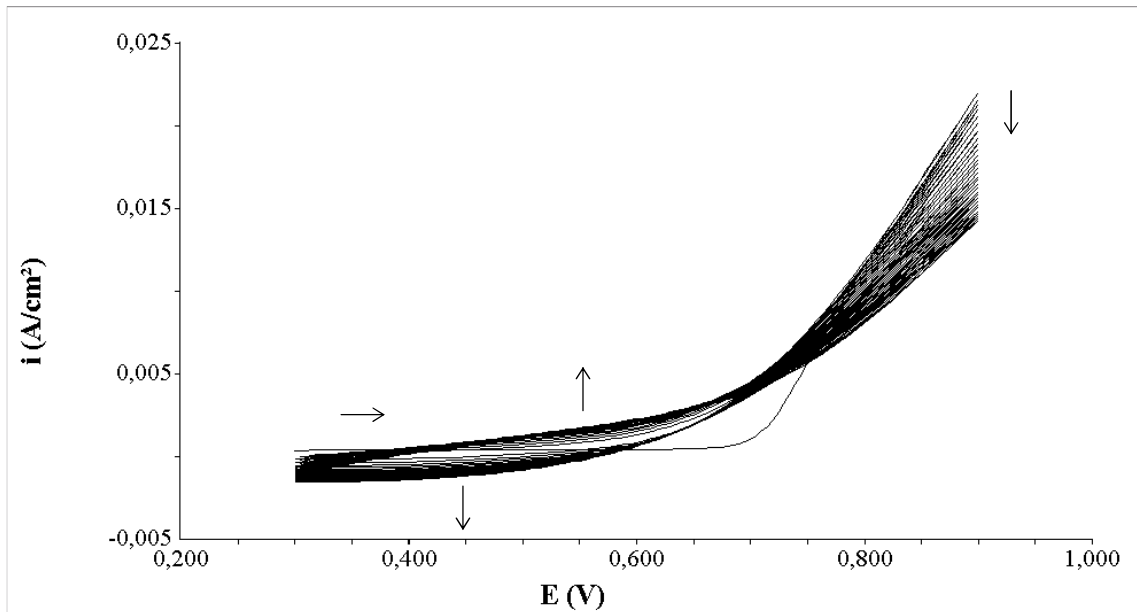
+0,9 V son potansiyelde 20 mV/s tarama hızında sırasıyla 20, 30 ve 40 döngüde PNMPy biriktirilerek, polimer kaplı elektrotların (Cu/PNMPy) korozyon performansları karşılaştırılmıştır.



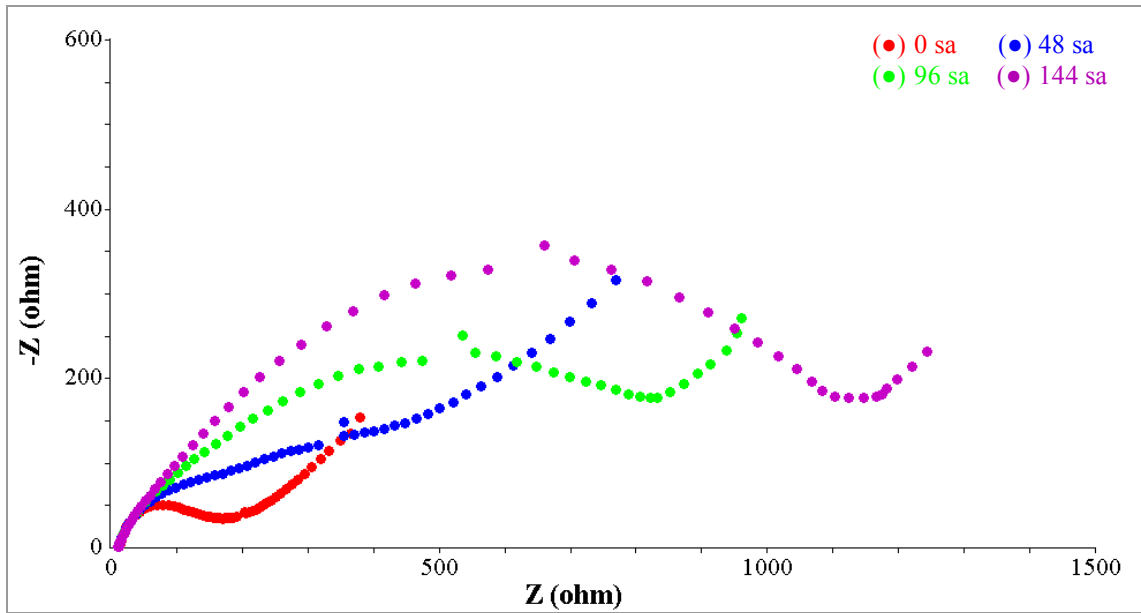
Şekil 7.113 Cu elektrotta 0,3 M H₂C₂O₄ + 0,1 M NMPy ortamında kaydedilen 20 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; v=20 mV/s)



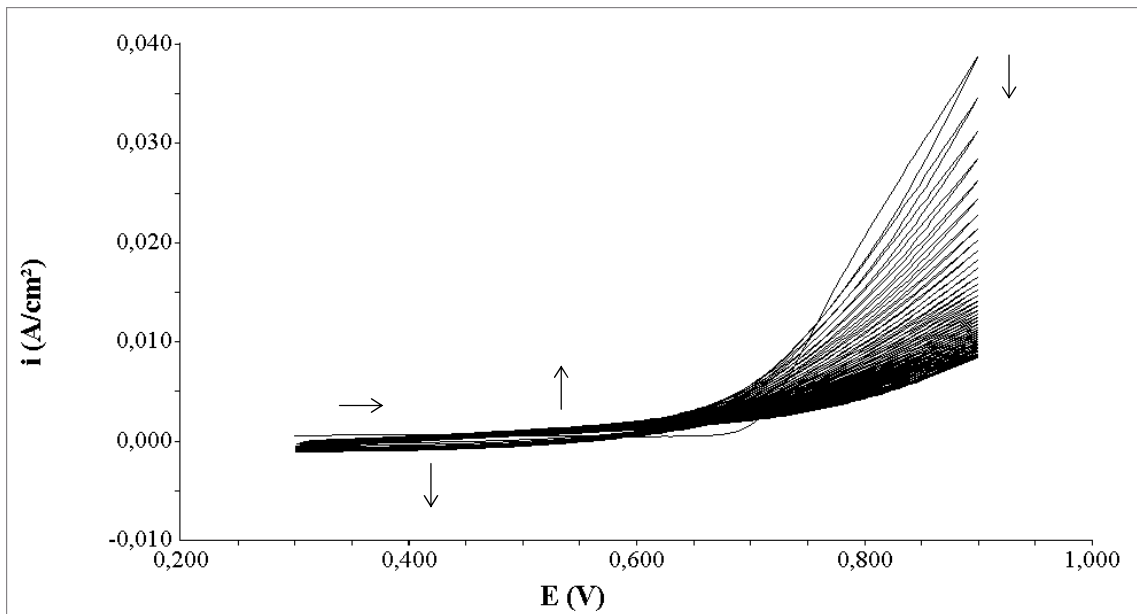
Şekil 7.114 20 döngü ile biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



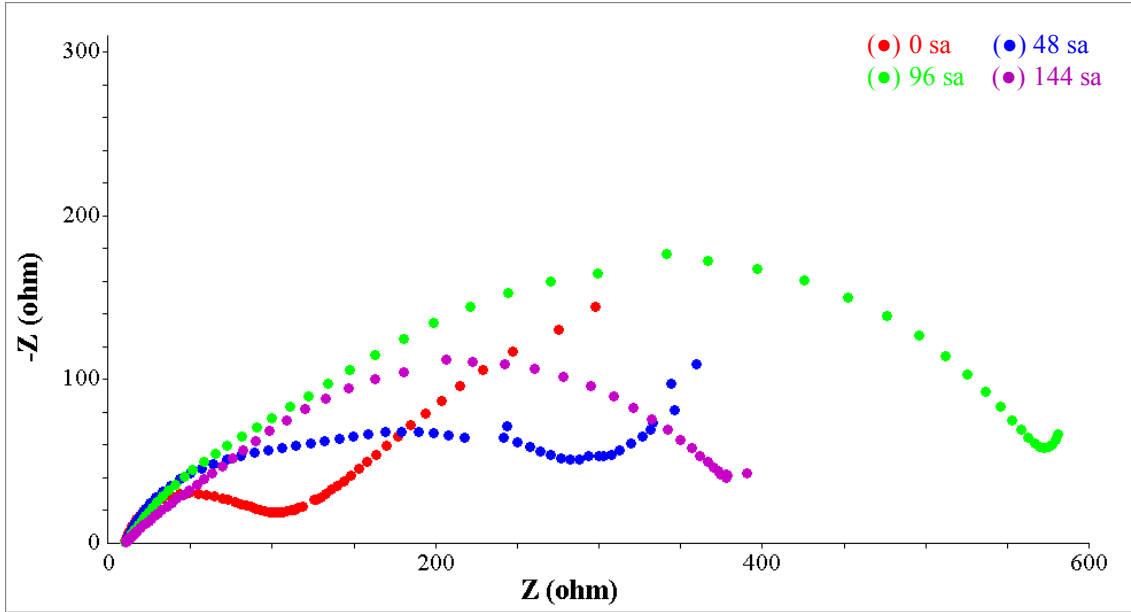
Şekil 7.115 Cu elektrotta 0,3 M H₂C₂O₄ + 0,1 M NMPy ortamında kaydedilen 30 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; $v=20$ mV/s)



Şekil 7.116 30 döngü ile biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları



Şekil 7.117 Cu elektrotta 0,3 M H₂C₂O₄ + 0,1 M NMPy ortamında kaydedilen 40 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; $\nu=20$ mV/s)

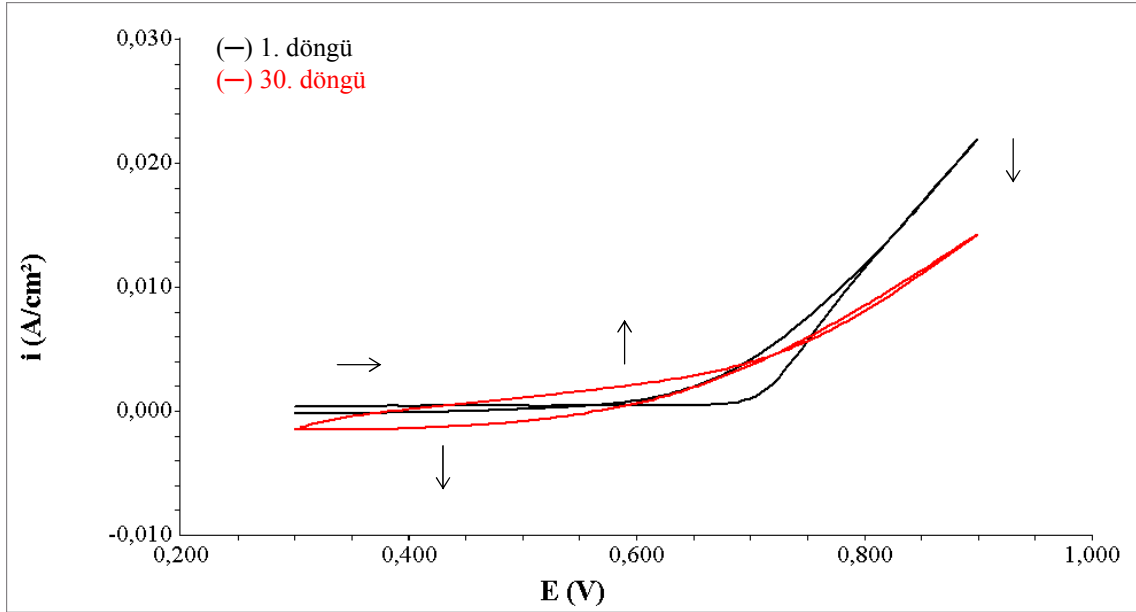


Şekil 7.118 40 döngü ile biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları

+0,9 V son potansiyelde 20 mV/s tarama hızında, farklı döngü sayılarında biriktirilen PNMPy filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ortamında elde edilen Nyquist diyagramları karşılaştırıldığında, en iyi korozyon performansı veren kaplamanın 30 döngü ile biriktirilen PNMPy filmi olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, zamana bağlı korozyon performansları incelenecek olan PNMPy filmlerinin optimum sentez koşulları, +0,9 V son potansiyelde 20 mV/s tarama hızında 30 döngü olarak belirlenmiştir.

7.3.2.4 +0,9 V son potansiyelde 20 mV/s tarama hızında 30 döngüde PNMPy sentezi

Şekil 7.119'da, bakır elektrot üzerinde poli(*N*-metil pirol) sentezi sırasında kaydedilen voltamogramların 1. ve 30. döngüleri verilmiştir. Bakır elektrodun Bölüm 7.1.2.1'de belirttiği şekilde 0,3 M okzalik asit ortamında pasifleştirilmesinin ardından, ortama 0,1 M NMPy eklenerek tamamen çözünmesi sağlandıktan sonra poli(*N*-metil pirol)ün elektrokimyasal sentezi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.119 Cu elektrotta +0,9 V son potansiyelde 20 mV/s tarama hızında 30 döngüde PNMPy sentezi (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V)

İlk döngüde +0,690 V'da, monomerin yükseltgenmesi görülmektedir. 30. döngüde monomerin yükseltgenmesine ait akımın azalması ve yükseltgenmenin daha anodik potansiyele kayması, bakırın polimer ile kaplandığını dolayısıyla yüzeyin değiştiğini göstermektedir. Ayrıca ilk döngüde sadece monomerin yükseltgenmesi görülürken, 30. döngüde monomerin yükseltgenmesine ek olarak, sırasıyla +0,570 V ve +0,420 V potansiyelde polimerin yükseltgenmesi ve indirgenmesi görülmektedir. Polimere ait yükseltgenme-indirgenmesine ait yayvan akım artışının voltamogramda görülmesi bakır yüzeyinde elektroaktif PNMPy filminin sentezlendiğini göstermektedir. Sentezin tamamlanmasının ardından bakır elektrot çözülden çıkarılıp, elektrolit ve suda çözünen oligomerlerin uzaklaştırılması için saf su ile yıkandıktan sonra, metal yüzeyinin kahverengi ve homojen PNMPy filmi ile kaplandığı gözlenmiştir.

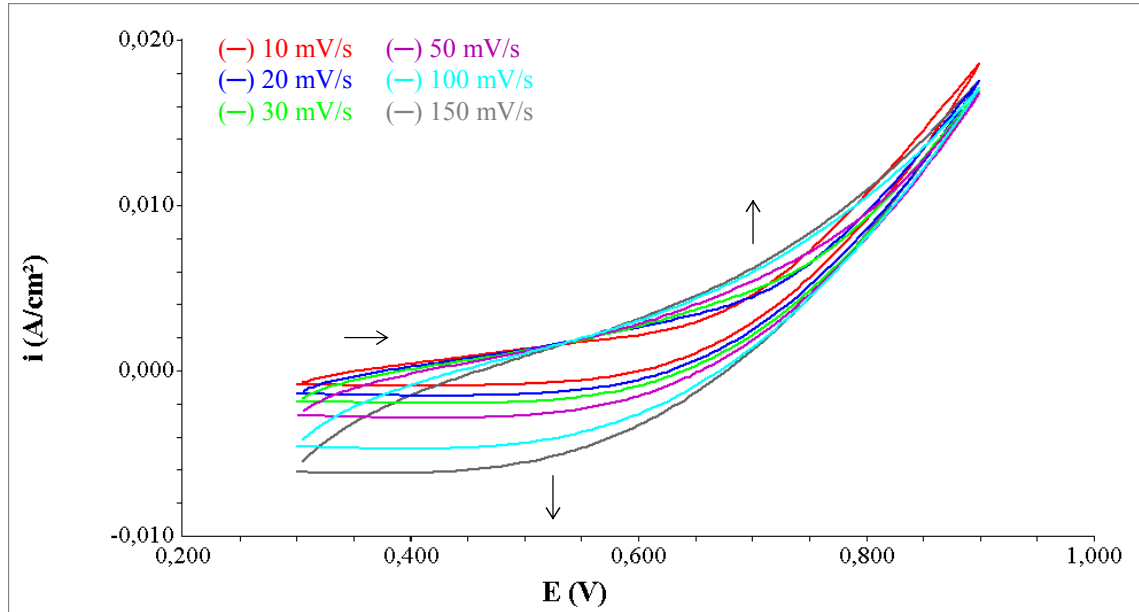
7.3.3 PNMPy filmlerinin dönüşümlü voltametri yöntemi ile karakterizasyonu

PNMPy filminin ince film karakterine sahip olup olmadığını araştırmak üzere, Cu/PNMPy elektrodun 0,3 M okzalik asit ortamında farklı tarama hızlarında

elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve dönüşümlü voltamogramlar Şekil 7.120’de verilmiştir.

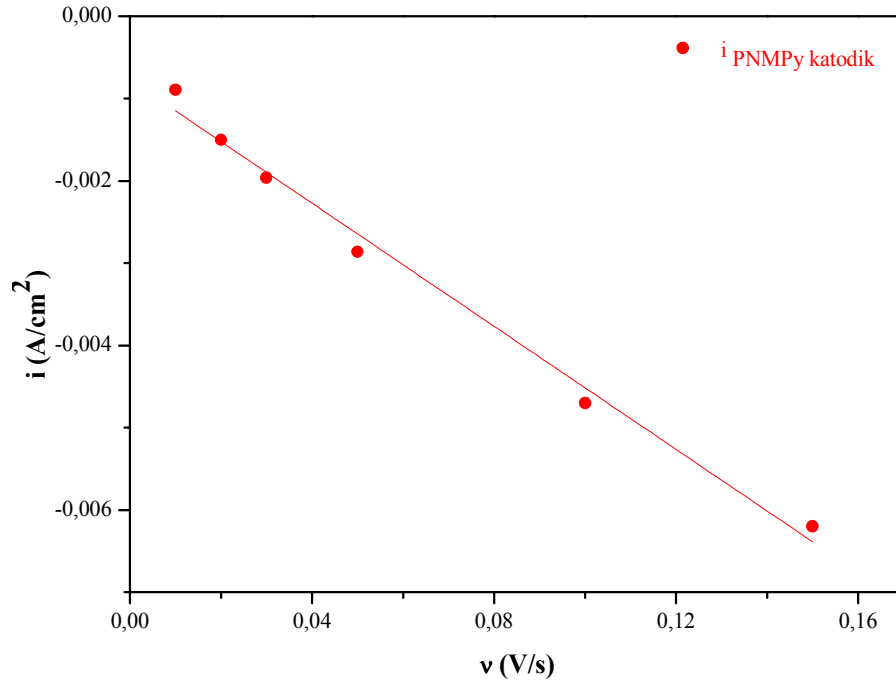
Tarama hızının artmasıyla, poli(*N*-metil piro)ün yükseltgenmesine ve indirgenmesine ait akımların arttığı görülmektedir; ancak polimerin indirgenmesine ait akım artışı, yükseltgenmesine ait akım artışından daha belirgindir. Bu nedenle PNMPy filmlerinin dönüşümlü voltametri ile karakterizasyonunda, polimerin indirgenmesine ait pik akım yoğunluklarından yararlanılmıştır.

Şekil 7.120’de belirtilen tarama hızlarında kaydedilen voltamogramlardan okunan polimerin indirgenmesine ait katodik akım yoğunlukları, tarama hızına ve tarama hızının kareköküne karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilerek, PNMPy filminin ince film ve difüzyon karakterleri araştırılmıştır. PNMPy filminin indirgenmesine ait akım yoğunluklarının, tarama hızına karşı grafiği Şekil 7.121’de, tarama hızının kareköküne karşı grafiği ise Şekil 7.122’de verilmiştir.

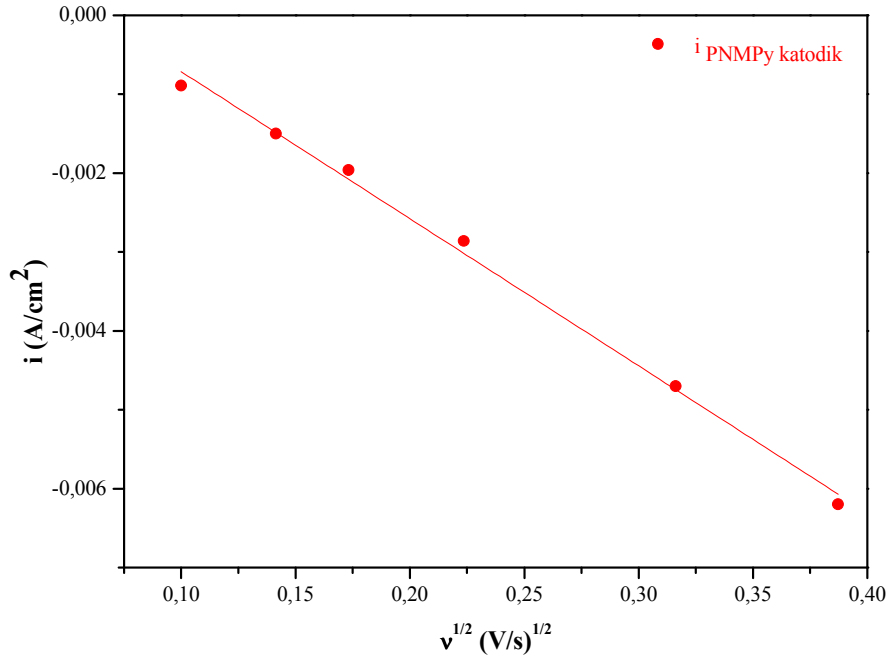


Şekil 7.120 Cu/PNMPy elektrodun 0,3 M H₂C₂O₄ ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V)

PNMPy filminin indirgenme (katodik) akım yoğunluklarının Şekil 7.121’de tarama hızı ile doğrusal değiştiği, Şekil 7.122’de tarama hızının karekökü ile doğrusal değiştiği görülmektedir. Her iki grafikten elde edilen değerler, Çizelge 7.11’de verilmiştir. Çizelge 7.11’de verilen PNMPy filminin katodik akım yoğunluklarının tarama hızına lineer bağlılığının göstergesi olan regresyon faktörleri 1’e yakın olduğundan, PNMPy filminin ince film karakterli olduğu anlaşılmaktadır. PNMPy filminin katodik akım yoğunluklarının tarama hızının kareköküne lineer bağlılığının göstergesi olan regresyon faktörlerinin 1’e yakın bulunması ise PNMPy filminin difüzyon kontrollü olduğunu belirtmektedir. Dolayısıyla bakır elektrotta biriktirilen PNMPy filmleri, difüzyon kontrollü mekanizmaya ek olarak ince film davranışı göstermektedirler.



Şekil 7.121 PNMPy filminin katodik akım yoğunluklarının tarama hızı ile değişimi grafiği



Şekil 7.122 PNMPy filminin katodik akım yoğunluklarının tarama hızının karekökü ile değişimi grafiği

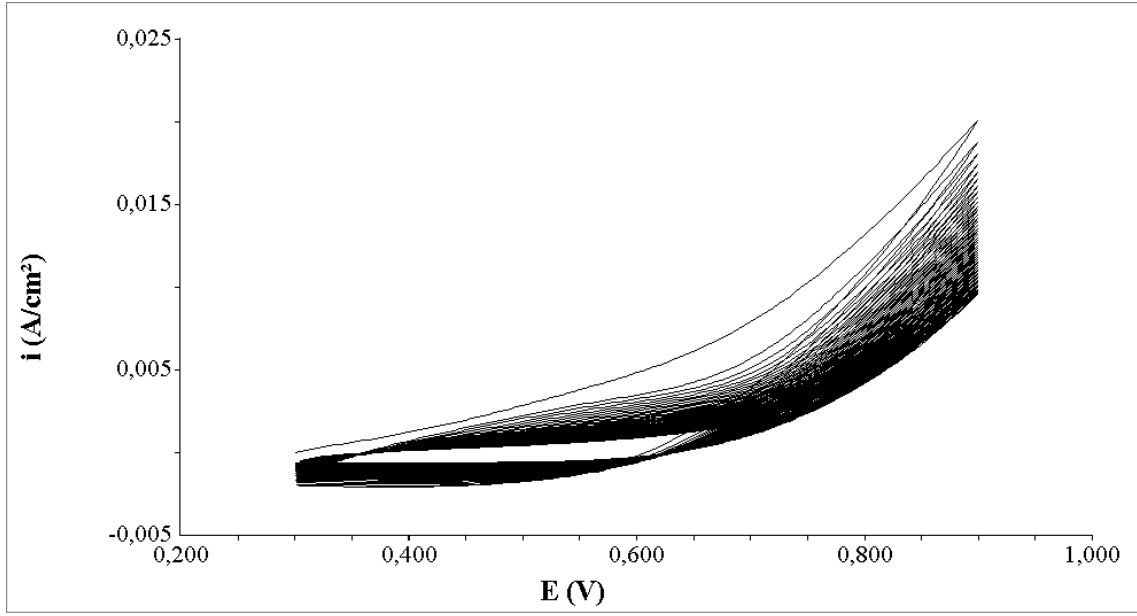
Çizelge 7.11 PNMPy filminin $i-v$ ve $i-v^{1/2}$ grafiklerinden elde edilen veriler

	$i_{\text{katodik}}-v$ grafiği	$i_{\text{katodik}}-v^{1/2}$ grafiği
Eşitlik	$y = a + bx$	$y = a + bx$
R^2	0,99	0,99
Eğim	$-3,74 \times 10^{-2}$	$-1,86 \times 10^{-2}$
Kayma	$-7,73 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-3}$

7.3.4 PNMPy filmlerinin kararlılık testleri

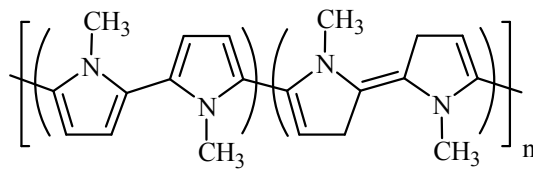
Şekil 7.123’de, PNMPy filminin kararlılık testine ait 50 döngülü voltamogram görülmektedir. PNMPy filminin yükseltgenmesine ait pikin ilk ve son döngüleri arasındaki akım farkı, 3,81 mA bulunmuştur. Buna göre PNMPy filmlerinin elektroaktif kararlılığının, bakır yüzeyinde biriktirilen diğer homopolimerler olan PNMA filminin elektroaktif kararlılığından (18,44 mA) ve iki farklı son potansiyelde

sentezlenen PNEA(1,1 V) ve PNEA(1,2 V) filmlerinin elektroaktif kararlılıklarından (sırasıyla 6,59 mA ve 8,79 mA) daha yüksek olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 7.123 PNMPy filminin 0,3 M H₂C₂O₄ ortamında kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Potansiyel aralığı: +0,3 +0,9 V; v=20 mV/s)

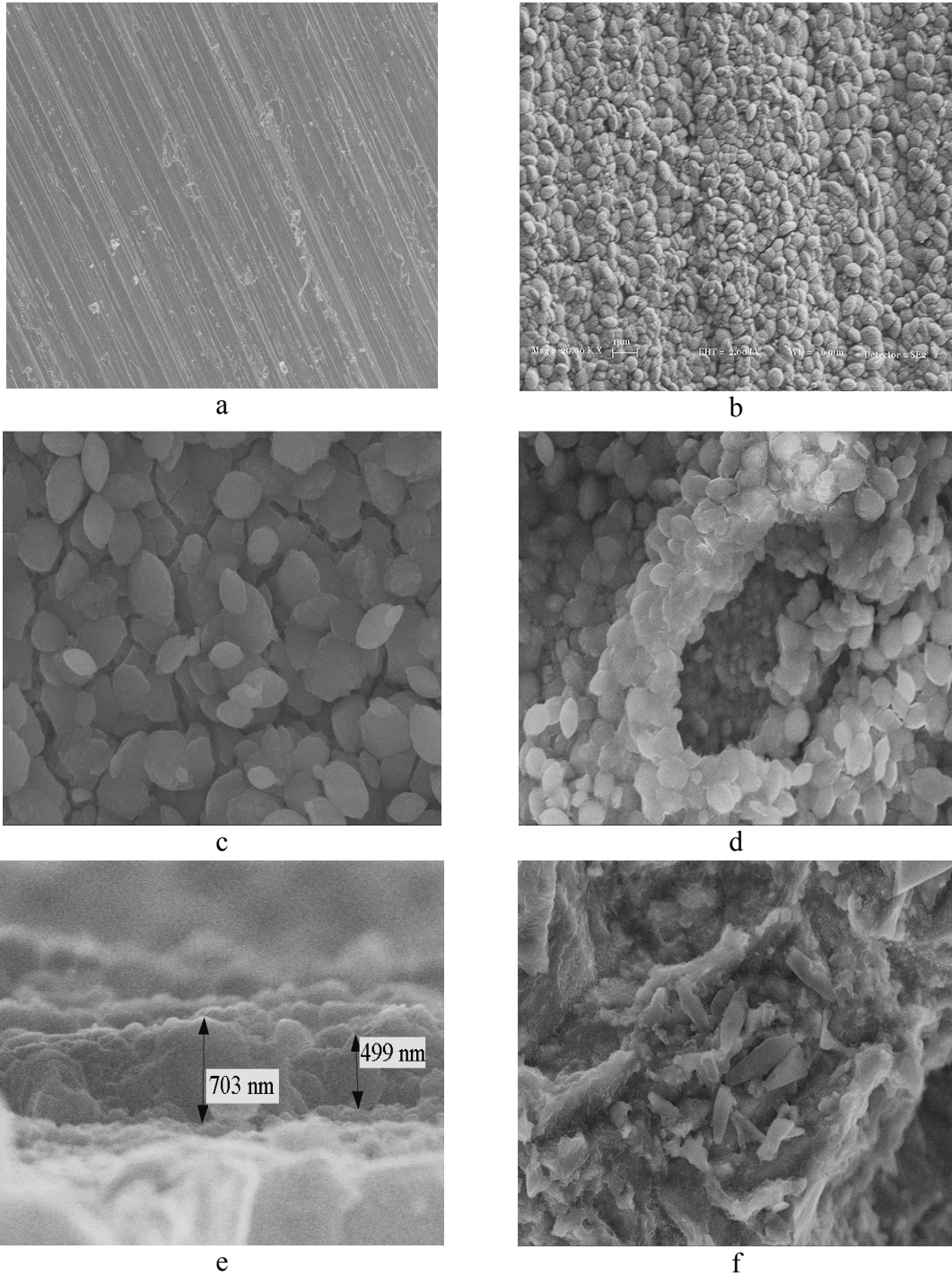
İletken polimerlerin redoks özellikleri, elektrokimyasal davranışları açısından önemlidir. Genel olarak polimer filmlerin yükseltgenmiş ya da yarı yükseltgenmiş formları, en iletken hallerini gösterir. Poli(*N*-metil pirol)ün yükseltgenmiş ve indirgenmiş formları aşağıda görüldüğü gibidir (Yalçınkaya, et al., 2008).



İndirgenmiş form

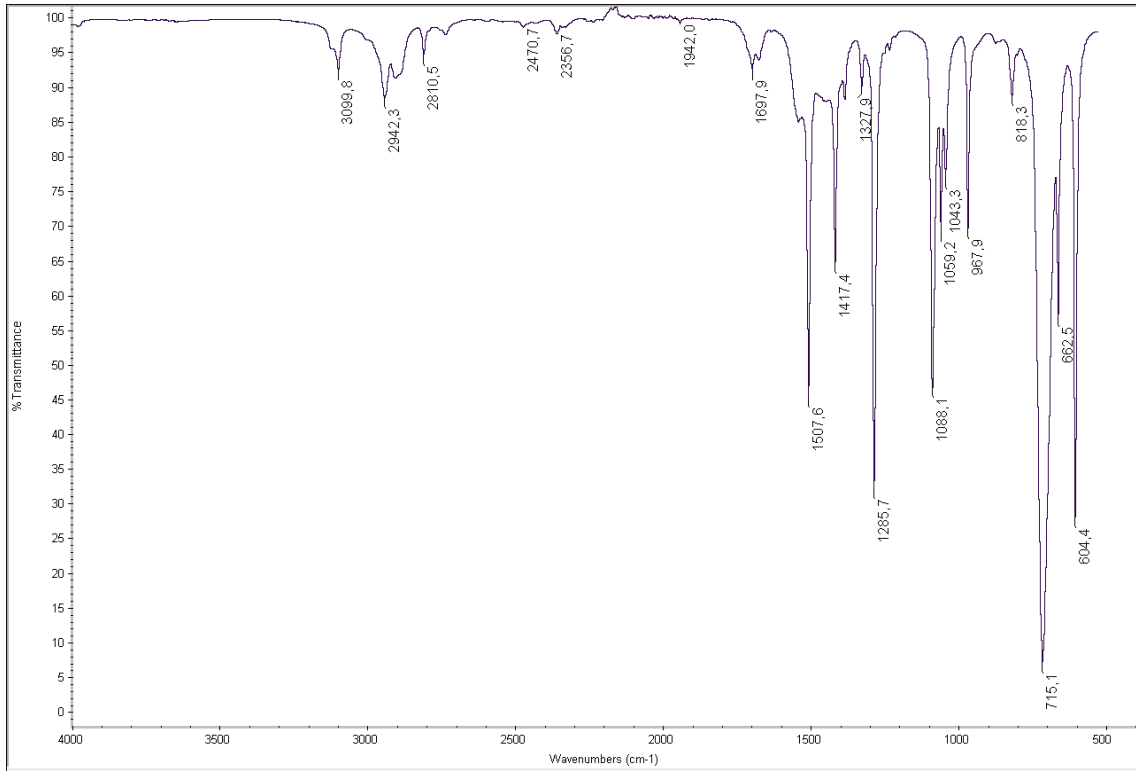
Yükseltgenmiş form

7.3.5 PNMPy filmlerinin morfolojik ve spektroskopik karakterizasyonu



Şekil 7.124 a) Kaplanmamış bakır b) Pasifleştirilmiş bakır c) Cu/PNMPy (x 20k)
d) Cu/PNMPy (x 10k) e) PNMPy film kalınlığı
f) 168 saat korozyondan sonra Cu/PNMPy elektrodun SEM mikrografları

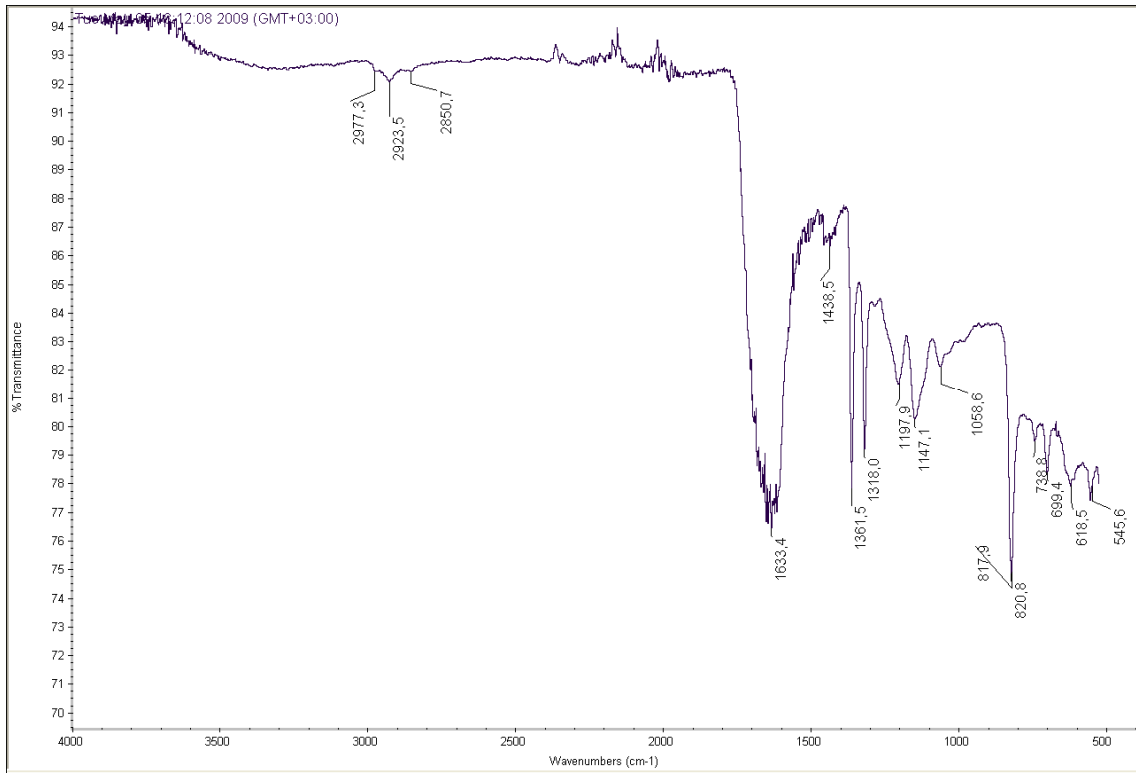
Şekil 7.124’de kaplanmamış, pasifleştirilmiş, farklı büyütme katsayılarında görüntülenen PNMPy filmi ile kaplanmış bakır ve PNMPy kaplı bakırın 168 saat korozyonundan sonraki SEM mikrografları verilmektedir. Okzalik asit ortamında pasifleştirilen bakır yüzeyinin homojen, düzenli, ortalama 500 nm çapında tek tip granüler yapıda taneciklerden olduğu görülmektedir. PNMPy filmi ile kaplı yüzeylerde ise, bakır okzalit tanecikleri arasında daha büyük boyutta ve karnabaharimsı, küresel yapıda tanecikler gözlenmektedir. PNMPy’nin ortalama film kalınlığının 500-700 nm arasında değiştiği görülmektedir. PNMPy filminin sülfürik asit ortamında 168 saat (Bölüm 7.3.6’da tartışılacağı üzere film direnci 168 saatte maksimuma ulaştığından o andaki SEM görüntüsü alınmış ve film yapıları karşılaştırılmıştır) bekletilmesinden sonra, film yapısında değişim fark edilmektedir.



Şekil 7.125 NMPy monomerin FTIR spektrumu

Şekil 7.125’de verilen NMPy monomer ile Şekil 7.126’da verilen PNMPy polimerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, monomerin ve bakır yüzeyinde

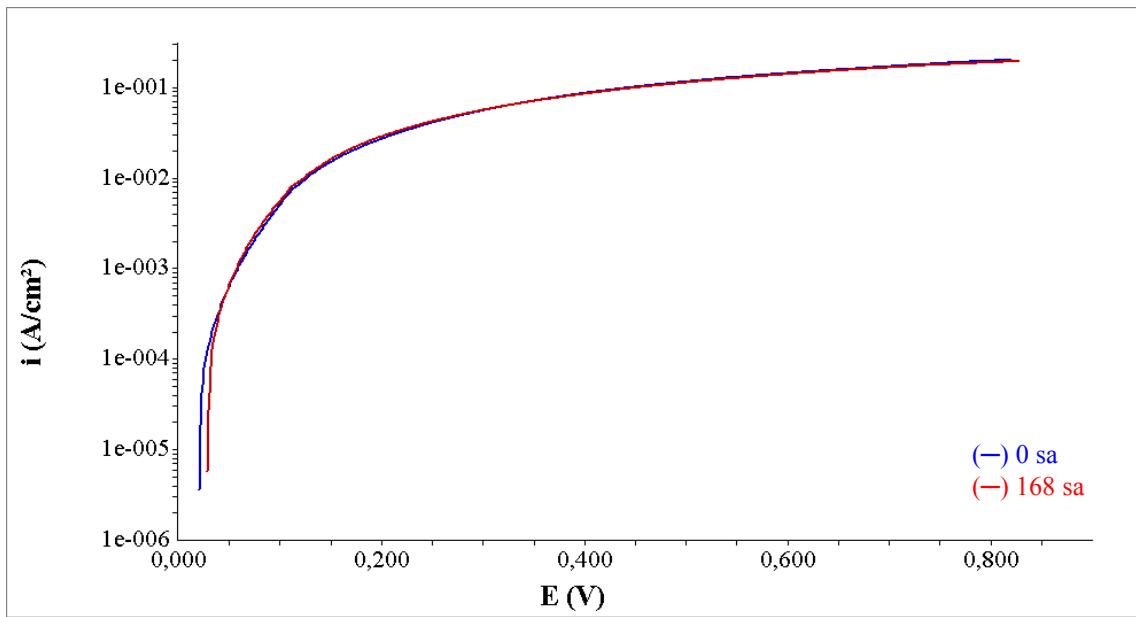
biriktirilen polimerin kimyasal yapılarının farklı olduğu açıkça görülmektedir. PNMPy filminin FTIR spektrumunda, *N*-metil pirol ve okzalot doplayıcı anyonlarından gelen karakteristik pikler görülmektedir. 3440 cm^{-1} 'de gelen yayvan pik, eşlenik okzalot anyonlarının O–H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 2924 cm^{-1} 'deki pik *N*-metil piroldeki $-\text{CH}_3$ grubunun gerilme titreşimini belirtmektedir. 1633 cm^{-1} 'de gözlenen kuvvetli pik, eşlenik anyonların karakteristik C=O gerilmesine aittir. 1438, 1362 ve 1318 cm^{-1} 'de görülen pikler, *N*-metil pirol birimlerindeki halka gerilme titreşimlerini belirtmektedir. 1058 cm^{-1} 'de gelen sinyal ise *N*-metil piroldeki düzlem içi C-H deformasyonundan ileri gelmektedir. 818 cm^{-1} 'deki pik, okzalot anyonlarındaki O=C=O titreşimlerine aittir (Iroh and Su, 1998; Redondo, et al., 2009).



Şekil 7.126 PNMPy filminin FTIR spektrumu

7.3.6 PNMPy filmlerinin korozyon performansları

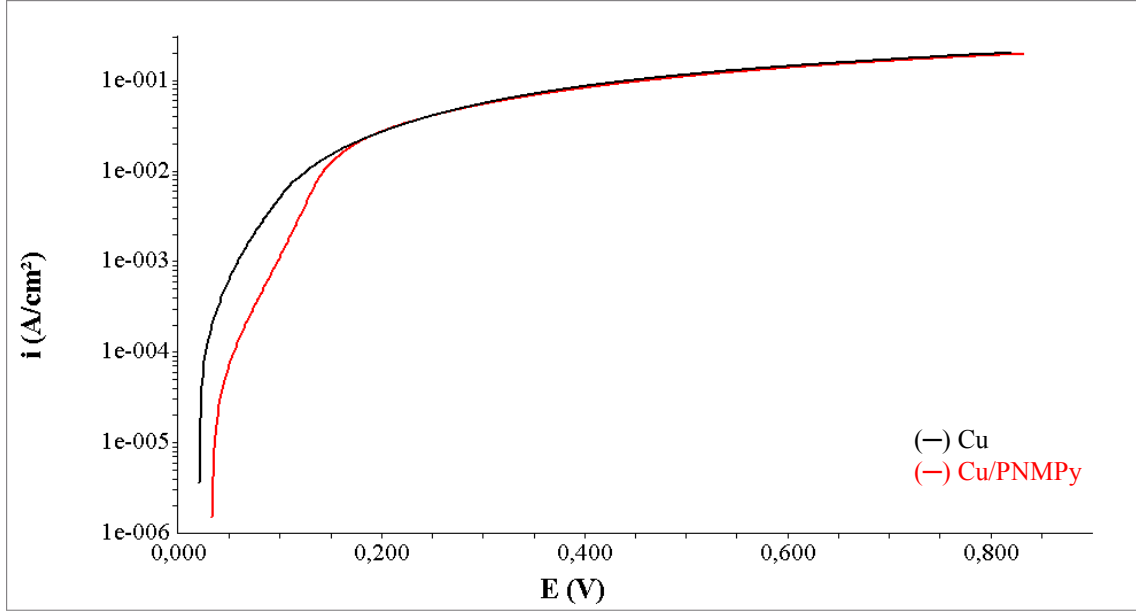
Bakır yüzeyinde okzalik asit ortamında dönüşümlü voltametrik yöntem ile sentezlenen PNMPy filmlerinin antikorozyif özellikleri, 0,1 M H₂SO₄ ortamında anodik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir.



Şekil 7.127 Kaplanmamış bakırın 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen anodik polarizasyon eğrileri

Şekil 7.127’de, kaplanmamış bakırın daldırma süresinin başlangıcında (0 saatte) ve PNMPy kaplamanın direncinin maksimuma ulaştığı daldırma süresi olan 168. saatte kaydedilen anodik polarizasyon eğrileri verilmektedir. Bu iki eğri karşılaştırıldığında, kaplanmamış bakırın 0 saat ve 168 saatlik daldırma sürelerine ait korozyon akımlarının çok fazla değişmediği, yani potansiyodinamik polarizasyon yöntemine göre bakırın 0,1 M H₂SO₄ içerisindeki korozyonunda zamanla önemli bir değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır. Kısmen pasifleştirilmiş bakır elektrodun anodik polarizasyon eğrisi, bu karşılaştırmada yer almamış olup; PNEA ve PNMA kaplamaların korozyon

performanslarında, pasifleştirilmiş bakırın daha fazla korozyona uğradığı daha önce Bölüm 7.1.6 ve 7.2.6'daki Şekil 7.49 ve Şekil 7.94'de gösterilmiştir.



Şekil 7.128 Kaplanmamış ve PNMPy film ile kaplı bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında 168 saat sonunda kaydedilen anodik polarizasyon eğrileri

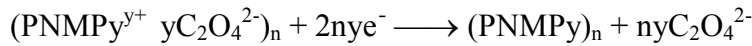
Şekil 7.128'de, kaplanmamış bakır ile PNMPy kaplı bakırın 168 saatlik daldırma süresi sonunda kaydedilen anodik polarizasyon eğrileri verilmektedir. PNMPy kaplı bakır ile kaplanmamış bakırın korozyon potansiyelleri karşılaştırıldığında, PNMPy kaplamanın, bakırın korozyon potansiyelini anodik değere kaydıracağı görülmektedir. Ayrıca PNMPy ile kaplanan bakırın, kaplanmamış bakıra göre anodik akımının azalmış olması, PNMPy filminin anodik olarak bakır korozyondan koruduğunu yani metali pasifleştirerek metalin çözünme reaksiyonunu baskıladığını göstermektedir.

Çizelge 7.12 incelendiğinde, PNMPy filminin bakırın korozyon akımını 7,5 kat azalttığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 7.12 Kaplanmamış ve PNMPy kaplı bakır elektrotların anodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

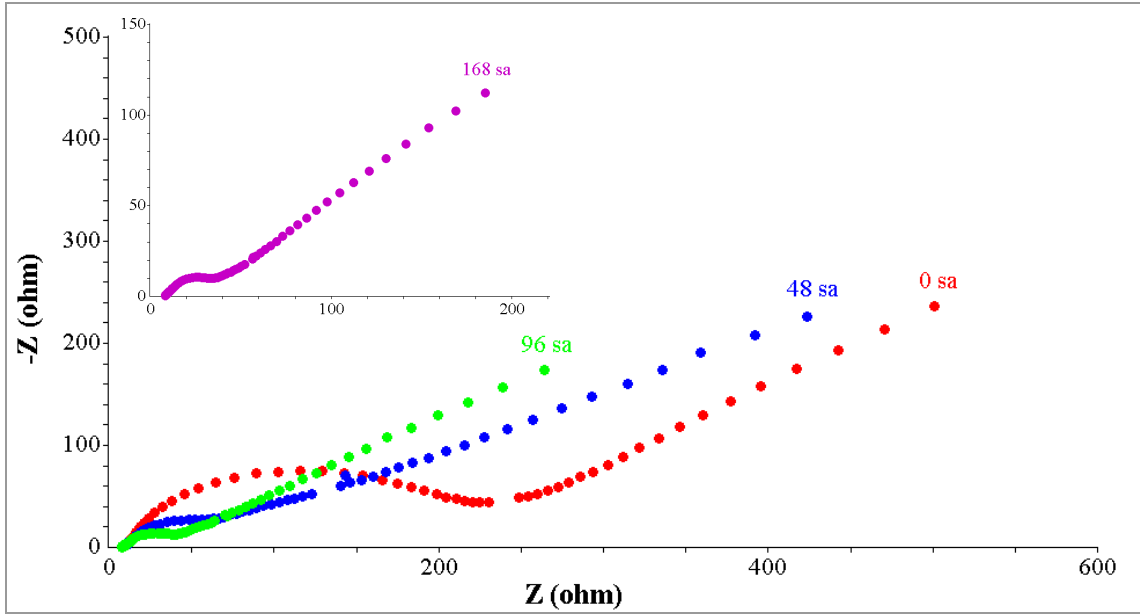
Elektrot	E_{kor} (V)	i_{kor} (A/cm ²)
Cu	0,019	$3,00 \times 10^{-4}$
Cu/PNMPy	0,033	$4,00 \times 10^{-5}$

Bakırın oksijenli ortamda sülfürik asit içerisindeki korozyonu sırasında, daha önce Bölüm 7.1.6'da verilen anodik reaksiyonlara göre Cu^{+2} iyonları oluşmaktadır. PNMPy film ile kaplı bakır elektrot korozyon çözeltiye daldırıldığında, kaplama ile çözelti arasında gerçekleşen redoks reaksiyonu yani ikinci katodik reaksiyon aşağıdaki gibi olur ve polimer yapısında bulunan doplayıcı okzalit anyonlarının salınımı gerçekleşir.



Salınan $C_2O_4^{2-}$ anyonları ile Cu^{+2} iyonlarının çözünmeyen bakır okzalit oluşturması da metalin pasifleşmesine yol açmaktadır.

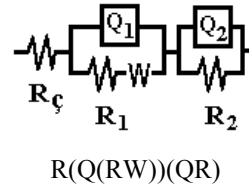
Şekil 7.129'da, kaplanmamış bakırın 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları verilmektedir. Kaplanmamış bakırın direncinin zamanla azaldığı, yani metalin zamanla daha fazla korozyona uğradığı anlaşılmaktadır. Anodik polarizasyon eğrilerine göre, kaplanmamış bakırın 168 saatlik daldırma süresi sonunda korozyonunda önemli bir değişiklik görülmezken, elektrokimyasal empedans ölçümlerinden elde edilen eğrilerde, bakırın korozyonunun zamanla arttığı görülmektedir. Bu durum polarizasyon ile doğru akım uygulanmasından farklı olarak, EIS yönteminde çok küçük genlikli alternatif akım uygulanmasıyla yüzeyin hasar görmemesi ve yöntemin kendisinden kaynaklanan hataların minimuma indirilmesinin sonucudur (Sastri, 1998).



Şekil 7.129 Kaplanmamış bakırın 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları

Kaplanmamış bakırın sülfürik asit ortamındaki korozyonu için daha önce Bölüm 7.1.6 ve 7.2.6’da R(Q(RW))(QR) devresi önerilmiş olup, devre şekli aşağıdaki gibidir. Bu eşdeğer devre ile bakırın 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramlarının analizi, Çizelge 7.13’de verilmektedir.

Kaplanmamış bakırın korozyonu için önerilen eşdeğer devrede R_ç çözelti direncini, R₁ metalin çözünmesi ile ilgili yük transfer direncini, W çözünür türlerin difüzyonu ile ilişkili Warburg empedansını, R₂ korozyon sonucu oluşan Cu₂O filmine ait direnci göstermektedir. Q₁ ve Q₂ de sırasıyla metal/çözelti arasındaki sabit faz elemanını ve korozyon ürünleri/çözelti arasındaki sabit faz elemanını belirtmektedir. Çizelgede görülen n değerleri (0 < n < 1) pürüzlülük faktörü olup, çizelgedeki Q değerleri ile ilişkilidir. Çizelgede R₁, R₂ ve polarizasyon direnci R_p değerlerinin zamanla azaldığı, Q₁ ve Q₂ sabit faz elemanlarının da bakırın korozyonun artmasına bağlı olarak giderek arttığı görülmektedir.

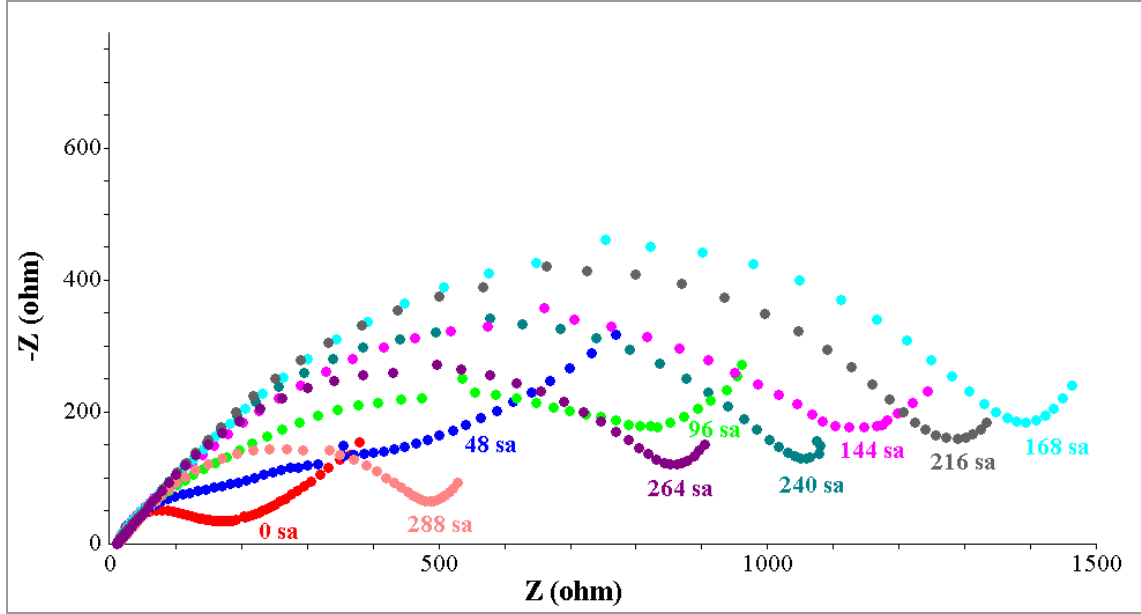


Çizelge 7.13 Kaplanmamış bakırın 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi

t (sa)	R _ç (Ω)	Q ₁ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₁ (Ω)	W (Ss ^{-1/2})	Q ₂ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₂ (Ω)	R _p (Ω)	χ ²
0	7,33	4,92×10 ⁻⁵	0,88	151,00	1,21×10 ⁻²	3,62×10 ⁻³	0,40	108,30	259,30	2,66×10 ⁻⁴
24	7,24	3,95×10 ⁻⁵	0,97	45,63	9,99×10 ⁻³	2,24×10 ⁻³	0,45	184,30	229,93	4,92×10 ⁻⁴
48	7,83	4,47×10 ⁻⁵	0,95	31,71	1,21×10 ⁻²	3,31×10 ⁻³	0,42	156,70	188,41	1,17×10 ⁻³
72	6,80	5,11×10 ⁻³	0,39	101,90	4,82×10 ⁻³	7,25×10 ⁻⁵	0,96	15,84	117,74	8,63×10 ⁻⁴
96	6,99	6,24×10 ⁻³	0,39	81,71	5,46×10 ⁻³	9,18×10 ⁻⁵	0,93	17,88	99,59	8,01×10 ⁻⁴
120	6,85	8,17×10 ⁻³	0,37	41,71	9,07×10 ⁻³	1,73×10 ⁻⁴	0,85	13,85	55,56	6,28×10 ⁻⁴
168	7,40	7,65×10 ⁻³	0,36	51,50	1,02×10 ⁻²	1,72×10 ⁻⁴	0,86	14,42	65,92	7,48×10 ⁻⁴

Şekil 7.130'da, PNMPy filminin 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde alınan elektrokimyasal empedans ölçümleri verilmektedir. Kaplanmamış bakırın Nyquist diyagramlarında bakırın direnci zamanla azalırken; PNMPy kaplı bakırın direncinin 168 saate kadar arttığı, daha sonra azaldığı görülmektedir. Ayrıca 0-96 saatte kaydedilen Nyquist diyagramlarında çözünür türlerin difüzyonundan kaynaklanan doğrusal kısım bulunurken, zamanla doğrusal kısmın kapanmasıyla yarım dairenin çapının arttığı görülmektedir. Literatürde benzer durum, poli(tiyofen) kaplı çeliğin empedans eğrilerinde de gözlenmiş olup, yarım dairenin çapındaki artış yük transfer direncinin artması ile ilişkilendirilmiştir. Yük transfer direncinin artması ise, iletken polimerin redoks davranışı sonucu metal/polimer arayüzeyindeki oksit tabakasının kalınlığının hızla artmasına dayandırılmıştır (Kousik, et al., 2001). Şekil 7.128'de verilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinde, PNMPy filmin kaplanmamış bakır elektrodun korozyon potansiyelini daha pozitif potansiyele (anodiğe) kaydıracağı, dolayısıyla metali pasifleştirdiği anlaşılmaktadır. Empedans

eğrilerinde PNMPy ile kaplı bakır elektrodun direncinin artması, filmin kendiliğinden iyileşme etkisinden kaynaklanmaktadır.

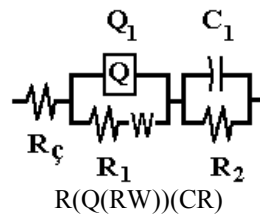


Şekil 7.130 PNMPy filminin 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları

PNMPy filmi ile kaplı bakır elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre Şekil 7.131’de, bu eşdeğer devre ile Cu/PNMPy elektrodun Nyquist diyagramlarının analizi de Çizelge 7.14’de verilmektedir. R_c çözelti direncini, R_1 yük transfer direncini, W çözünür türlerin difüzyonu ile ilişkili Warburg empedansını, R_2 pasif tabaka ile birlikte PNMPy film direncini göstermektedir. Q_1 ve C_1 de sırasıyla metal/çözelti arasındaki sabit faz elemanını ve film/çözelti arasındaki kapasitörü belirtmektedir. Aynı eşdeğer devre, PPy filmleri ile kaplanan bakırın %3,5 NaCl ortamındaki korozyonu için de önerilmiştir (Wang, et al., 2007).

Çizelge 7.14’de, PNMPy filmi ile kaplı bakırın farklı daldırma sürelerinde kaydedilen elektrokimyasal empedans diyagramlarının, Şekil 7.131’de önerilen eşdeğer devre ile yapılan analizi verilmektedir. Şekil 7.130’da verilen Nyquist diyagramlarında, yük transfer direncinde 168 saate kadar artış, 168 saatten sonra azalma görülmektedir.

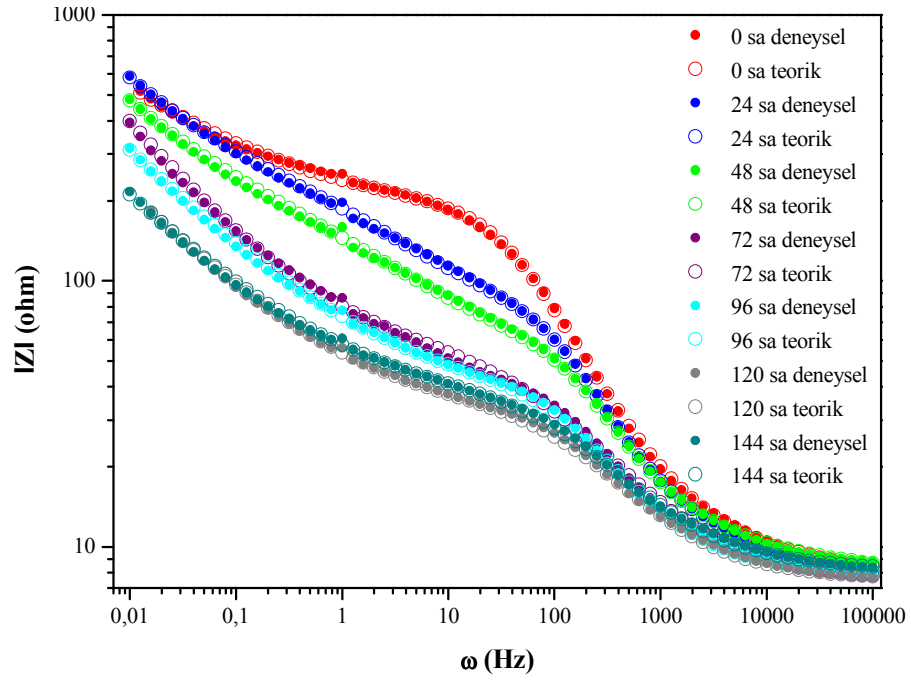
Çözelti direncinin 12 gün boyunca çok fazla değişmediği, metalin yük transfer direnci R_1 'in 168 saate kadar artıp, daha sonra azalmaya başladığı; buna paralel olarak da sabit faz elemanı Q_1 'in 168 saate kadar düzenli olarak azaldığı, 168 saatten sonra arttığı görülmektedir. Pasif tabaka ile birlikte PNMPy filmin direnci olan R_2 'nin zamanla azaldığı ve 168 saatten sonra korozyonun artması ile oluşan oksitlerden dolayı hızla arttığı görülmektedir. R_1 ve R_2 dirençlerinin toplamı olan R_p polarizasyon direnci, Nyquist diyagramlarında yarım dairenin çapına eşit bulunmaktadır (Wang, et al., 2007).



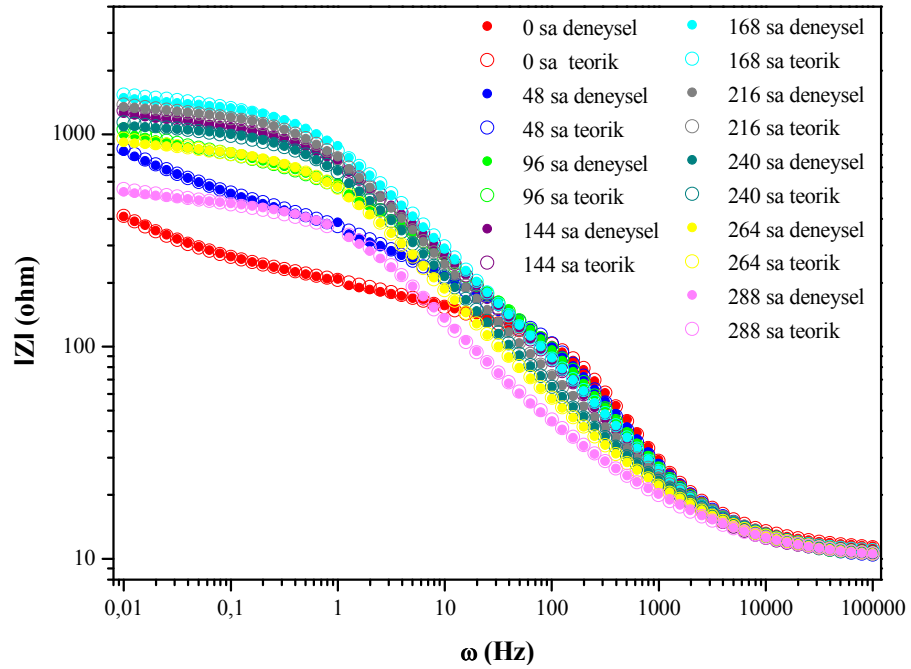
Şekil 7.131 Cu/PNMPy elektrodun sülfürik asit ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre

Çizelge 7.14 Cu/PNMPy elektrodun 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi

t (sa)	$R_ç$ (Ω)	Q_1 (Ss^{-n})	n	R_1 (Ω)	W ($Ss^{-1/2}$)	C_1 (F)	R_2 (Ω)	R_p (Ω)	χ^2
0	10,61	$8,82 \times 10^{-4}$	0,52	149	$1,63 \times 10^{-2}$	$1,24 \times 10^{-5}$	70	219	$3,76 \times 10^{-4}$
24	9,71	$6,64 \times 10^{-4}$	0,53	319	$7,76 \times 10^{-3}$	$1,61 \times 10^{-5}$	58	377	$1,74 \times 10^{-3}$
48	9,70	$4,83 \times 10^{-4}$	0,56	418	$7,84 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-5}$	58	476	$1,46 \times 10^{-3}$
72	9,73	$3,93 \times 10^{-4}$	0,58	497	$1,04 \times 10^{-2}$	$3,07 \times 10^{-5}$	45	542	$1,14 \times 10^{-3}$
96	9,94	$2,85 \times 10^{-4}$	0,61	776	$1,14 \times 10^{-2}$	$3,63 \times 10^{-5}$	35	811	$8,05 \times 10^{-4}$
120	10,40	$2,59 \times 10^{-4}$	0,63	905	$1,58 \times 10^{-2}$	$4,84 \times 10^{-5}$	27	932	$5,56 \times 10^{-4}$
144	10,30	$2,41 \times 10^{-4}$	0,64	1149	$1,89 \times 10^{-2}$	$5,66 \times 10^{-5}$	19	1168	$3,41 \times 10^{-4}$
168	10,52	$2,22 \times 10^{-4}$	0,64	1474	$3,24 \times 10^{-2}$	$4,75 \times 10^{-5}$	15	1489	$8,06 \times 10^{-4}$
192	9,90	$2,74 \times 10^{-4}$	0,61	818	$1,61 \times 10^{-2}$	$4,46 \times 10^{-4}$	485	1303	$5,84 \times 10^{-4}$
216	9,85	$3,43 \times 10^{-4}$	0,58	925	$2,27 \times 10^{-2}$	$5,08 \times 10^{-4}$	368	1293	$3,12 \times 10^{-4}$
240	9,92	$4,39 \times 10^{-4}$	0,57	790	$3,15 \times 10^{-2}$	$4,92 \times 10^{-4}$	294	1084	$2,64 \times 10^{-4}$
264	9,83	$5,83 \times 10^{-4}$	0,55	669	$3,13 \times 10^{-2}$	$4,50 \times 10^{-4}$	235	904	$3,57 \times 10^{-4}$
288	9,75	$9,98 \times 10^{-4}$	0,51	369	$4,96 \times 10^{-2}$	$4,47 \times 10^{-4}$	148	517	$4,89 \times 10^{-4}$



Şekil 7.132 Kaplanmamış bakır elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi

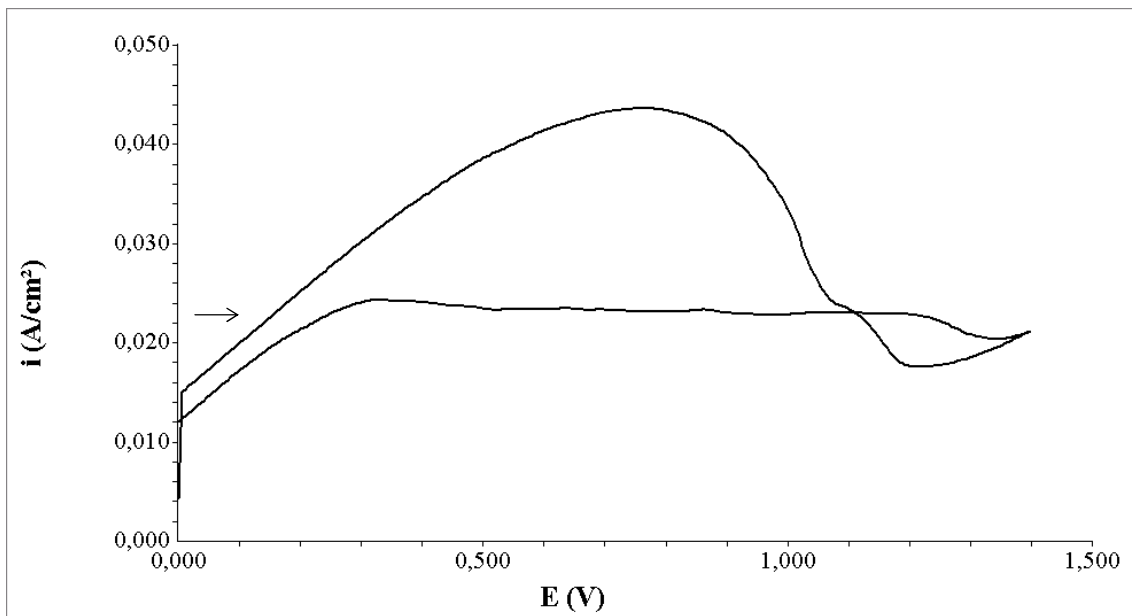


Şekil 7.133 Cu/PNMPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi

Şekil 7.132 ve 7.133’de kaplanmamış ve PNMPy filmleri ile kaplanmış bakır elektrodun sülfürik asit ortamındaki korozyonuna ait Bode diyagramlarının, önerilen eşdeğer devrelere ait teorik Bode diyagramları ile uyumlu oldukları gösterilmektedir.

7.4 Poli(Pirol)/Poli(*N*-Metil pirol), Poli(Pirol)/Poli(*N*-Fenil pirol), Poli(Pirol)/Poli(*N*-Metoksifenil pirol) Çift Kaplamalarının Sentezi

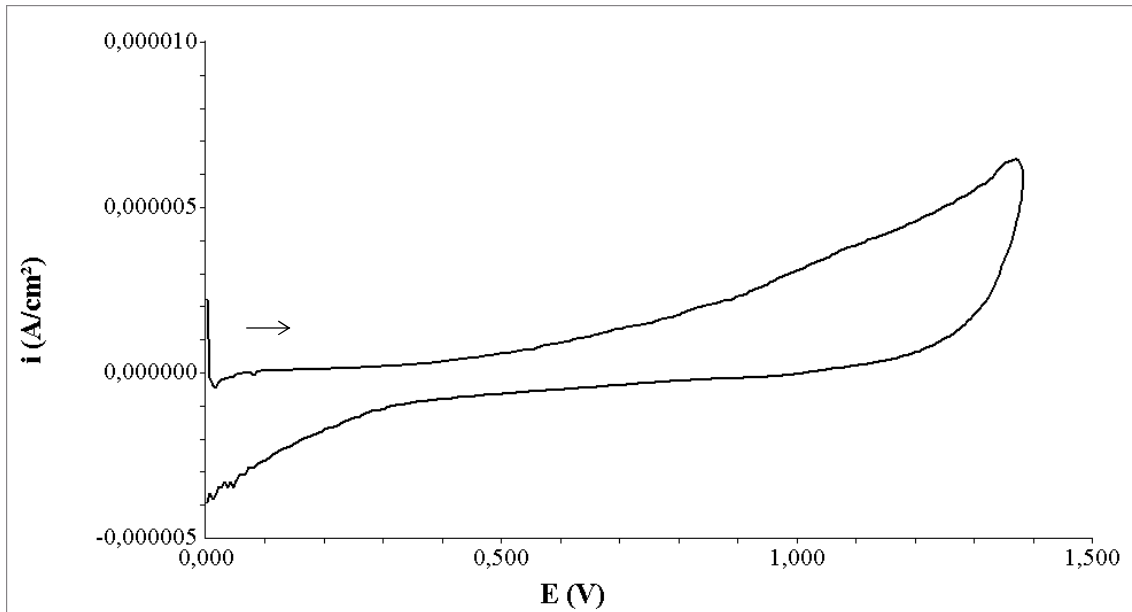
Bakır üzerinde elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmek istenen *N*-süstitüe pirol türevleri olan *N*-metil pirol (NMPy), *N*-fenil pirol (NPhPy) ve *N*-metoksifenil pirol (NMeOPhPy) monomerlerinden sadece *N*-metil pirol suda çözünebilmekte; *N*-fenil pirol ve *N*-metoksifenil pirol monomerleri, asetonitril gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Bu nedenle NMPy, NPhPy ve NMeOPhPy monomerlerinin elektropolimerizasyonları, sulu okzalik asit ortamı yerine destek elektrolit olarak 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamında (ACN-LiClO₄) denenmiş; ancak asetonitril ortamında bakırın aşırı çözünmesi önlenemediğinden, bu monomerlerin bakır elektrotta doğrudan elektropolimerizasyonları gerçekleştirilememiştir.



Şekil 7.134 Cu elektrotta 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $\nu=50$ mV/s)

Şekil 7.134'de verilen dönüşümlü voltamogramda, bakır elektrodun ACN-LiClO₄ (pH=5,55) ortamında 0 ile +1,1 V potansiyel aralığında aşırı çözünmesi görülmektedir.

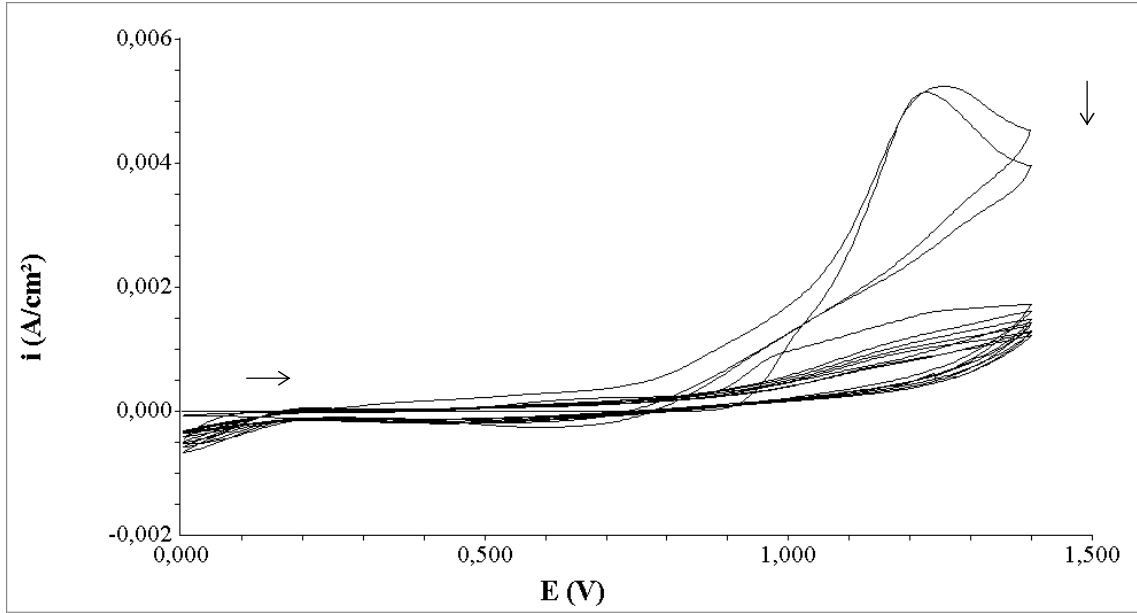
7.4.1 Platin üzerinde poli(*N*-metil pirol), poli(*N*-fenil pirol), poli(*N*-metoksifenil pirol) filmlerinin sentezi



Şekil 7.135 Pt elektrotta 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)

Şekil 7.135'de görülen voltamogramda, Pt elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamındaki elektrokimyasal davranışı, bakır elektrotta *N*-süstitüe pirol monomerlerinin polimerleştirildiği potansiyel aralığında ve tarama hızında incelenmiştir. Daha önce *N*-fenil pirol ve *N*-metoksifenil pirol monomerlerinin karbon fiber mikro elektrotta elektropolimerizasyonları, 0 +1,4 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir (Saraç, et al., 2008b).

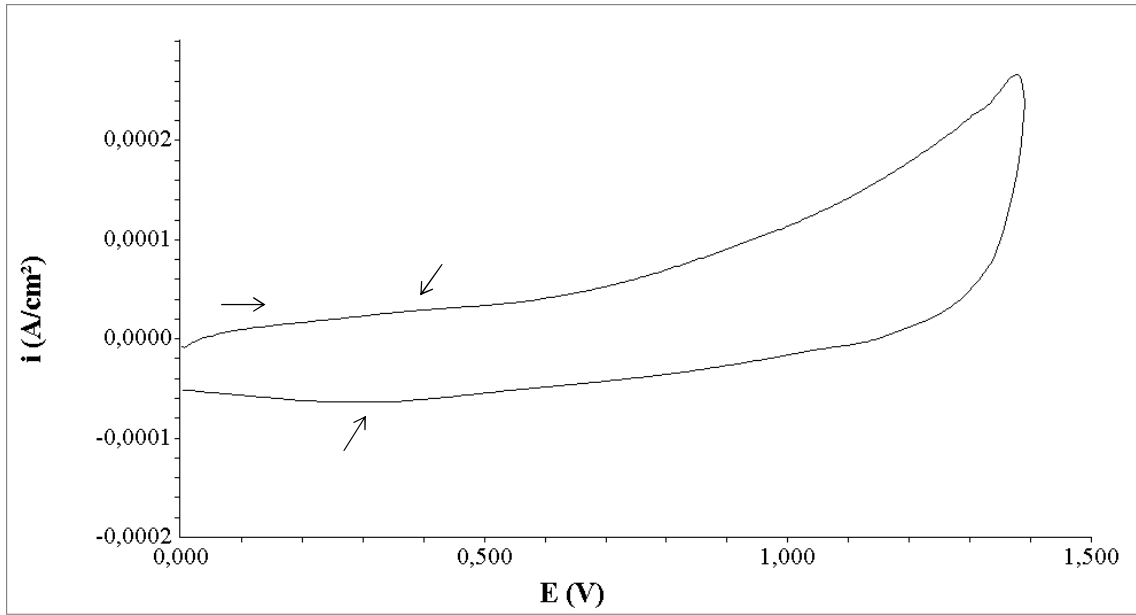
7.4.1.1 Platin üzerinde poli(*N*-metil pirol) (PNMPy) filmlerinin sentezi



Şekil 7.136 Pt elektrotta 0,1 M LiClO₄ + 0,015 M NMPy içeren asetonitril ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

Şekil 7.136, platin elektrodun 0,015 M *N*-metil pirol ve 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen on döngülü dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. 0 V ile +1,4 V potansiyel aralığında kaydedilen voltamogramlarda, +0,890 V'da gözlenen akım artışı *N*-metil pirol monomerin yükseltgenmesine aittir. Döngü sayısının artmasıyla monomerin yükseltgenmesine ait akımın azalması ve daha anodik potansiyele kayması, *N*-metil pirolün elektropolimerizasyonu ile elektrot yüzeyinde polimer filmin oluştuğunu göstermektedir. İlk döngüde monomerin yükseltgenmesi ile polimer oluşumu başlamış olup, voltamogramda geri dönüşte +0,600 V civarında oldukça yayvan biçimde polimerin indirgenmesi ortaya çıkmaktadır. Polimerin yükseltgenmesi ise ikinci döngüden itibaren yine yayvan biçimde +0,570 V civarında görülmektedir. On döngü sonunda platin elektrot yüzeyinin, koyu gri renkli poli(*N*-metil pirol) (PNMPy) filmi ile kaplandığı gözlenmiştir.

Platin elektrotta biriktirilen poli(*N*-metil pirol) filminin 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı, Şekil 7.137’de verilmektedir. Dönüşümlü voltamogramda anodik taramada +0,390 V ve geri dönüşte +0,300 V potansiyelde gözlenen yayvan akım artışı, PNMPy filmin yükseltgenme ve indirgenmesine aittir.

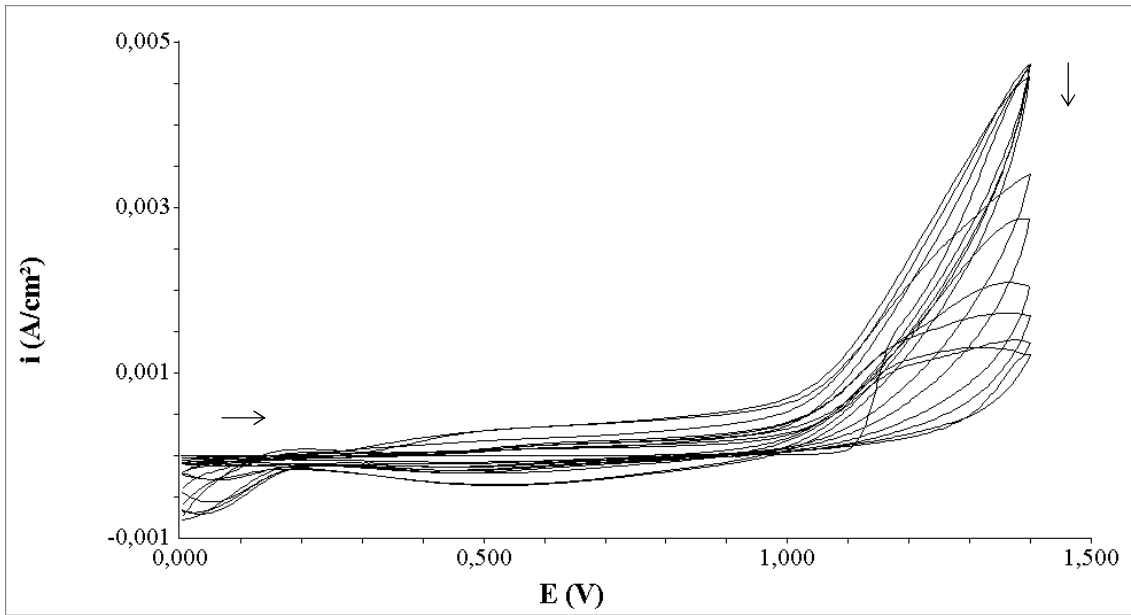


Şekil 7.137 Pt elektrotta sentezlenen PNMPy filminin ACN-LiClO₄ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

7.4.1.2 Platin üzerinde poli(*N*-fenil pirol) (PNPhPy) filmlerinin sentezi

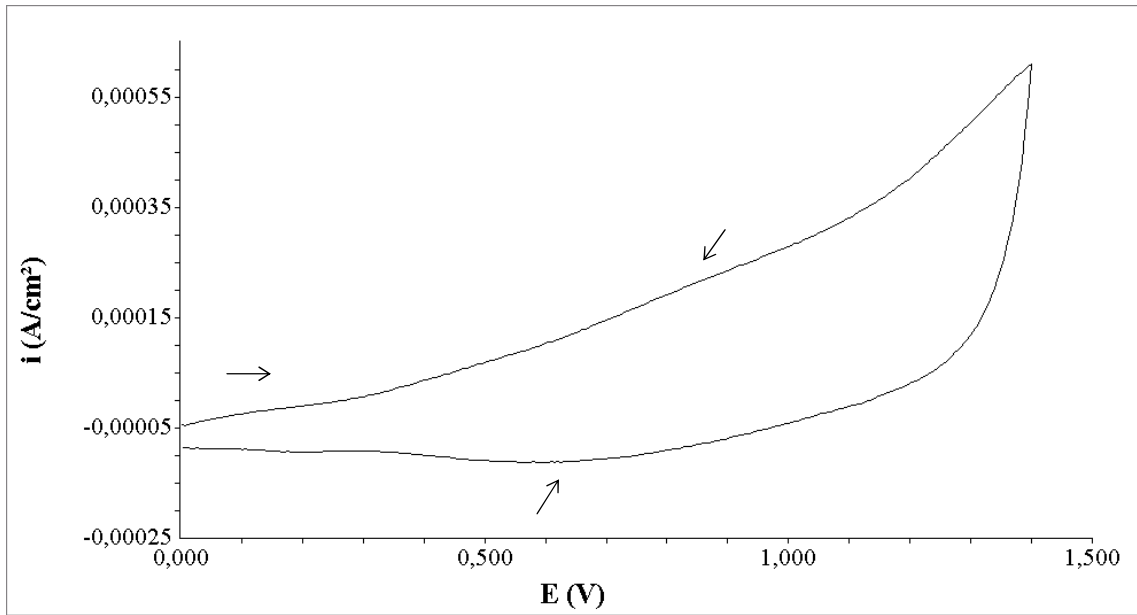
Şekil 7.138, platin elektrodun 0,015 M *N*-fenil pirol ve 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen on döngülü dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. 0 V ile +1,4 V potansiyel aralığında kaydedilen voltamogramlarda, +1,090 V’da gözlenen akım artışı *N*-fenil pirol monomerin yükseltgenmesine aittir. Döngü sayısının artmasıyla monomerin yükseltgenmesine ait akımın azalması ve daha anodik potansiyele kayması, *N*-fenil pirolün elektropolimerizasyonu ile elektrot yüzeyinde polimer filmin oluştuğunu göstermektedir. İlk döngüde monomerin yükseltgenmesi ile polimer oluşumu başladığından, voltamogramda geri dönüşte +0,525

V civarında oldukça yayvan biçimde polimerin indirgenmesi ortaya çıkmaktadır. Polimerin yükseltgenmesi ise ikinci döngüden itibaren yine yayvan bir biçimde +0,630 V civarında görülmektedir. On döngü sonunda platin elektrot yüzeyinin, koyu gri renkli poli(*N*-fenil pirol) (PNPhPy) filmi ile kaplandığı gözlenmiştir.



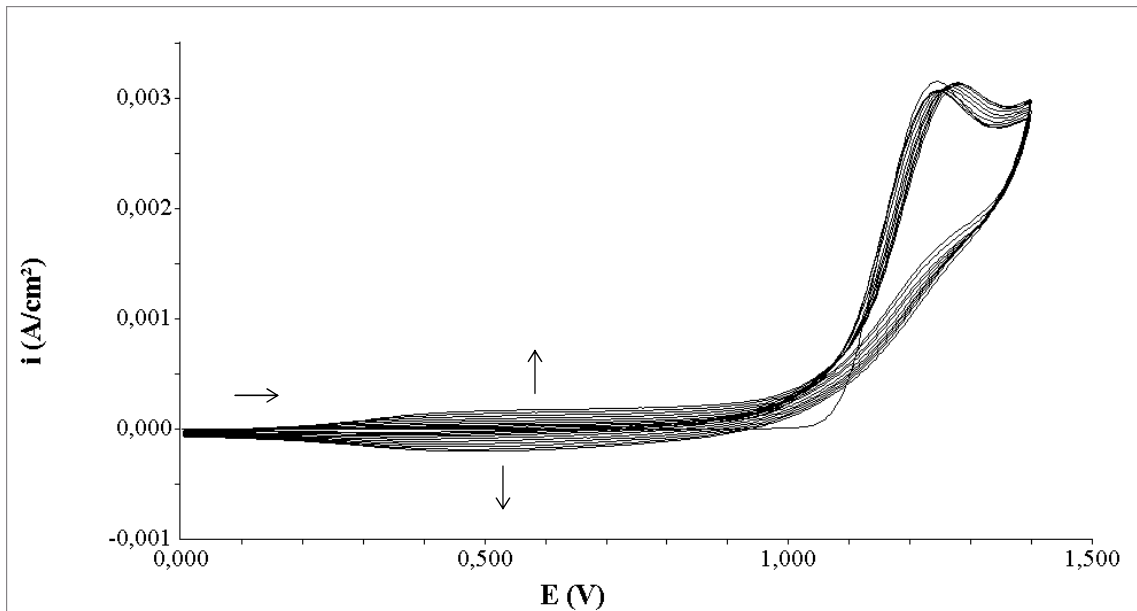
Şekil 7.138 Pt elektrotta 0,1 M LiClO₄ + 0,015 M NPhPy içeren asetonitril ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

Platin elektrotta biriktirilen poli(*N*-fenil pirol) filminin 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı, Şekil 7.139’da verilmektedir. Dönüşümlü voltamogramda anodik taramada +0,755 V ve geri dönüşte +0,590 V potansiyelde gözlenen yayvan akım artışı, PNPhPy filmin yükseltgenme ve indirgenmesine aittir.



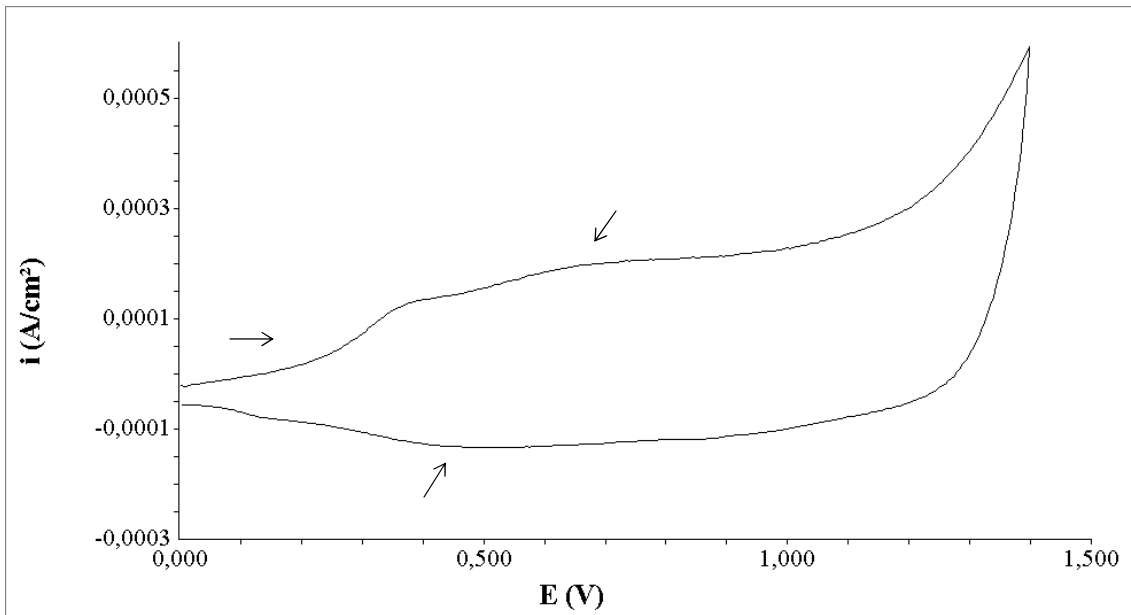
Şekil 7.139 Pt elektrotta sentezlenen PNPhPy filminin ACN-LiClO₄ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

7.4.1.3 Platin üzerinde poli(*N*-metoksifenil piro) (PNMeOPhPy) filmlerinin sentezi



Şekil 7.140 Pt elektrotta 0,1 M LiClO₄ + 0,015 M NMeOPhPy içeren asetonitril ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

Şekil 7.140, platin elektrodun 0,015 M *N*-metoksifenil pirol ve 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen on döngülü dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. 0 V ile +1,4 V potansiyel aralığında kaydedilen voltamogramlarda, +1,035 V'da gözlenen pik *N*-metoksifenil pirol monomerin yükseltgenmesine aittir. Döngü sayısının artmasıyla monomerin yükseltgenmesine ait pik akımının azalması ve bu pikin daha anodik potansiyele kayması, *N*-metoksifenil pirolün elektropolimerizasyonu ile elektrot yüzeyinde polimer filmin oluştuğunu göstermektedir. İlk döngüde monomerin yükseltgenmesi ile polimer oluşumu başladığından, voltamogramda geri dönüşte +0,500 V civarında yayvan bir şekilde polimerin indirgenmesi ortaya çıkmaktadır. Polimerin yükseltgenmesi ise ikinci döngüden itibaren yine çok yayvan olarak +0,600 V civarında görülmektedir. On döngü sonunda platin elektrot yüzeyinin, çok koyu pembe renkli poli(*N*-metoksifenil pirol) (PNMeOPhPy) filmi ile kaplandığı gözlenmiştir.



Şekil 7.141 Pt elektrotta sentezlenen PNMeOPhPy filminin ACN-LiClO₄ içerisindeki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

Platin üzerinde sentezlenen poli(*N*-metoksifenil pirol) filminin 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı, Şekil 7.141'de verilmektedir.

Dönüşümlü voltamogramda anodik taramada +0,670 V ve geri dönüşte +0,465 V potansiyelde gözlenen yayvan akım artışı, PNMeOPhPy filmin yükseltgenme ve indirgenmesini belirtmektedir.

7.4.2 Bakır üzerinde poli(pirol)/poli(*N*-metil pirol), poli(pirol)/poli(*N*-fenil pirol), poli(pirol)/poli(*N*-metoksifenil pirol) çift kaplamalarının sentezi

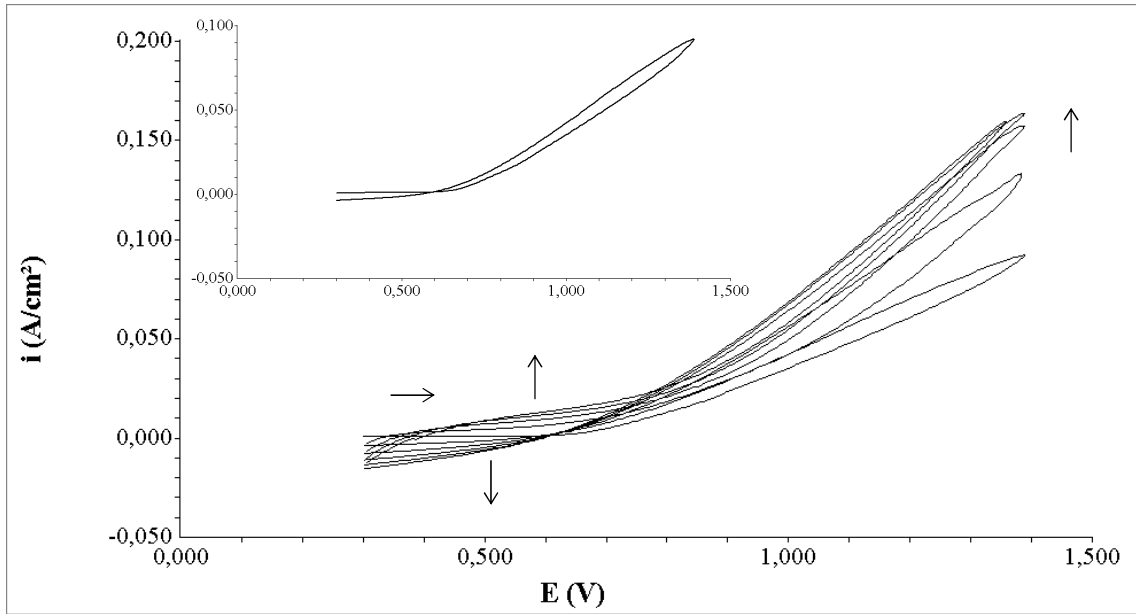
7.4.2.1 Bakır elektrotta poli(pirol) (PPy) sentezi

NMPy, NPhPy ve NMeOPhPy monomerlerinden NMPy dışında diğer ikisi suda çözünmeyip, asetonitrilde çözünmektedir. Bu nedenle NMPy, NPhPy ve NMeOPhPy monomerlerin elektropolimerizasyonları, sulu okzalik asit ortamı yerine asetonitril ortamında denenmiş; ancak asetonitril ortamında bakırın aşırı çözünmesi nedeniyle bu monomerlerin susuz ortamda bakır elektrotta doğrudan elektropolimerizasyonları gerçekleştirilememiştir. Asetonitril ortamında aşırı çözünmeyi önlemek üzere, bakır elektrot öncelikle 0,3 M okzalik asit ortamında ince bir tabaka halinde poli(pirol) (PPy) film ile kaplanmıştır.

Daha önce Bölüm 7.1.2.1’de belirtildiği şekilde pasifleştirilen bakır elektrot yüzeyinde, poli(pirol) biriktirilmesine ait voltamogram Şekil 7.142’de verilmiş olup, 0,1 M pirol içeren 0,3 M okzalik asit ortamında, +0,3 V ile +1,4 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 5 döngüde pirolün elektropolimerizasyonunu göstermektedir.

Şekil 7.142’de verilen voltamogramın ilk döngüsünde akımın +0,635 V’da artmaya başladığı görülmektedir; bu potansiyel, pirolün yükseltgenmeye başladığı potansiyel değeridir. İlerleyen döngülerde akımın arttığı ve yükseltgenmenin başladığı potansiyelin giderek daha pozitif gerilim değerlerine kaydığı görülmektedir. Bu durum bakır yüzeyinin değiştiğini, yani elektrot yüzeyinde polimer filmin oluştuğunu belirtmektedir. Polimerleşme süresince monomerin yükseltgenmesine ait pik akımının giderek artması, yeni oluşan poli(pirol) yüzeyinde monomer yükseltgenmesinin pasif

bakır yüzeyinden daha iyi olmasıyla ilişkilendirilmektedir (Tüken, et al., 2004c; 2006). İlk döngüde monomerin yükseltgenmesi ile polimer oluşumu başladığından, voltamogramda geri dönüşte +0,430 V civarında yayvan biçimde polimerin indirgenmesi ortaya çıkmaktadır. Polimerin yükseltgenmesi ise ikinci döngüden itibaren yine yayvan biçimde +0,570 V civarında görülmektedir. Ayrıca ilk döngüden itibaren monomerin yükseltgenmesinden hemen sonra, elektrot yüzeyinin kenarlardan başlayarak siyah renkli polimer ile kaplanmaya başladığı ve beş döngü sonunda da bakır yüzeyinin tamamen ve homojen olarak siyah renkli poli(pirol) film ile kaplandığı gözlenmiştir.



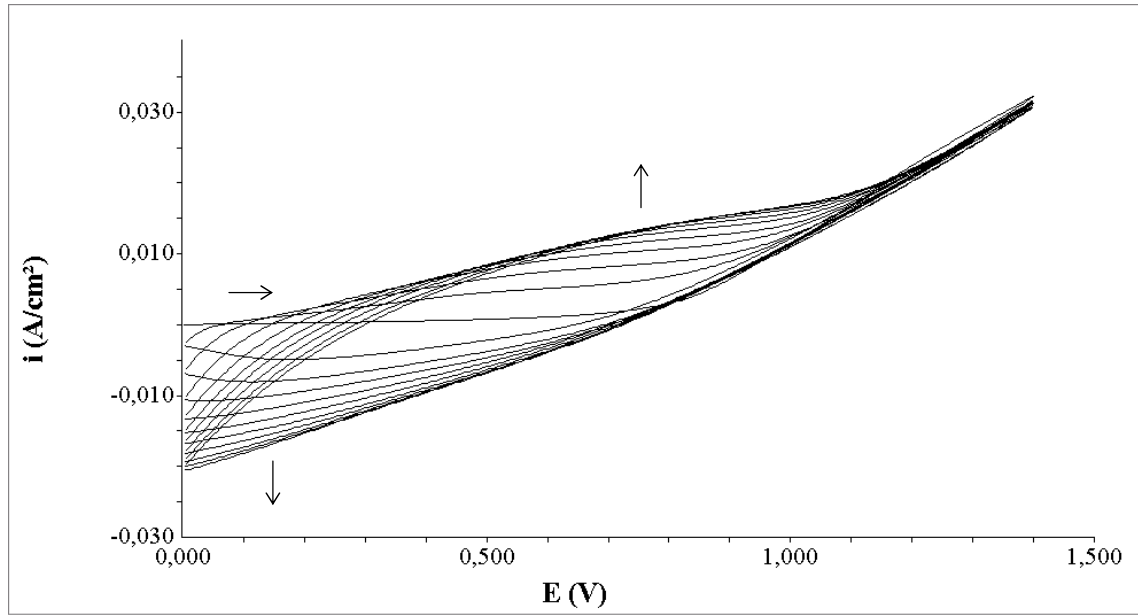
Şekil 7.142 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Py ortamında kaydedilen 5 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

Poli(pirol) sentezi elektrokimyasal olarak düşük potansiyelde ve tek adımda gerçekleştirilebildiğinden, zaman alan ve yüksek maliyetli yöntemler elimine edilerek metal yüzeyi kaplanabilmektedir. Bunun yanı sıra poli(pirol)ün geniş pH aralığında yüksek iletkenliğini koruduğu, termal kararlılığının yüksek olduğu (havada $150^\circ C$ 'ye kadar kararlıdır) ve mekanik özelliklerinin iyi olduğu bilinmektedir. Elektronik iletkenliğinin iyi olması, PPy üzerinde korozyondan koruma etkisini arttıracak ikinci bir

kaplamanın elektrokimyasal sentezine olanak sağlamaktadır (Chandresekhar, 1999). Literatürde, yumuşak çelik üzerinde sentezlenen PPy kaplamanın, otomotiv endüstrisinde primer kaplama olarak boya altında kullanılabileceği belirtilmektedir (Ferreira, et al., 1999).

Bakır elektrot poli(pirol) ile kaplandıktan sonra Cu/PPy elektrot reaksiyon ortamından uzaklaştırılmış, saf su ile yıkanıp havada kurutularak ikinci kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

7.4.2.2 Bakır elektrotta poli(pirol)/poli(*N*-metil pirol) çift kaplamalarının sentezi



Şekil 7.143 Cu/PPy elektrotta 0,015 M NMPy + 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

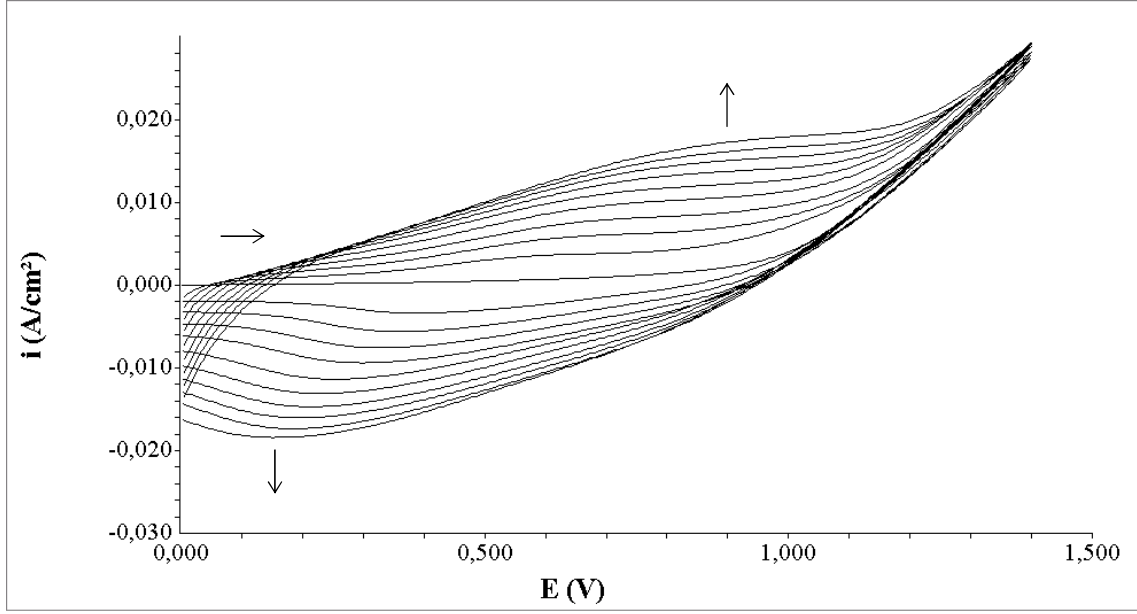
Şekil 7.143, Cu/PPy elektrodun 0,015 M *N*-metil pirol ve 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen on döngülü dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. 0 V ile +1,4 V potansiyel aralığında kaydedilen voltamogramlarda

+0,790 V'da gözlenen akım artışı, *N*-metil pirol monomerin yükseltgenmesine aittir. Döngü sayısının artmasıyla, monomerin yükseltgenmesine ait akımın arttığı görülmektedir. Benzer durum bakır elektrotta poli(pirol) sentezinde de görülmekte ve monomerin yükseltgenmesinin, yeni oluşan polimer yüzeyinde daha iyi olmasıyla ilişkilendirilmektedir. Monomerin yükseltgenmesinin daha anodik potansiyele kayması, *N*-metil pirolün elektropolimerizasyonu ile Cu/PPy elektrot yüzeyinde poli(*N*-metil pirol) filminin oluştuğunu göstermektedir. İlk döngüde monomerin yükseltgenmesi ile polimer oluşumu başlamış olup, voltamogramda geri dönüşte +0,175 V civarında oldukça yayvan biçimde polimerin indirgenmesi ortaya çıkmaktadır. Polimerin yükseltgenmesi ise ikinci döngüden itibaren yine yayvan bir biçimde +0,575 V civarında görülmektedir. On döngü sonunda, elektrot yüzeyinde siyah renkli poli(pirol)/poli(*N*-metil pirol) filmi elde edilmiştir. Cu/PPy/PNMPy elektrot reaksiyon ortamından çıkarılarak, monomer ve oligomerlerin yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla asetonitril ile yıkanmış ve havada kurutulmuştur.

7.4.2.3 Bakır elektrotta poli(pirol)/poli(*N*-fenil pirol) çift kaplamalarının sentezi

Şekil 7.144, Cu/PPy elektrodun 0,015 M *N*-fenil pirol ve 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltilisinde kaydedilen on döngülü dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. 0 V ile +1,4 V potansiyel aralığında kaydedilen voltamogramlarda +0,930 V'da gözlenen akım artışı, *N*-fenil pirol monomerin yükseltgenmesine aittir. Döngü sayısının artmasıyla, monomerin yükseltgenmesine ait akımın arttığı görülmektedir. Yükseltgenmenin daha anodik potansiyele kayması, *N*-fenil pirolün elektropolimerizasyonu ile Cu/PPy elektrot yüzeyinde poli(*N*-fenil pirol) filmin oluştuğunu göstermektedir. İlk döngüde monomerin yükseltgenmesi ile polimer oluşumu başlamış olup voltamogramda geri dönüşte +0,385 V civarında oldukça yayvan biçimde polimerin indirgenmesi ortaya çıkmaktadır. Polimerin yükseltgenmesi ise ikinci döngüden itibaren yine yayvan bir biçimde +0,600 V civarında görülmektedir. On döngü sonunda, elektrot yüzeyinde siyah renkli poli(pirol)/poli(*N*-fenil pirol) filmi elde edilmiştir. Cu/PPy/PNPhPy elektrot reaksiyon ortamından çıkarılarak, monomer

ve oligomerlerin yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla asetonitril ile yıkanmış ve havada kurutulmuştur.

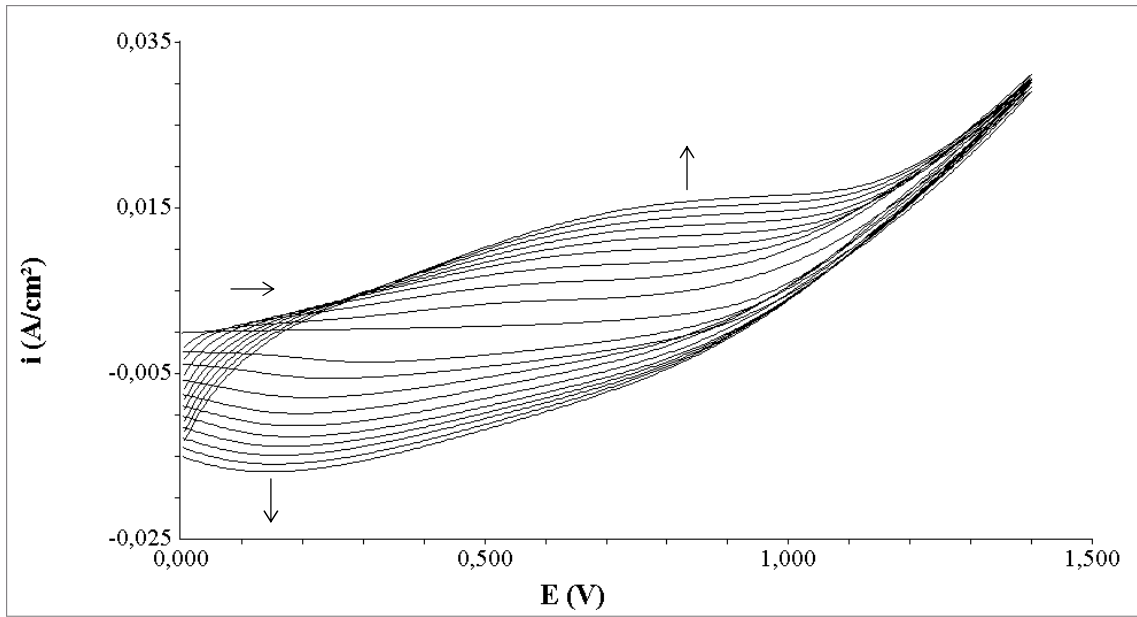


Şekil 7.144 Cu/PPy elektrotta 0,015 M NPhPy + 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

7.4.2.4 Bakır elektrotta poli(pirol)/poli(*N*-metoksifenil pirol) çift kaplamalarının sentezi

Şekil 7.145, Cu/PPy elektrodun 0,015 M *N*-metoksifenil pirol ve 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde kaydedilen on döngülü dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. 0 V ile +1,4 V potansiyel aralığında kaydedilen voltamogramlarda +0,900 V'da gözlenen akım artışı, *N*-metoksifenil pirol monomerin yükseltgenmesine aittir. Döngü sayısının artmasıyla, monomerin yükseltgenmesine ait akımın arttığı görülmektedir. Bu akım artışının daha anodik potansiyele kayması, *N*-metoksifenil pirolün elektropolimerizasyonu ile Cu/PPy elektrot yüzeyinde poli(*N*-metoksifenil pirol) filmin oluştuğunu göstermektedir. İlk döngüde monomerin yükseltgenmesi ile polimer oluşumu başladığından, polimerin indirgenmesi voltamogramda geri dönüşte +0,300 V

civarında oldukça yayvan bir pik şeklinde ortaya çıkmaktadır. Polimerin yükseltgenmesi ise ikinci döngüden itibaren yine yayvan biçimde +0,560 V civarında görülmektedir. On döngü sonunda, elektrot yüzeyinde siyah renkli poli(piról)/poli(*N*-metoksifenil piról) filmi elde edilmiştir. Cu/PPy/PNMeOPhPy elektrot reaksiyon ortamından çıkarılarak, monomer ve oligomerlerin yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla asetonitril ile yıkanmış ve havada kurutulmuştur.



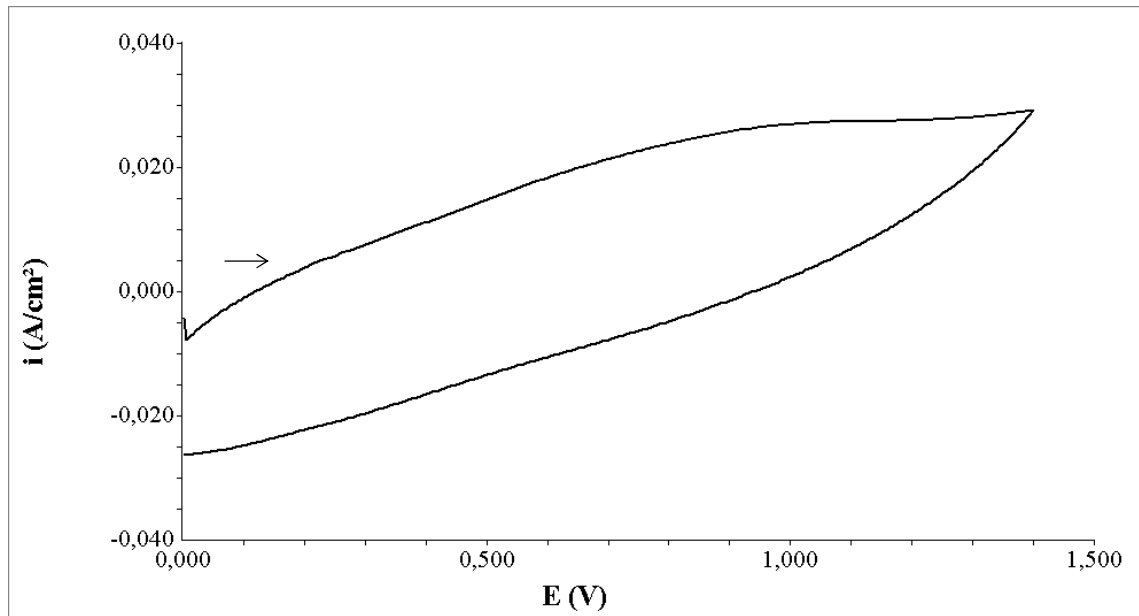
Şekil 7.145 Cu/PPy elektrotta 0,015 M NMeOPhPy + 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

Cu/PPy elektrot üzerinde NMPy, NPhPy ve NMeOPhPy'nin elektropolimerizasyonlarına ait Şekil 7.143–7.145'de verilen voltamogramlarda, polimerin yükseltgenme ve indirgenmesinin gözlenmesi, biriktirilen filmlerin elektroaktif özellikte olduğunu belirtmektedir.

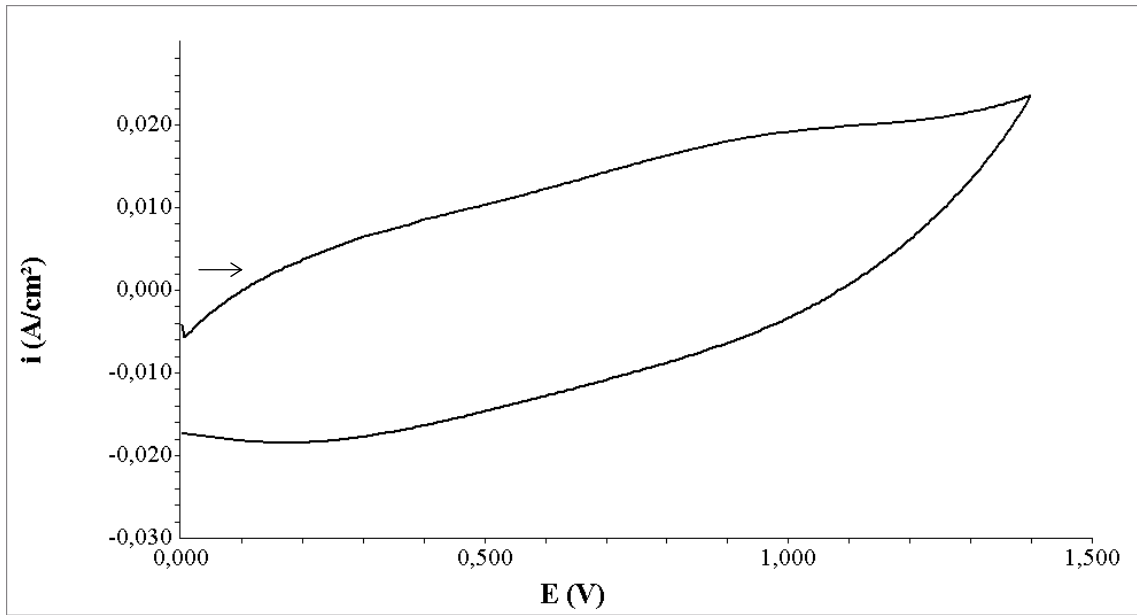
7.4.3 PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy filmlerinin dönüşümlü voltametri yöntemi ile karakterizasyonu

Poli(piról)/Poli(*N*-metil piról), poli(piról)/Poli(*N*-fenil piról) ve Poli(piról)/Poli(*N*-metoksifenil piról) filmlerinin 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamındaki elektrokimyasal davranışları sırasıyla Şekil 7.146, Şekil 7.147 ve Şekil 7.148'de verilmektedir.

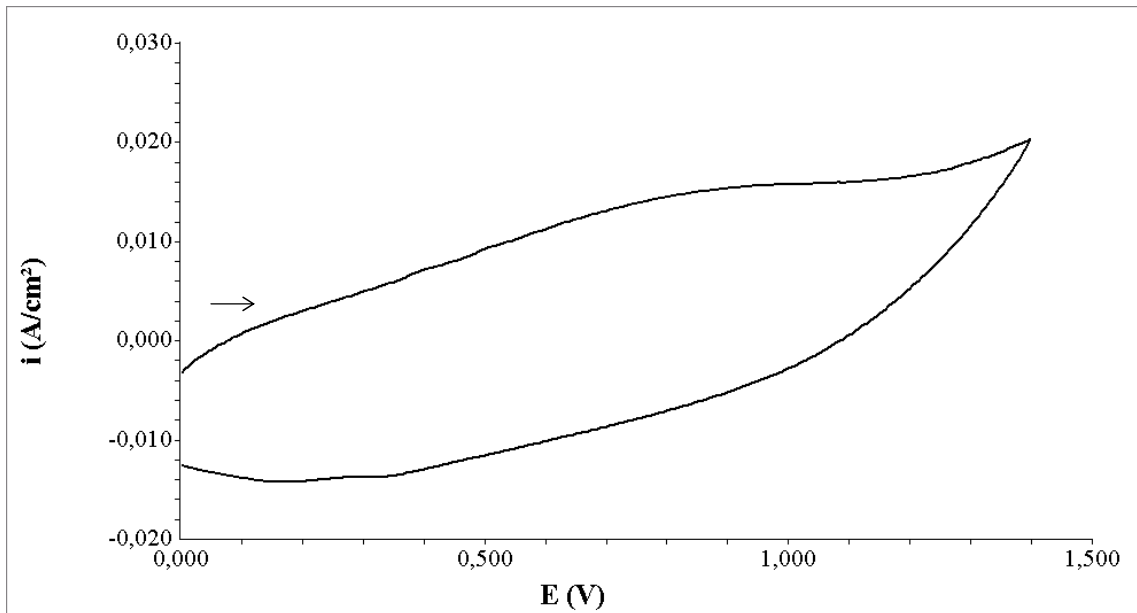
Şekil 7.146 – 7.148'de verilen voltamogramlarda anodik ve katodik taramada polimerin yükseltgenme ve indirgenmesine ait çok yayvan piklerinin görülmesi (akımın geçmesi), bakır yüzeyinde biriktirilen PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy filmlerinin elektroaktif özellikte olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 7.146 Cu elektrotta sentezlenen PPy/PNMPy filminin 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamındaki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

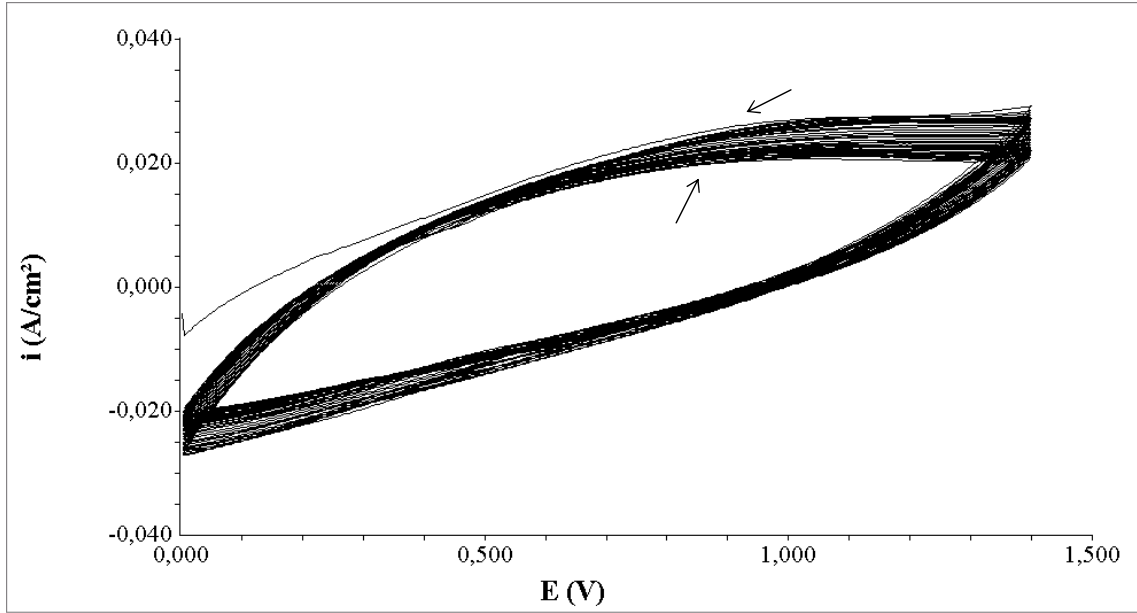


Şekil 7.147 Cu elektrotta sentezlenen PPy/PNPhPy filminin 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamındaki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

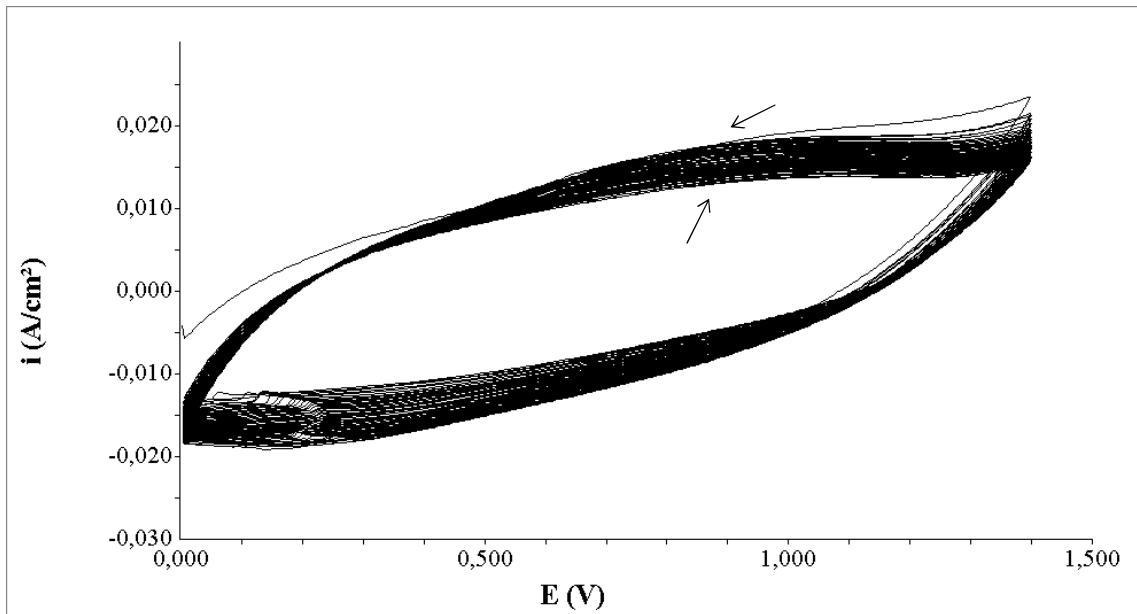


Şekil 7.148 Cu elektrotta sentezlenen PPy/PNMeOPhPy filminin 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamındaki elektrokimyasal davranışı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

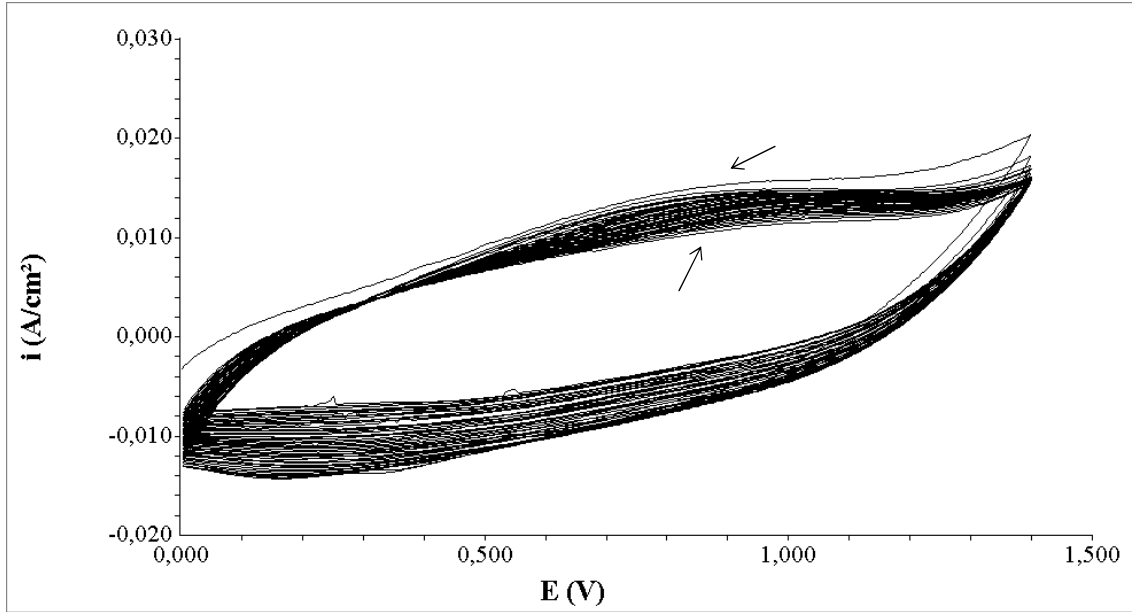
7.4.4 PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy filmlerinin kararlılık testleri



Şekil 7.149 PPy/PNMPy filminin 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)



Şekil 7.150 PPy/PNPhPy filminin 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; v=50 mV/s)



Şekil 7.151 PPy/PNMeOPhPy filminin 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril ortamında kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Potansiyel aralığı: 0 +1,4 V; $v=50$ mV/s)

Şekil 7.149'da PPy/PNMPy filminin kararlılık testine ait 50 döngülü voltamogram görülmektedir. Filmin yükseltgenmesine ait pikin ilk ve son döngüleri arasındaki akım farkının, 6,43 mA olduğu bulunmuştur.

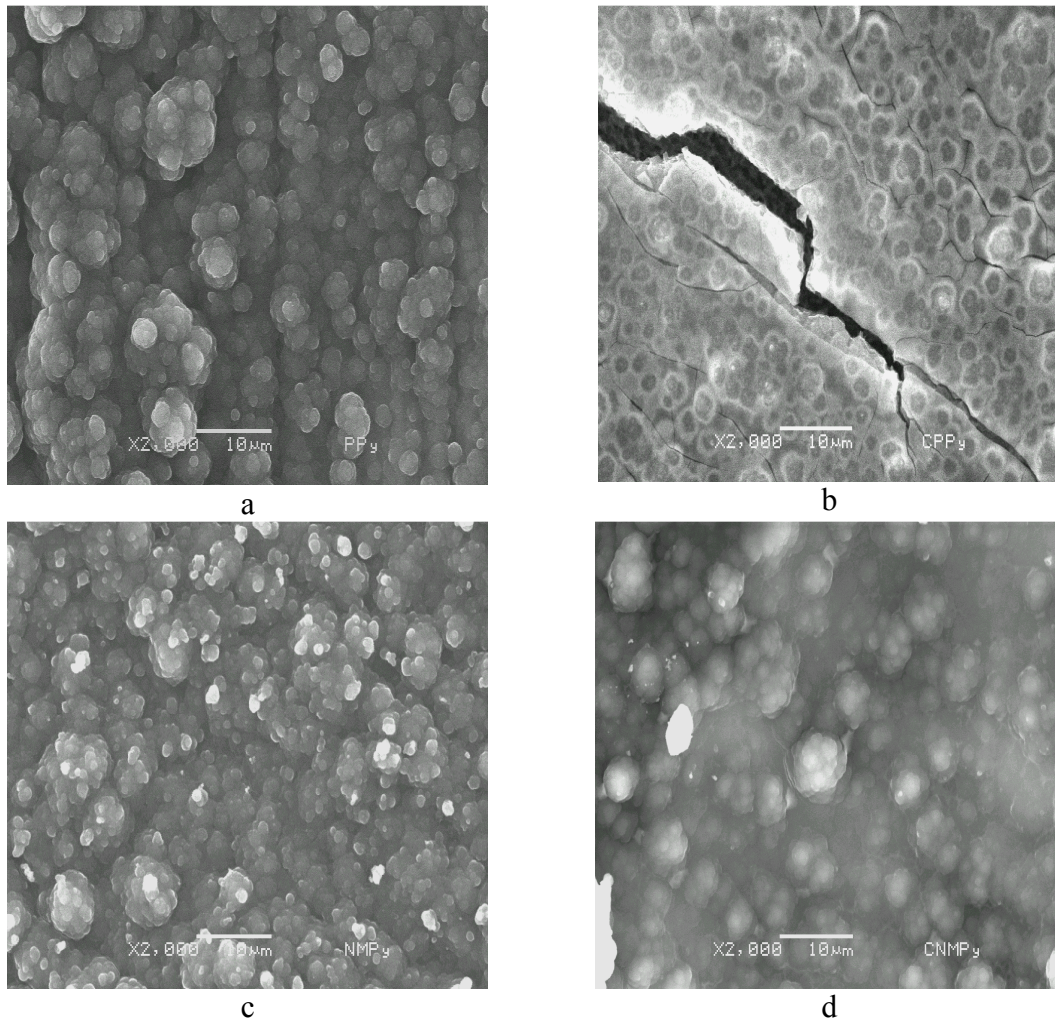
Şekil 7.150'de PPy/PNPhPy filminin kararlılık testine ait 50 döngülü voltamogram görülmektedir. Filmin yükseltgenmesine ait pikin ilk ve son döngüleri arasındaki akım farkının, 5,82 mA olduğu bulunmuştur.

Şekil 7.151'de PPy/PNMeOPhPy filminin kararlılık testine ait 50 döngülü voltamogram görülmektedir. Filmin yükseltgenmesine ait pikin ilk ve son döngüleri arasındaki akım farkı 4,33 mA bulunmuştur.

PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy filmlerinin kararlılıkları karşılaştırıldığında, poli(pirrol)/poli(*N*-metoksifenil pirrol) filminde elli döngü sonunda ilk ve son döngüler arasındaki akım farkı en az olduğundan, PPy/PNMeOPhPy filminin

en kararlı olduğu görülmektedir. Bunu sırasıyla, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMPy filmleri izlemektedir. Çift kaplamalar kendi aralarında karşılaştırıldığında kararlılık sıralaması, PPy/PNMeOPhPy > PPy/PNPhPy > PPy/PNMPy şeklindedir.

7.4.5 PPy, PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy filmlerinin morfolojik karakterizasyonu



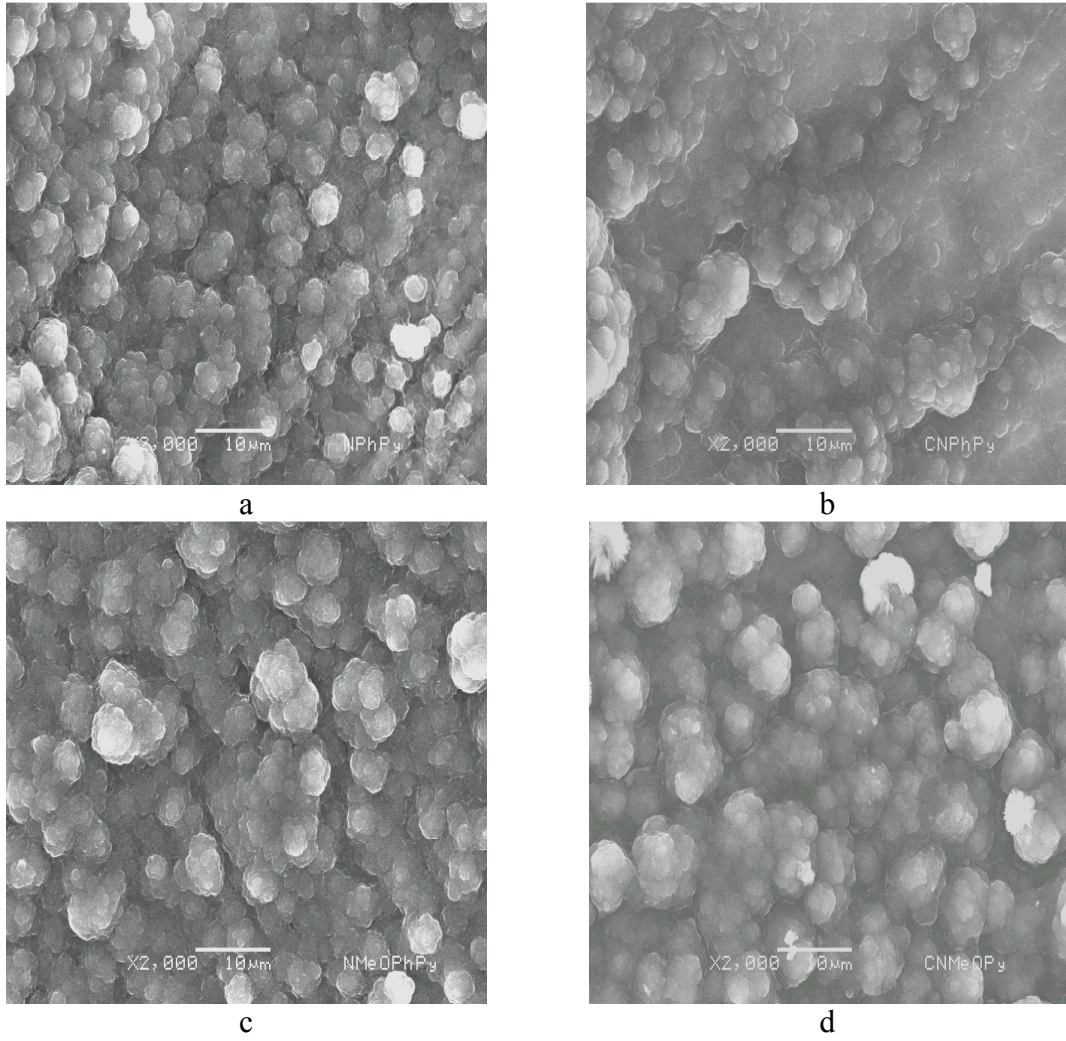
Şekil 7.152 a) Cu/PPy b) 24 saat korozyondan sonra Cu/PPy c) Cu/PPy/PNMPy d) 24 saat korozyondan sonra Cu/PPy/PNMPy elektrotların SEM mikrografları

Şekil 7.152 a ve c’de sırasıyla PPy ve PPy/PNMPy filmleri ile kaplı bakırın, b ve d’de ise PPy ve PPy/PNMPy filmleri ile kaplı bakırın 24 saat korozyonundan sonraki SEM mikrografları verilmektedir. PPy kaplı bakır yüzeyinin, homojen ve düzenli istiflenmiş, karnabaharimsı, küresel taneciklerden oluştuğu görülmektedir. PPy film ile kaplı bakır elektrodun 24 saat 0,1 M H₂SO₄ ortamında bekletilmesinden sonra, taneciklerin deformasyonu ile birlikte film tabakasında çatlaklar ve hatta kırılmaların oluştuğu gözlenmektedir.

PPy/PNMPy kaplı bakır yüzeyinde, PPy yüzeyine benzer yapıda taneciklerin var olduğu, ancak bu taneciklerin PPy yüzeyindeki oranla çok daha küçük boyutta ve daha sık istiflenmiş oldukları fark edilmektedir. PPy/PNMPy filminin korozif ortamda 24 saat bekletilmesinden sonra, filmin sıkı yapısının bozulduğu ve kaplamanın su aldığı görülmektedir.

Şekil 7.153 a ve c’de sırasıyla PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy filmleri ile kaplı bakırın, b ve d’de ise bu filmlerin 24 saat korozyonundan sonraki SEM mikrografları verilmektedir. PPy/PNPhPy kaplı bakır yüzeyinde, karnabaharimsı yapının PPy yüzeyindeki kadar belirgin olmadığı, bu yapıların yerini yine düzgün istiflenmiş, homojen ve küresel taneciklerin aldığı görülmektedir. PPy/PNPhPy film ile kaplı bakır elektrodun 24 saat 0,1 M H₂SO₄ ortamında bekletilmesinden sonra, tanecik sınırlarının kaybolması ile birlikte film yapısında gevşeme ve deformasyon gözlenmekte, ancak film tabakasında çatlama ya da kırılmalara rastlanmamaktadır.

PPy/PNMeOPhPy kaplı bakır yüzeyinde, poli(pirol)deki karnabaharimsı yapının belirgin olduğu, PPy/PNPhPy filmine oranla daha iri tanecikli, homojen boyutta ve küresel taneciklerin varlığı görülmektedir. PPy/PNMeOPhPy film ile kaplı bakır elektrodun 24 saat 0,1 M H₂SO₄ ortamında bekletilmesinden sonra film yapısında gevşeme ile birlikte tanecik sınırlarının hala fark edilebilir olması nedeniyle film yapısında bozulmanın daha az olduğu anlaşılmaktadır.

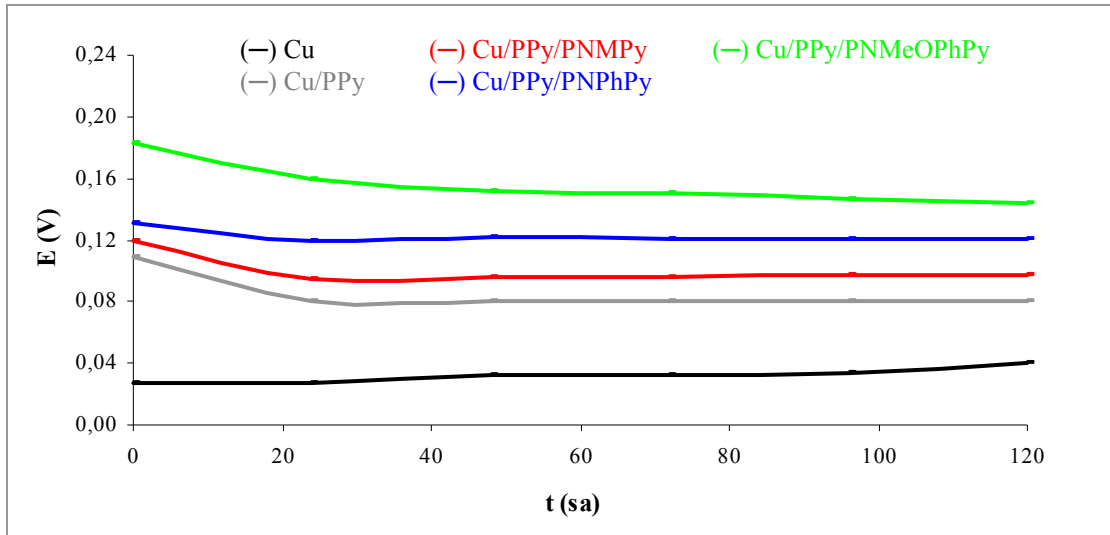


Şekil 7.153 a) Cu/PPy/PNPhPy b) 24 saat korozyondan sonra Cu/PPy/PNPhPy
c) Cu/PPy/PNMeOPhPy d) 24 saat korozyondan sonra
Cu/PPy/PNMeOPhPy elektrotların SEM mikrografları

7.4.6 PPy, PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy filmlerinin korozyon performansları

Metalin korozif ortamla etkileşiminin ölçüsü, korozif ortama daldırıldığında ölçülen potansiyel ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle açık devre potansiyeli (OCP) değerlerinin periyodik olarak ölçülerek zamana karşı grafiğe geçirilmesi, metalin korozyon performansı hakkında önemli bulgular verir. Polimer film ile kaplı metalin potansiyelini, polimerin P^{n+}/P dönüşümü dolayısıyla da polimerin zamanla doplanma

düzeıı belırlenmektedir. Polımer iletken halde kalabıldığı sürece, metal/polımer elektrodun potansiyeli, kaplanmamış metal elektrodun redoks potansiyelinden yüksek iken; polımer indirgendığinde metal/polımer elektrodun potansiyeli de dışmektedir. Bu durum, açık devre potansiyeli değerının zamanla değişiminin, koruma etkinliğinin kalitatif olarak belirlenmesinde niçin iyi bir kriter olarak görüldüğüne açıklık getirmektedir. Potansiyelin uzun süre yüksek değerde olması, polımerin metali daha uzun süre koruduğunun göstergesidir.



Şekil 7.154 Kaplanmamış, PPy, PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy ile kaplanmış bakır elektrotlar için 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki E-t eğrileri

0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde Cu, Cu/PPy, Cu/PPy/PNMPy, Cu/PPy/PNPhPy ve Cu/PPy/PNMeOPy elektrotlar için kaydedilen açık devre potansiyeli değerleri, zamana karşı grafiğe geirilmış ve elde edilen E-t eğrileri Şekil 7.154'de verilmiştir. Cu/PPy, Cu/PPy/PNMPy, Cu/PPy/PNPhPy ve Cu/PPy/PNMeOPhPy elektrotlar için başlangıçta ölçülen açık devre potansiyelleri sırasıyla +0,11, +0,12, +0,13 ve +0,18 V'dur. Ölçülen açık devre potansiyelleri, aynı koşullarda kaplanmamış bakır elektrot için ölçülen değere (+0,03 V) göre oldukça pozitif değerdedirler. Korozif ortamda beş günlük bekleme süresi sonunda Cu/PPy, Cu/PPy/PNMPy, Cu/PPy/PNPhPy ve Cu/PPy/PNMeOPhPy elektrotlar için ölçülen açık

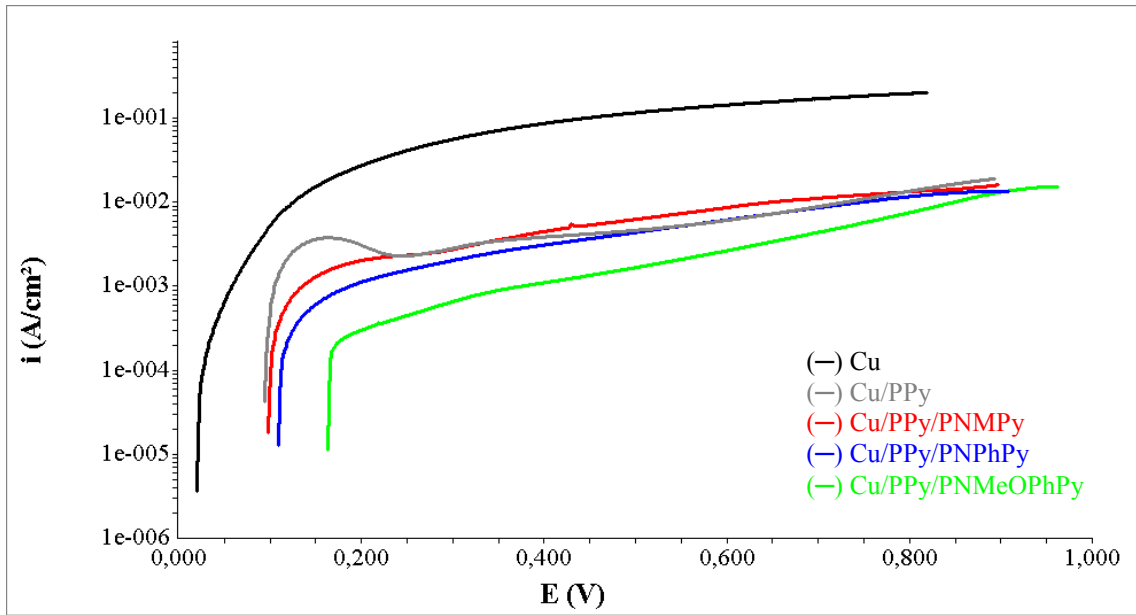
devre potansiyelleri sırasıyla +0,08, +0,10, +0,12 ve +0,14 V'dur. Bu elektrotların açık devre potansiyelleri, bakır elektrodun aynı koşullarda ölçülen açık devre potansiyeline (+0,04 V) göre hala pozitif değerdedir. Bu durum, filmlerin bakır elektrodu anodik olarak koruduğunu göstermektedir. Ayrıca beş gün boyunca filmlerin, kaplanmamış bakıra ve birbirlerine göre potansiyel sıralamaları değişmemiştir.

Elektrotların açık devre potansiyelleri karşılaştırıldığında, hem PPy tek kaplama hem de çift kaplamaların, bakırın potansiyelini daha anodik değere kaydıracağı görülmektedir. PPy/PNMeOPhPy kaplı elektrodun potansiyelinin, beş günlük daldırma süresi boyunca diğerlerine göre daha pozitif olması, PPy/PNMeOPhPy filminin sülfürik asit ortamında bakırı en iyi koruduğunu göstermektedir. Açık devre potansiyelinin zamanla değişimi eğrilerine göre, tek ve çift kaplamaların koruma etkinliklerinin sıralaması PPy/PNMeOPhPy > PPy/PNPhPy > PPy/PNMPy > PPy şeklindedir. Ayrıca çift kaplamaların koruma etkisinin, tek poli(pirrol) kaplamadan daha fazla ve birbirlerinden farklı bulunması, poli(pirrol) üzerinde ikinci kaplamaların sentezinin gerçekleştiğinin de göstergesidir.

Polimer kaplı elektrotların açık devre potansiyellerinin bakıra göre çok daha yüksek olması, polimerin yükseltgenmiş halde bulunduğunu ve iyi koruma sağlayacağını belirtir (Mollahosseini and Noroozian, 2009). Filmler yükseltgenmiş halde olduğundan, korozyon hızının belirlenmesinde anodik polarizasyon uygulandığında polimer filmin yükseltgenmesine ait çok düşük akım geçmektedir; dolayısıyla ölçülen akım, metalin korozyonundan kaynaklanan akıma daha yakın bulunmaktadır (Zhu, et al., 2009).

Şekil 7.155'de kaplanmamış, PPy, PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların 48 saat daldırma süresi sonunda kaydedilen anodik polarizasyon eğrileri verilmektedir. Cu, Cu/PPy, Cu/PPy/PNMPy, Cu/PPy/PNPhPy ve Cu/PPy/PNMeOPhPy elektrotlar için korozyon potansiyelleri sırasıyla 0,020, 0,094, 0,098, 0,110, 0,163 V'dur. Elektrotların korozyon potansiyelleri karşılaştırıldığında, hem PPy tek kaplama hem de çift kaplamaların

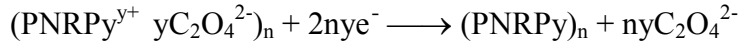
bakırın korozyon potansiyelini daha anodik değere kaydırmış olmaları; aynı zamanda kaplanmamış bakıra göre anodik akımı belirgin şekilde azaltmış olmaları, filmlerin anodik olarak bakırı korozyondan koruduğunu, yani metali pasifleştirerek metalin çözünme reaksiyonunu baskıladığını göstermektedir.



Şekil 7.155 Kaplanmamış, PPy, PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy ile kaplanmış bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında 48 saat daldırma süresi sonunda kaydedilen anodik polarizasyon eğrileri

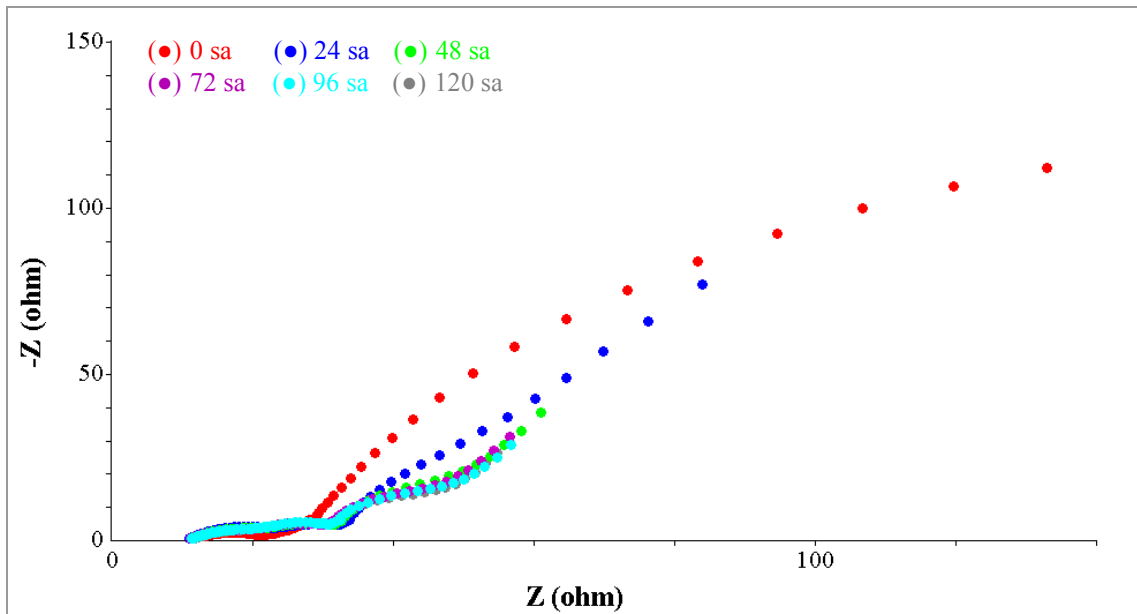
Anodik polarizasyon eğrilerine göre, tek ve çift kaplamaların kaplanmamış bakıra göre korozyon akımını düşürerek koruma etkinliklerinin sıralaması, PPy/PNMeOPhPy > PPy/PNPhPy > PPy/PNMPy > PPy şeklinde olup, açık devre potansiyeli verilerinden elde edilen sıralama ile kararlılık testlerinden bulunan elektroaktif kararlılık sıralaması aynıdır.

Poli(*N*-alkil pirol) polimer ile kaplı bakır elektrot korozif çözeltiye daldırıldığında, kaplama ile çözelti arasındaki aşağıdaki redoks reaksiyonuna göre polimer yapısında bulunan doplayıcı okzalat anyonlarının salınımı gerçekleşir.



Bakırın oksijenli ortamda sülfürik asit içerisindeki korozyonu sonucunda, daha önce Bölüm 7.1.6'da verilen reaksiyonlara göre Cu^{+2} iyonları oluşmaktadır. Salınan $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ anyonları ile Cu^{+2} kationlarının çözünmeyen bakır okzalat oluşturması da metali pasifleştirebilmektedir.

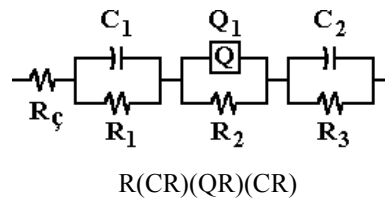
Şekil 7.156'da PPy filminin, 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı daldırma sürelerinde alınan elektrokimyasal empedans ölçümlerine ait Nyquist diyagramları görülmektedir. Elde edilen Nyquist diyagramlarından PPy filminin direncinin ilk 24 saatte azaldığı, 48–120 saatlik süreçte azalmanın çok yavaşlayarak neredeyse sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 7.156 PPy filminin 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları

PPy film ile kaplı bakır elektrodun 0,1 M H_2SO_4 ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre Şekil 7.157'de, bu eşdeğer devre ile Cu/PPy elektrodun Nyquist diyagramlarının analizi ise Çizelge 7.15'de verilmektedir. Eşdeğer devredeki R_c çözelti direncini, R_1 filmin direncini, R_2 oksit ya da pasif filmin direncini, R_3 metalin yük

transfer direncini, C_1 film/çözelti arasındaki kapasitörü, Q_1 pasif film/çözelti arasındaki sabit faz elemanını, C_2 metal/çözelti arasındaki kapasitörü göstermektedir.



Şekil 7.157 Cu/PPy elektrodun sülfürik asit ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre

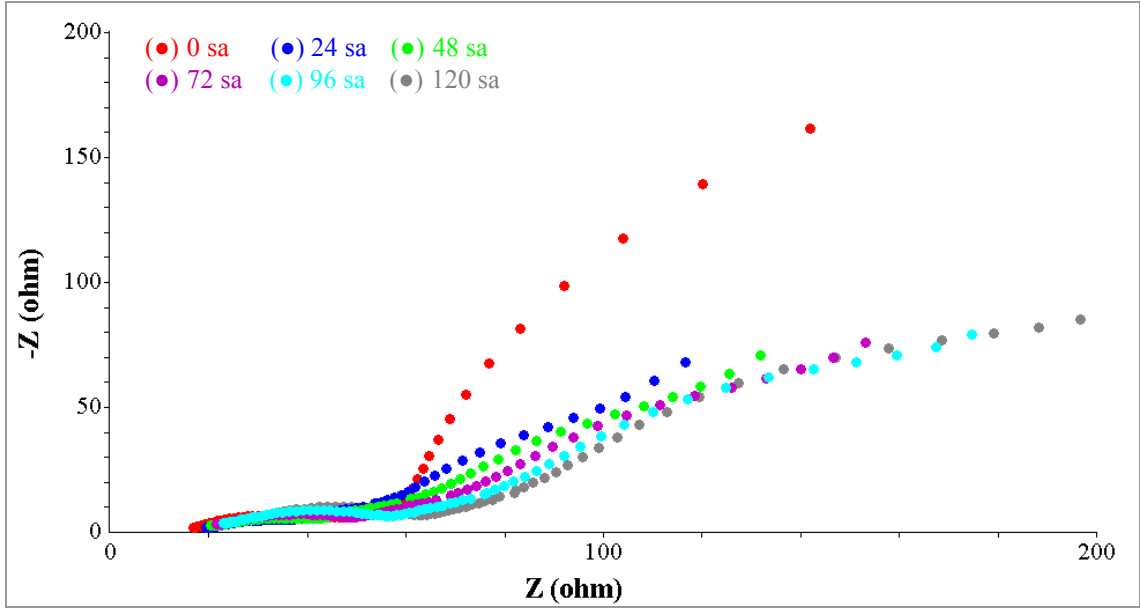
Çizelge 7.15 Cu/PPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi

t (sa)	R _ç (Ω)	C ₁ (F)	R ₁ (Ω)	Q ₁ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₂ (Ω)	C ₂ (F)	R ₃ (Ω)	χ ²
4	12,46	8,30×10 ⁻²	33,62	1,35×10 ⁻²	0,11	53,77	6,91×10 ⁻²	269,6	9,16×10 ⁻⁴
24	9,31	1,81×10 ⁻¹	22,22	3,24×10 ⁻³	0,38	27,62	1,08×10 ⁻¹	234,6	1,02×10 ⁻³
48	9,68	1,21×10 ⁻¹	19,25	4,21×10 ⁻³	0,37	26,88	4,14×10 ⁻¹	245,9	1,17×10 ⁻³
72	9,77	1,38×10 ⁻¹	17,30	5,47×10 ⁻³	0,36	27,08	5,21×10 ⁻¹	314,6	1,17×10 ⁻³
96	10,03	5,64×10 ⁻¹	17,88	5,25×10 ⁻³	0,37	27,01	1,25×10 ⁻¹	372,4	1,15×10 ⁻³
120	10,18	1,33×10 ⁻¹	16,71	5,96×10 ⁻³	0,35	27,26	6,20×10 ⁻¹	582,1	1,15×10 ⁻³

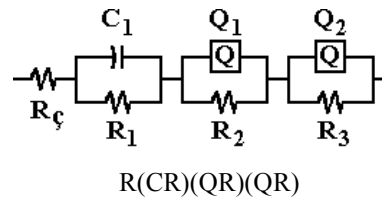
Şekil 7.158'de PPy/PNMPy filminin, 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde alınan elektrokimyasal empedans ölçümlerine ait Nyquist diyagramları görülmektedir. Elde edilen Nyquist diyagramlarından, PPy/PNMPy filminin direncinin zamanla azaldığı görülmektedir.

PPy/PNMPy film ile kaplı bakır elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre Şekil 7.159'da, bu eşdeğer devre ile Cu/PPy/PNMPy elektrodun Nyquist diyagramlarının analizi ise Çizelge 7.16'da verilmektedir. Eşdeğer devredeki R_ç çözelti direncini, R₁ filmin direncini, R₂ oksit ya

da pasif filmin direncini, R_3 metalin yük transfer direncini, C_1 film/çözelti arasındaki kapasitörü, Q_1 pasif film/çözelti arasındaki sabit faz elemanını, Q_2 metal/çözelti arasındaki sabit faz elemanını göstermektedir.



Şekil 7.158 PPy/PNMPy filminin 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları

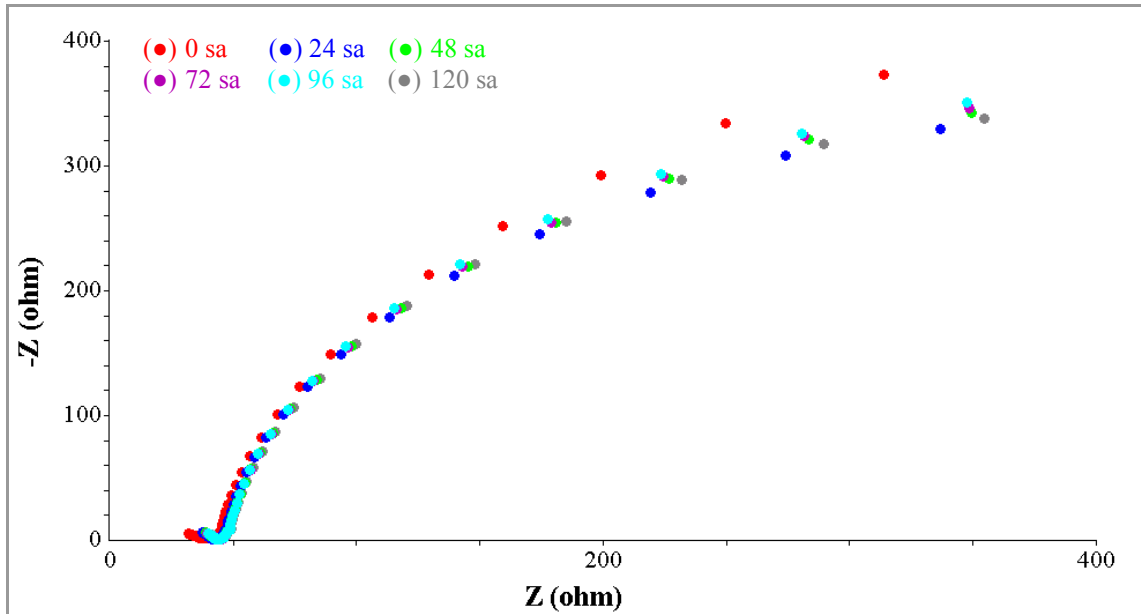


Şekil 7.159 Cu/PPy/PNMPy elektrodun sülfürik asit ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre

Çizelge 7.16 Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi

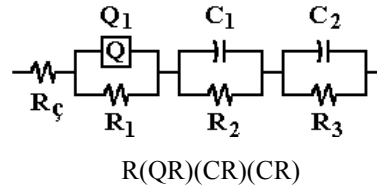
t (sa)	R _ç (Ω)	C ₁ (F)	R ₁ (Ω)	Q ₁ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₂ (Ω)	Q ₂ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₃ (Ω)	χ ²
4	15,35	9,36×10 ⁻³	7,59	4,69×10 ⁻²	0,73	24,79	1,55×10 ⁻³	0,45	867,8	1,10×10 ⁻⁴
24	16,82	1,06×10 ⁻²	4,45	1,97×10 ⁻³	0,38	27,75	3,91×10 ⁻²	0,53	953,8	2,88×10 ⁻⁴
48	16,74	1,07×10 ⁻²	4,46	3,19×10 ⁻²	0,51	32,62	1,30×10 ⁻³	0,38	924,4	3,04×10 ⁻⁴
72	17,68	1,17×10 ⁻²	3,68	6,29×10 ⁻⁴	0,43	37,21	2,62×10 ⁻²	0,50	685,9	3,90×10 ⁻⁴
96	14,23	2,64×10 ⁻⁵	5,25	1,71×10 ⁻³	0,29	51,39	2,44×10 ⁻²	0,56	444,1	3,10×10 ⁻⁴
120	14,39	2,28×10 ⁻⁵	6,81	2,32×10 ⁻²	0,62	58,00	1,54×10 ⁻³	0,30	379,5	2,25×10 ⁻⁴

Şekil 7.160'da, PPy/PNPhPy filminin 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde alınan elektrokimyasal empedans ölçümlerine ait Nyquist diyagramları görülmektedir. Elde edilen Nyquist diyagramlarından PPy/PNPhPy filminin direncinde 5 gün boyunca önemli bir değişiklik görülmemektedir.



Şekil 7.160 PPy/PNPhPy filminin 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları

PPy/PNPhPy film ile kaplı bakır elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre Şekil 7.161'de, bu eşdeğer devre ile Cu/PPy/PNPhPy elektrodun Nyquist diyagramlarının analizi ise Çizelge 7.17'de verilmektedir. Eşdeğer devredeki R_ç çözelti direncini, R₁ filmin direncini, R₂ oksit ya da pasif filmin direncini, R₃ metalin yük transfer direncini, Q₁ film/çözelti arasındaki sabit faz elemanını, C₁ pasif film/çözelti arasındaki kapasitörü, C₂ metal/çözelti arasındaki kapasitörü göstermektedir.



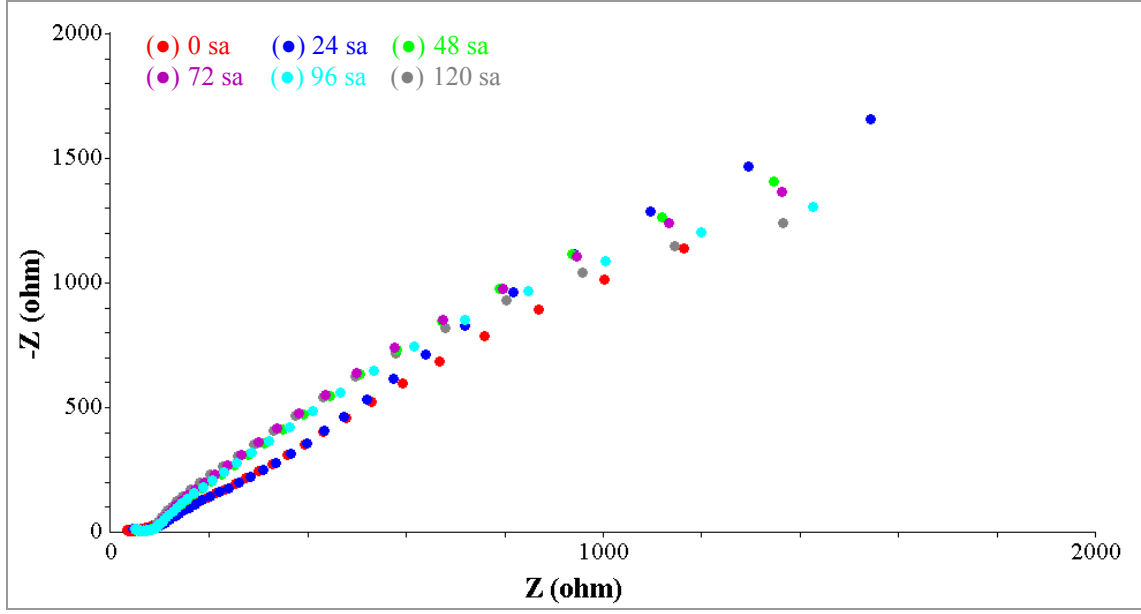
Şekil 7.161 Cu/PPy/PNPhPy elektrodun sülfürik asit ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre

Çizelge 7.17 Cu/PPy/PNPhPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi

t (sa)	R _ç (Ω)	Q ₁ (Ss ⁻ⁿ)	n	R ₁ (Ω)	C ₁ (F)	R ₂ (Ω)	C ₂ (F)	R ₃ (Ω)	χ ²
4	25,69	3,81×10 ⁻⁴	0,22	44,43	3,27×10 ⁻²	40,41	7,47×10 ⁻²	746,1	6,45×10 ⁻⁴
24	29,63	4,01×10 ⁻⁵	0,37	44,88	6,67×10 ⁻²	10,21	2,58×10 ⁻²	640,4	6,51×10 ⁻⁴
48	31,06	3,10×10 ⁻⁵	0,38	45,79	5,95×10 ⁻²	11,98	2,49×10 ⁻²	666,9	7,50×10 ⁻⁴
72	31,87	4,62×10 ⁻⁵	0,34	46,10	2,53×10 ⁻²	12,44	6,67×10 ⁻²	678,5	6,99×10 ⁻⁴
96	31,18	1,26×10 ⁻⁵	0,43	45,16	2,40×10 ⁻²	7,209	3,49×10 ⁻²	656,4	6,67×10 ⁻⁴
120	31,96	4,40×10 ⁻⁴	0,17	48,30	7,86×10 ⁻²	18,04	2,56×10 ⁻²	668,4	7,62×10 ⁻⁴

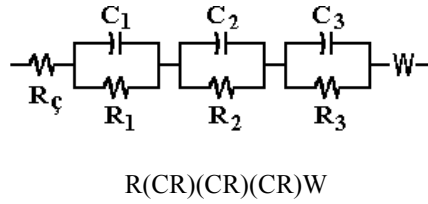
Şekil 7.162'de PPy/PNMeOPhPy filminin, 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde alınan elektrokimyasal empedans ölçümlerine ait Nyquist diyagramları görülmektedir. Elde edilen Nyquist diyagramlarında PPy/PNMeOPhPy

filminin direncinde önemli bir değişiklik olmaması, filmin kararlı olduğunu belirtmektedir.



Şekil 7.162 PPy/PNMeOPhPy filminin 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Nyquist diyagramları

PPy/PNMeOPhPy film ile kaplı bakır elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre Şekil 7.163'de, bu eşdeğer devre ile Cu/PPy/PNMeOPhPy elektrodun Nyquist diyagramlarının analizi ise Çizelge 7.18'de verilmektedir. Eşdeğer devredeki R_ç çözelti direncini, R₁ filmin direncini, R₂ oksit ya da pasif filmin direncini, R₃ metalin yük transfer direncini, C₁ film/çözelti arasındaki kapasitörü, C₂ pasif film/çözelti arasındaki kapasitörü, C₃ metal/çözelti arasındaki kapasitörü, W çözünür türlerin difüzyonunu göstermektedir.



Şekil 7.163 Cu/PPy/PNMeOPhPy elektrodun sülfürik asit ortamındaki korozyonu için önerilen eşdeğer devre

Çizelge 7.18 Cu/PPy/PNMeOPhPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde EIS analizi

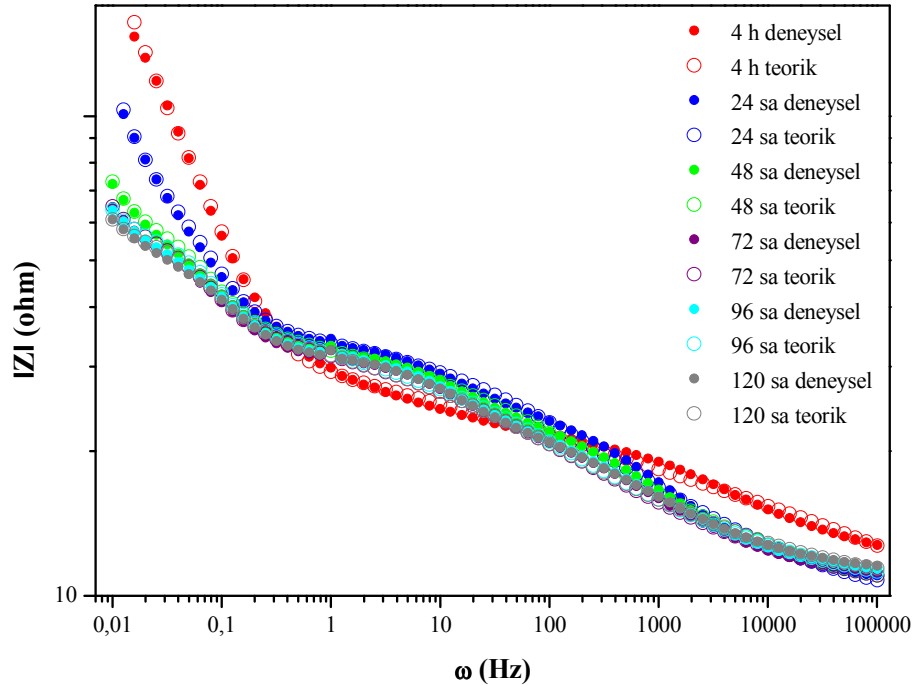
t (sa)	R _ç (Ω)	C ₁ (F)	R ₁ (Ω)	C ₂ (F)	R ₂ (Ω)	C ₃ (F)	R ₃ (Ω)	W (Ss ^{-1/2})	χ ²
4	33,32	2,36×10 ⁻⁵	11,1	1,43×10 ⁻⁷	18,15	4,58×10 ⁻²	602	2,89×10 ⁻³	9,08×10 ⁻⁴
24	35,87	1,95×10 ⁻⁵	11,1	1,00×10 ⁻⁷	21,80	2,71×10 ⁻²	1256	2,44×10 ⁻³	8,32×10 ⁻⁴
48	36,81	1,62×10 ⁻⁵	9,92	9,82×10 ⁻⁸	21,75	1,13×10 ⁻²	1332	4,29×10 ⁻³	1,94×10 ⁻³
72	37,93	1,62×10 ⁻⁵	9,52	9,76×10 ⁻⁸	22,02	9,58×10 ⁻³	1363	4,84×10 ⁻³	2,46×10 ⁻³
96	39,16	1,48×10 ⁻⁵	8,51	9,15×10 ⁻⁸	21,86	9,88×10 ⁻³	1093	4,34×10 ⁻³	1,89×10 ⁻³
120	39,54	1,56×10 ⁻⁵	6,76	8,31×10 ⁻⁸	21,10	7,84×10 ⁻³	1026	5,58×10 ⁻³	2,23×10 ⁻³

PPy tek kaplama ve çift kaplamaların zamana bağlı EIS eğrilerinin eşdeğer devre analizinden elde edilen sonuçlar, Çizelge 7.15 – 7.18’de verilmiş olup, bu çizelgelerde yer alan ve kaplamaya ait olan R₁ dirençleri, filmin iletkenliği ile ilişkili olarak farklılık gösterebilmektedir; ancak metalin yük transfer direnci olan R₃ değerleri karşılaştırıldığında Çizelge 7.18’deki PPy/PNMeOPhPy filminin yük transfer direncinin en fazla olduğu görülmektedir. Elektrokimyasal empedans verilerine göre tek ve çift kaplamaların koruma etkinliklerinin sıralamasının, PPy/PNMeOPhPy > PPy/PNPhPy > PPy/PNMPy > PPy şeklinde olduğu bulunmuştur.

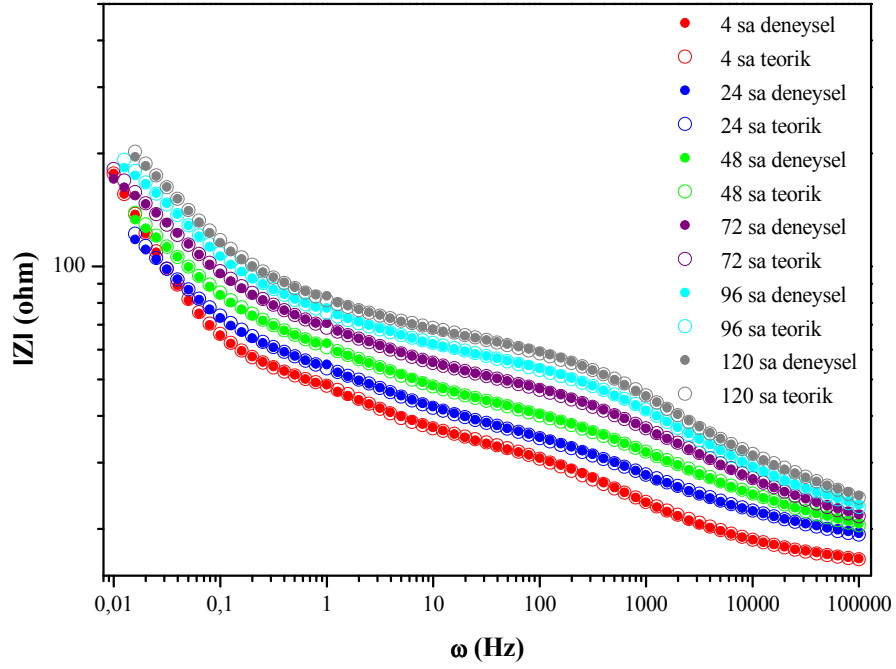
Anodik polarizasyon eğrilerinden, EIS verilerinden ve E-t eğrilerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, filmlerin korozyon performanslarının her üç yöntemde aynı sıralamayı izlediği ve bu sıralamanın filmlerin kararlılık testlerinden

bulunan sıralama ile aynı olduğu görülmektedir. Filmlerin bakırı korozyondan koruma mekanizmalarının ağırlıklı olarak anodik korumadan kaynaklandığı ve filmlerin elektroaktif kararlılıkları ile yakından ilişkili olduğu anlaşılmaktadır. Çift kaplamaların korozyon performanslarının tek poli(piról) kaplamadan daha iyi bulunması, poli(piról) üzerindeki ikinci kaplamanın, poli(piról)ün su almasını azaltmasının sonucu olup çift kaplamaların korozyondan sonraki SEM görüntülerinde, poli(piról)de görülen çatlama ve kırılmaların görülmemesi de bu durumu desteklemektedir.

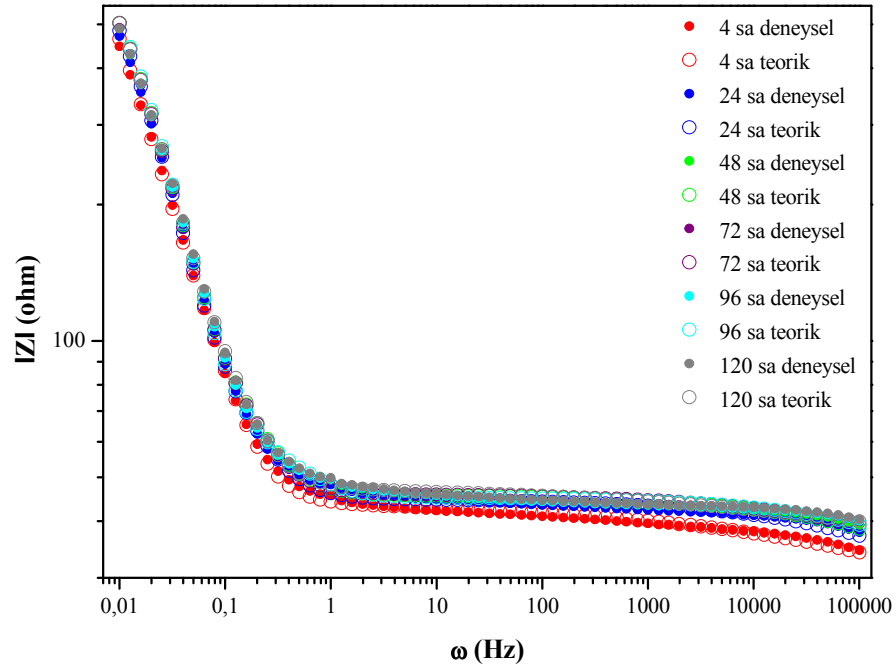
Şekil 7.164 – 7.167’de PPy, PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy ve PPy/PNMeOPhPy filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların sülfürik asit ortamındaki korozyonuna ait Bode diyagramlarının, önerilen eşdeğer devrelere ait teorik Bode diyagramları ile uyum içerisinde oldukları gösterilmektedir.



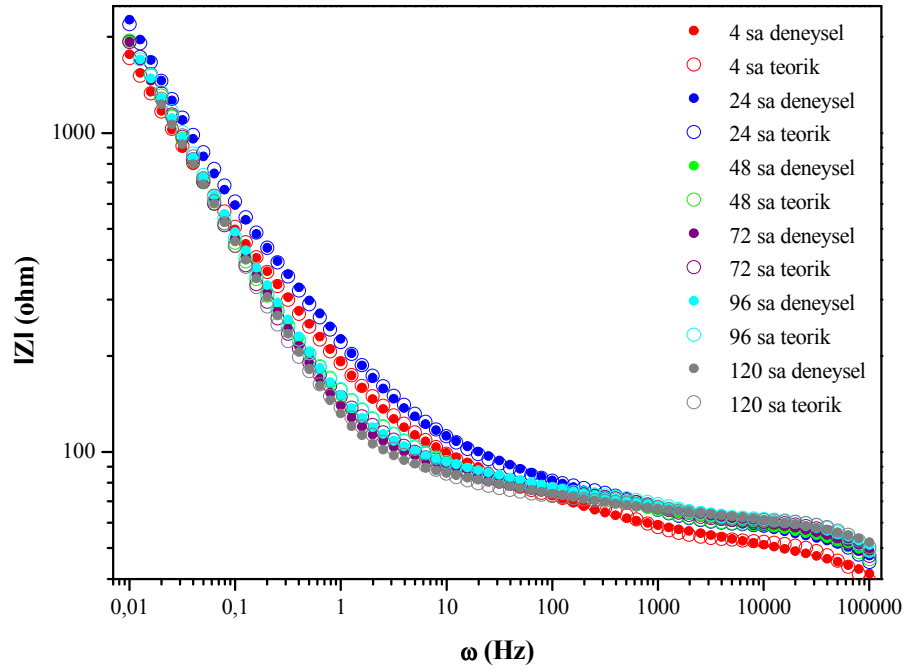
Şekil 7.164 Cu/PPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi



Şekil 7.165 Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi



Şekil 7.166 Cu/PPy/PNPhPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi



Şekil 7.167 Cu/PPy/PNMeOPhPy elektrodun 0,1 M H_2SO_4 ortamında kaydedilen Bode diyagramlarının önerilen eşdeğer devreye uyumunun gösterimi

8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bakır yüzeyinin elektron aktarımını engellemeyecek şekilde kısmen pasifleştirilmesiyle, asidik sulu ortamda poli(pirol) (PPy) dışında iletken polimer biriktirilebildiği bu çalışmada gösterilmiştir. Okzalik asit ortamında dönüşümlü voltametriyle -0,5 ile +1,4 V potansiyel aralığında 3 döngü ile gerçekleştirilen ön işlemden, uygun potansiyel tarama hızının belirlenmesinin kritik nokta olduğu anlaşılmıştır. Polimerleşmeye imkan veren tarama hızının 20 mV/s olduğu ve literatürde pasifleştirme için belirtilen tarama hızı ile elde edilen pasif bakır yüzeyinin morfolojilerinin birbirlerinden farklı olduğu görülmüştür.

N-süstitüe anilin türevlerinden *N*-etil anilin (NEA) ve *N*-metil anilinin (NMA) 0,3 M okzalik asit ortamında, dönüşümlü voltametri yöntemiyle bakır yüzeyinde ilk kez elektropolimerizasyonları gerçekleştirilerek, poli(*N*-etil anilin) (PNEA) ve poli(*N*-metil anilin) (PNMA) filmleri biriktirilmiştir. Potansiyel aralığı, tarama hızı ve döngü sayısının, filmlerin korozyon performansına etki eden önemli parametreler olduğu bulunmuştur. Elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları, PNEA ve PNMA polimer filmlerinin difüzyon kontrollü ince film karakteri gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu filmlerin elektrokimyasal kararlılıkları saptanmış ve PNEA filmlerinin elektroaktif kararlılığının PNMA filmlerinden daha fazla olduğu bulunmuştur. Bu durum PNEA filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ortamında bakırı korozyonda koruma etkisinin, PNMA filmlerinin koruma etkisinden daha fazla olmasıyla uyum içerisindedir. Poli(*N*-süstitüe anilin)lerin korozyon performanslarının, pasifleşme etkisi yanında ağırlıklı olarak bariyer etkisinden kaynaklandığı anlaşılmıştır.

N-süstitüe pirol türevlerinden *N*-metil pirolün (NMPy) 0,3 M okzalik asit ortamında +0,3 ile +0,9 V potansiyel aralığında elektropolimerizasyonu ile biriktirilen poli(*N*-metil pirol) (PNMPy) filmlerinin, bakırı sülfürik asit ortamında korozyondan koruduğu, koruma etkisinin zamanla arttığı yani PNMPy filmlerinin kendiliğinden iyileşme etkisinden kaynaklandığı bulunmuştur.

N-süstitüe pirol türevleri olan *N*-metil pirol (NMPy), *N*-fenil pirol (NPhPy) ve *N*-metoksifenil pirol NMeOPhPy monomerlerinin elektropolimerizasyonları, bakır üzerinde okzalik asit ortamında poli(pirol) biriktirilmesiyle elde edilen Cu/PPy modifiye elektrot üzerinde, ACN-LiClO₄ ortamında gerçekleştirilerek PPy/PNMPy, PPy/PNPhPy, PPy/PNMeOPhPy çift kaplamaları elde edilmiştir. Bu filmlerin sülfürik asit ortamında kaydedilen açık devre potansiyeli değerleri, kaplanmamış bakıra göre çok pozitif olup, anodik polarizasyon eğrileri de polimer film ile kaplı elektrotların kaplanmamış bakıra göre daha düşük akım değerleri vererek anodik koruma sağladıklarını göstermiştir. Çift kaplamaların açık devre potansiyelini anodiğe kaydırma ve anodik akım değerlerini düşürme etkinliği sıralaması PPy/PNMeOPhPy > PPy/PNPhPy > PPy/PNMPy şeklinde olup, bu sıralama filmlerin elektroaktif kararlılık sıralaması ile aynıdır. Bu filmlerin korozyon performanslarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemiyle incelenmesinden, metalin yük transfer direncini arttırdıkları ve arttırma derecesinin de aynı sıralamayı izlediği saptanmıştır. Çift kaplamaların korozyondan sonraki SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, poli(pirol) üzerindeki ikinci kaplamaların bariyer etkisini arttırarak poli(pirol)ün su almasını azalttığı ve korozyon direncini arttırdığı görülmüştür.

Sonuç olarak bu çalışma, iletken polimerler ile metallerin korozyondan korunmasında filmin elektrokimyasal kararlılığının önemli bir parametre olduğunu ortaya koymaktadır. Aynı zamanda filmin morfolojik yapısı özellikle de porozitesi, antikoroziyon özelliği ile doğrudan ilişkilidir. Polimer filmin yapısında mikro boyutta porların bulunması, elektrolitin kaplamaya difüzyonu ile metalin korozyonuna neden olmaktadır. İletken polimerlerin korozyon performanslarının arttırılması adına, porozitenin azaltılması önemli bir parametre olup uygun destek elektrolit, son potansiyel ve tarama hızı seçimi ile sağlanabilmektedir. Ayrıca, çok tabakalı (multilayered) iletken polimer kaplama yapılarak korozyon performansları iyileştirilebilmektedir. Polimerlerin korozyon performanslarının geliştirilmesinin diğer bir şekli de, yükseltgenme potansiyelleri birbirine yakın olan iki monomerin aynı ortamda elektropolimerizasyonu ile kopolimer sentezi yoluna gidilmesidir.

İletken polimerlerin korozyondan koruma amaçlı kullanımı, küçük boyuttaki metalik parçalara uygulama açısından daha pratiktir. Bu çalışmada elektropolimerizasyon için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmış olup, polimerleşme mekanizması hakkında fikir sahibi olunabilmektedir; ancak endüstriyel boyuttaki uygulamalar açısından galvanostatik (kronopotansiyometrik) yöntem tercih edilmektedir. Bu nedenle, sentezlenen polimer filmlerin galvanostatik olarak sentez koşullarının araştırılmasının önemli olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Andión, L.G., Garcés, P., Lapuente, R., Vázquez, J.L. and Cases, F., 2002, Corrosion behaviour at the interface of steel bars embedded in cement slurries, Effect of phenol polymer coatings, *Corrosion Science*, 44, 2805-2816.
- Attarzadeh, N., Raessi, K. and Golozar, M.A., 2008, Effect of saccharin addition on the corrosion resistance of polypyrrole coatings, *Progress in Organic Coatings*, 63, 167-174.
- Autolab, 2005, Application Note, Theory and practical aspects of electrochemical impedance measurements, 13 p.
- Barisci, J.N., Lewis, T.W., Spinks, G.M., Too, C.O. and Wallace, G.G., 1998, Conducting polymers as a basis for responsive materials systems, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 9, 723-731.
- Bayramoğlu, G., 1993, Alüminyum alaşımlarının korozyonuna propargil alkol ve klor iyonunun etkisi, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 77 s.
- Bazzaoui, E.A., Aeiyaç, S. and Lacaze, P.C., 1996, Electropolymerization of bithiophene on Pt and Fe electrodes in an aqueous SDS micellar medium, *Synthetic Metals*, 83, 159-165.
- Bazzaoui, M., Martins, J.I., Bazzaoui, E.A., Reis, T.C. and Martins, L., 2004, Pyrrole electrodeposition on copper and brass in a single-step process from aqueous solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, 815-822.
- Bazzaoui, M., Martins, J.I., Reis, T.C., Bazzaoui, E.A., Nunes, M.C. and Martins, L., 2005, Electrochemical synthesis of polypyrrole on ferrous and non-ferrous metals from sweet aqueous electrolytic medium, *Thin Solid Films*, 485, 155-159.
- Bazzaoui, M., Martins, J.I., Costa, S.C., Bazzaoui, E.A., Reis, T.C. and Martins, L., 2006a, Sweet aqueous solution for electrochemical synthesis of polypyrrole. Part 2. On ferrous metals, *Electrochimica Acta*, 51, 4516-4527.
- Bazzaoui, M., Martins, J.M., Costa, S.C., Bazzaoui, E.A., Reis, T.C. and Martins, L., 2006b, Sweet aqueous solution for electrochemical synthesis of polypyrrole. Part 1-A. On non-ferrous metals, *Electrochimica Acta*, 51, 2417-2426.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Bazzaoui, M., Martins, J.I., Bazzaoui, E.A., Martins, L. and Machnikova, E., 2007, Sweet aqueous solution for electrochemical synthesis of polypyrrole part 1B: On copper and its alloys, *Electrochimica Acta*, 52, 3568-3581.
- Beck, F. and Hülser, P., 1990, Electrodeposition of polypyrrole on aluminium from non-aqueous solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 280, 159-166.
- Beck, F., and Michaelis, R., 1992, Strongly adherent, smooth coatings of polypyrrole oxalate on iron, *Journal of Coatings Technology*, 64, 59-67.
- Beck, F., Barsch, U. and Michaelis, R., 1993, Order corrosion of conducting polymers in aqueous media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 351, 169-184.
- Beck, F., Michaelis, R., Schloten, F. and Zinger, B., 1994, Film forming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid, *Electrochimica Acta*, 39, 229-234.
- Bernard, M.C., Hugot-Le Goff, A., Joiret, S., Dinh, N.N. and Toan, N.N., 1999, Polyaniline layer for iron protection in sulfate medium, *Journal of The Electrochemical Society*, 146, 995-998.
- Bernard, M.C., Joiret, S., Hugot-Le Goff, A. and Viet Phong, P., 2001, Protection of iron against corrosion using a polyaniline layer III. Spectroscopic analysis of the mechanisms accompanying the breakdown, *Journal of The Electrochemical Society*, 148, B304-B306.
- Biallozor, S. and Kupniewska, A., 2005, Conducting polymers electrodeposited on active metals, *Synthetic Metals*, 155, 443-449.
- Brânzoi, V., Pilan, L., Golgovici, F., and Brânzoi, F., 2006, Electrochemical activity and corrosion protection properties of doped polypyrrole electrodeposited et pure aluminium electrode, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 446, 305-318.
- Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaç, S. and Lacaze, P.C., 1998, Characterization of polyaniline films electrodeposited on mild steel in aqueous *p*-toluenesulfonic acid solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 445, 117-124.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Cascelheira, A.C., Aeiyaç, S., Lacaze, P. and Abrantes, L.M., 2003, Electrochemical synthesis and redox behaviour of polypyrrole coatings on copper in salicylate aqueous solution, *Electrochimica Acta*, 48, 2523-2529.
- Chandrasekhar, P., 1999, *Conducting Polymers Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers.
- Chang, A.C. and Miller, L.L, 1988, Electrochemically controlled binding and release of salicylate, TCNQ and ferrocyanide from films of oligomeric 3-methoxy thiophene, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 247, 173-184.
- Chaudhari, S., Mandale, A.B., Patil, K.R., Sainkar, S.R. and Patil, P.P., 2006, Formation of poly(*o*-anisidine) coatings on copper from aqueous salicylate solution, *Surface&Coatings Technology*, 200, 5557-5565.
- Chaudhari, S. and Patil, P.P., 2007, Corrosion protective poly(*o*-ethoxyaniline) coatings on copper, *Electrochimica Acta*, 53, 927-933.
- Chaudhari, S., Sainkar, S.R. and Patil, P.P, 2007, Anticorrosive properties of electrosynthesized poly(*o*-anisidine) coatings on copper from aqueous salicylate medium, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, 520-533.
- Cheung, K.M., Bloor, D. and Stevens, G.C., 1988, Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes, *Polymer*, 29, 1709-1717.
- Chiang, C.K., Druy, M.A., Gau, S.C., Heeger A.J., Louis, A.G., MacDiarmid, Y.W, Park, S. and H. Shirakawa, 1978, Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *Journal of The American Chemical Society*, 100, 1013-1015.
- Comisso, N., Daolio, S., Mengoli, G., Salmaso, R., Zecchin, S. and Zotti, G., 1988, Chemical and electrochemical synthesis and characterization of polydiphenylamine and poly(*N*-methylaniline), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 255, 97-110.
- Cook, A., Gabriel, A. and Laycock, N., 2004a, On the mechanism of corrosion protection of mild steel with polyaniline, *Journal of The Electrochemical Society*, 151, B529-B535.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Cook, A., Gabriel, A., Siew, D. and Laycock, N., 2004b, Corrosion protection of low carbon steel with polyaniline: Passivation or inhibition, *Current Applied Physics*, 4, 133-136.
- Creus, J., Mazille, H. and Idrissi, H., 2000, Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques, *Surface&Coatings Technology*, 130, 224-232.
- DeBerry, D.W., 1985, Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating, *Journal of The Electrochemical Society*, 132, 1022-1026.
- De Souza, S., Pereira da Silva, J.E., Cordoba de Torresi, S.I., Temperini, M.L.A. and Torresi, M.R., 2001, Polyaniline based acrylic blends for iron corrosion protection, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4, B27-B30.
- Diaz, A.F., Kanazawa, K.K. and Gardini, G.P., 1979, Electrochemical polymerization of pyrrole, *Journal of The Chemical Society-Chemical Communications*, 14, 635-636.
- Diaz, A.F. and Bargon, J., 1986, *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. I, T.J. Skotheim (Ed.), Dekker, New York.
- Doruk, M., 1982, *Korozyon ve Önlenmesi*, ODTÜ Yayınları, 248 s.
- Edgar, A., 1999, Light scattering from copper-coated dielectric particles in fluorozirconate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256-257, 323-327.
- Fenelon, A.M. and Breslin, C.B., 2002, The electrochemical synthesis of polypyrrole at a copper electrode: Corrosion protection properties, *Electrochimica Acta*, 47, 4467-4476.
- Fenelon, A.M. and Breslin, C.B., 2003, The electropolymerization of pyrrole at a CuNi electrode: Corrosion protection properties, *Corrosion Science*, 45, 2837-2850.
- Ferreira, C.A., Aeiayach, S., Delamar, M. and Lacaze, P.C., 1990, Electropolymerization of pyrrole on iron electrodes. Influence of solvent and electrolyte on the nature of deposits, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 284, 351-369.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ferreira, C.A., Aeiyaç, S., Aaron, J.J. and Lacaze, P.C., 1996, Electrosynthesis of strongly adherent PPy coatings on iron and mild steel in aqueous media, *Electrochimica Acta*, 41, 1801-1809.
- Ferreira, C.A., Aeiyaç, S., Coulaud, A. and Lacaze, P.C., 1999, Appraisal of the polypyrrole/cataphoretic paint bilayer system as a protective coating for metals, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 259-263.
- Ferreira, C.A., Domenech, S.C. and Lacaze, P., 2001, Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composites on mild steel, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 49-56.
- Forsgren, A., 2006, *Corrosion Control Through Organic Coatings*, Taylor&Francis Group, LLC, 154 p.
- Fraoua, K., Aeiyaç, S., Aubard, J., Delamar, M., Lacaze, P.C. and Ferreira, C.A., 1999, XPS and SERS evidence for iron nitride species responsible of the strong adhesion of polypyrrole to iron or steel treated with nitric acid, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 13, 517-522.
- Gamry, 2005, *Application Notes, Electrochemical impedance spectroscopy primer*, 30p.
- Gelling, V.J., Wiest, M.M., Tallman, D.E., Bierwagen, G.P. and Wallace, G.G., 2001, Electroactive conducting polymers for corrosion control 4. Studies of poly(3-octyl pyrrole) and poly(3-octadecyl pyrrole) on aluminium 2024-T3 alloy, *Progress in Organic Coatings*, 43, 149-157.
- Genies, E.M., Syed, A.A. and Tsintavis, C., 1985, Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium, redox and kinetic properties, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121, 181-186.
- Guenbour, A., Kacemi, A. and Benbachir, A., 2000, Corrosion protection of copper by polyaminophenol films, *Progress in Organic Coatings*, 39, 151-155.
- Hallik, A., Alumaa, A., Kurig, H., Janes, A., Lust, E. and Tamm, J., 2007, On the porosity of polypyrrole films, *Synthetic Metals*, 157, 1085-1090.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Hammache, H., Makhloufi, L. and Saidani, B., 2003, Corrosion protection of iron by polypyrrole modified by copper using cementation process, *Corrosion Science*, 45, 2031-2042.
- Hasanov, R. and Bilgiç, S., 2009, Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1 M H₂SO₄ solution, *Progress in Organic Coatings*, 64, 435-445.
- Hermelin, E., Petitjean, J., Lacroix, J.C., Chane-Ching, K.I, Tanguy, J. and Lacaze, P.C., 2008, Ultrafast electrosynthesis of high hydrophobic polypyrrole coatings on a zinc electrode: Applications to the protection against corrosion, *Chemistry of Materials*, 20, 4447-4456.
- Herrasti, P. and Ocón, P., 2001, Polypyrrole layers for steel protection, *Applied Surface Science*, 172, 276-284.
- Herrasti, P., Del Rio, A.I. and Recio, J., 2007, Electrodeposition of homogeneous and adherent polypyrrole on copper for corrosion protection, *Electrochimica Acta*, 52, 6496-6501.
- Hien, N.T.L., Garcia, B., Pailleret, A. and Deslouis, C., 2005, Role of doping ions in the corrosion protection of iron by polypyrrole films, *Electrochimica Acta*, 50, 1747-1755.
- Hülser, P. and Beck, F., 1990, Electrodeposition of polypyrrole on aluminium from aqueous electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 20, 596-605.
- Hür, E., 2005, Polianilin ile türevlerinin paslanmaz çelik yüzeyinde elektrokimyasal sentezi ve anti-korozif özellikleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 132 s.
- Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J.W. and Vorotyntsev, M.A., 2000, Electron and proton conducting polymers: Recent developments and prospects, *Electrochimica Acta*, 45, 2403-2421.
- Iroh, J.O. and Su, W., 1998, One step electrochemical process for the formation of poly(*N*-methylpyrrole) coatings on steel in different media, *Synthetic Metals*, 97, 73-80.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Iroh, J.O., Zhu, Y., Shah, K., Levine, K., Rajagopalan, R., Uyar, T., Donley, M., Mantz, R., Johnson, J., Voevodin, N.N., Balbyshev, V.N and Khramov, A.N., 2003, Electrochemical synthesis: A novel technique for processing multi-functional coatings, *Progress in Organic Coatings*, 47, 365-375.
- Jang, J., 2006, Conducting polymer nanomaterials and their applications, *Advances in Polymer Science*, 199, 189-259.
- Jones, D.A, 1996, Principles and Prevention of Corrosion, 2nd ed., Practice-Hall Inc., 572 p.
- Kendig, M., Hon, M. and Warren, L., 2003, Smart corrosion inhibiting coatings, *Progress in Organic Coatings*, 47, 183-189.
- Kilmartin, P.A., Trier, L. and Wright, G.A., 2002, Corrosion inhibition of polyaniline and poly(*o*-methoxyaniline) on stainless steels, *Synthetic Metals*, 131, 99-109.
- Kinlen, P.J., Silverman D.C. and Jeffreys C.R., 1997, Corrosion protection using polyaniline coating formulations, *Synthetic Metals*, 85, 1327-1332.
- Kinlen, P.J., Menon, V. and Ding, Y., 1999, A mechanistic investigation of PANi corrosion protection using the scanning reference technique, *Journal of The Electrochemical Society*, 146, 3690-3695.
- Kinlen, P.J., Ding, Y. and Silverman, D.C., 2002, Corrosion protection of mild steel using sulfonic and phosphonic acid-doped polyanilines, *Corrosion*, 58, 490-497.
- Kousik, G., Pitchumani, S. and Renganathan, N.G., 2001, Electrochemical characterization of polythiophene-coated steel, *Progress in Organic Coatings*, 43, 286-291.
- Kraljić, M., Mandić, Z. and Duić, L.J., 2003, Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings, *Corrosion Science*, 45, 181-198.
- Lacroix, J.C., Camalet, J.L., Aeiyaç, S., Chane-Ching, K.I, Petitjean, J., Chauveau, E. and Lacaze, P.C., 2000, Aniline electropolymerization on mild steel and zinc in a two-step process, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 481, 76-81.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Lagrost, C., Lacroix, J.C., Aeiyaç, S., Jouini, M., Chane-Ching, K. and Lacaze, P.C., 1998, Host guest complexation: A new strategy for electrodeposition of processable polythiophene composites from aqueous medium, *Chemical Communications*, 4, 489-490.
- Lu, W.K., Elsenbaumer, R.L. and Wessling, B., 1995, Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline, *Synthetic Metals*, 71, 2163-2166.
- Lu, W.K., 1996, Corrosion protection of steel by coatings containing electrically conductive polymers, *The University of Texas At Arlington*, 139 p.
- Lyons, M.E.G., 1997, *Advances in Chemical Physics, Polymeric Systems*, John Wiley & Sons, New York.
- Martins, J.I., Reis, T.C., Bazzaoui, M., Bazzaoui, E.A. and Martins, L., 2004, Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion, *Corrosion Science*, 46, 2361-2381.
- Martins dos Santos, L.M., Lacroix, J.C., Chane-Ching, K.I., Adenier, A., Abrantes, L.M. and Lacaze, P.C., 2006, Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper electrodes in acidic and neutral aqueous media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587, 67-78.
- Meneguzzi, A., Pham, M.C., Ferreira, Lacroix, J.C., Aeiyaç, S. and Lacaze, P.C., 1999, Electroactive poly(aromatic amine) films deposited on mild steel, *Synthetic Metals*, 102, 1390-1391.
- Mengoli, G., Munari, M.T., Bianco, P. and Musiani, M., 1981, Anodic synthesis of polyaniline coating onto Fe sheets, *Journal of Applied Polymer Science*, 26, 4247-4257.
- Michalik, A. and Rohwerder, M., 2005, Conducting polymers for corrosion protection: A critical view, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, 219, 1547-1560.
- Moayed, M.H. and Newman, R.C., 1998, Aggressive effects of pitting inhibitors on highly alloyed stainless steels, *Corrosion Science*, 40, 519-522.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Mollahosseini, A. and Noroozian, E., 2009, Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution, *Synthetic Metals*, 159, 1247-1254.
- Nalwa, H.S., 1997, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, John Wiley&Sons, New York.
- Naoi, K., Takeda, M., Kano, H., Sakakura, M. and Shimada, A., 2000, Simultaneous electrochemical formation of Al₂O₃: polypyrrole layers (I): Effect of electrolyte anion in formation process, *Electrochimica Acta*, 45, 3413-3421.
- Özdemir, H.İ., 1981, *Genel Anorganik ve Teknik Kimya*, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, 1046 s.
- Özyılmaz, A.T., 2004, Elektrokimyasal olarak oluşturulacak polianilin (PANi) kaplamanın demirli malzemelerin korozyon davranışları üzerine etkilerinin incelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 178 s.
- Özyılmaz, A.T., Tüken, T., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2005a, The electrochemical synthesis and corrosion performance of polyaniline on copper, *Progress in Organic Coatings*, 52, 92-97.
- Özyılmaz, A.T., Çolak, N., Sangün, M.K. and Erbil, M., 2005b, The electrochemical synthesis of poly(aniline-co-o-anisidine) on copper and their corrosion performances, *Progress in Organic Coatings*, 54, 353-359.
- Özyılmaz, A.T., Erbil M. and Yazıcı, B., 2006, The corrosion behaviours of polyaniline coated stainless steel in acidic solutions, *Thin Solid Films*, 496, 431-437.
- Patil, S., Sainkar, S.R and Patil, P.P, 2004, Poly(*o*-anisine) coatings on copper: Synthesis, characterization and evaluation of corrosion protection performance, *Applied Surface Science*, 225, 204-216.
- Petitjean, J. and Aeiyaç, S, Lacroix, J.C. and Lacaze, P.C., 1999, Ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on oxidable metals in a one-step process, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 478, 92-100.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Petitjean, J., Tanguy, J., Lacroix, J.C., Chane-Ching, K.I., Aeiyaç, S., Delamar, M. and Lacaze, P., 2005, Interpretation of the ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on zinc in a one step process: The specific role of the salicylate salt investigated by XPS and EQCM, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581, 111-121.
- Pham, M.C., Dubois, J.E. and Lacaze, P.C., 1978, Obtaining thin films of reactive polymers on metal surfaces by electrochemical polymerization. Reactivity of functional groups in a carbonyl substituted polyphenylene oxide film, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 86, 147-157.
- Popova, A. and Christov, M., 2006, Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds, *Corrosion Science*, 48, 3208-3221.
- Popović, M.M., Grgur, B.N. and Mišković-Stanković, V.B., 2005, Corrosion studies on electrochemically PANi and PANi/epoxy coatings on mild steel in acid sulfate solution, *Progress in Organic Coatings*, 52, 359-365.
- Prissanaroon, W., Brack, N., Pigram, P.J. and Lieseang, J., 2004, Electropolymerisation of pyrrole on copper in aqueous media, *Synthetic Metals*, 142, 25-34.
- Rajagopalan, R. and Iroh, J.O., 2001, Development of polyaniline-polypyrrole composite coatings on steel by aqueous electrochemical process, *Electrochimica Acta*, 46, 2443-2455.
- Rajagopalan, R. and Iroh, J.O., 2003, Characterization of polyaniline-polypyrrole composite coatings on low carbon steel: A XPS and infrared spectroscopy study, *Applied Surface Science*, 218, 58-69.
- Randriamahazaka, Noël, V., and Chevrot, C., 1999, Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472, 103-111.
- Rammelt, U., Nguyen, P.T. and Plieth, W., 2003, Corrosion protection by ultrathin films of conducting polymers, *Electrochimica Acta*, 48, 1257-1262.
- Rammelt, U., Duc, L.M. and Plieth, W., 2005, Improvement of protection performance of polypyrrole by dopant anions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 1225-1230.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Redondo, M.I. and Breslin, C.B., 2007, Polypyrrole electrodeposited on copper from an aqueous phosphate solution: Corrosion protection properties, *Corrosion Science*, 49, 1765-1776.
- Redondo, M.I., Sánchez de la Blanca, E., García, M.V. and González-Tejera, M.J., 2009, Poly(*N*-methylpyrrole) electrodeposited on copper: Corrosion protection properties, *Progress in Organic Coatings*, 65, 386-391.
- Reut, J., Öpik, A. and Idla, K., 1999, Corrosion behavior of polypyrrole coated mild steel, *Synthetic Metals*, 102, 1392-1393.
- Rout, T.K., Jha, G., Singh, A.K., Bandyopadhyay, N. and Mohanty, O.N., 2003, Deveopment of conducting polyaniline coating: A novel approach to superior corrosion resistance, *Surface&Coatings Technology*, 167, 16-24.
- Sadki, S., Schottland, P., Brodie, N. and Sabouraud, G., 2000, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chemical Society Reviews*, 29, 283-293.
- Saidman, S.B. and Bessone, J.B., 2002, Electrochemical preparation and characterisation of polypyrrole on aluminium in aqueous solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 521, 87-94.
- Sakmeche, N., Bazzaoui, E.A., Fall, M., Aeiyaç, S., Jouini, M., Lacroix, J.C., Aaron, J.J. and Lacaze, P.C., 1997, Application of sodium dodecylsulfate (SDS) micellar solution as an organized medium for electropolymerization of thiophene derivatives in water, *Synthetic Metals*, 84, 191-192.
- Sangaj, N.S. and Malshe, V.C., 2004, Permeability of polymers in protective organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 50, 28-39.
- Saraç, A.S., Doğru, E., Ateş, M. and Parlak, E.A., 2006, Electrochemical synthesis of *N*-methylpyrrole and *N*-methylcarbazole copolymer on carbon fiber microelectrodes, and their characterizarion, *Turkish Journal of Chemistry*, 30, 401-418.
- Saraç, A.S., Sezgin, S., Ateş, M., Turhan, C.M., Parlak, E.A. and İrfanoğlu, B., 2008a, Electrochemical impedance spectroscopy of poly(*N*-methyl pyrrole) on carbon fiber microelectrodes and morphology, *Progress in Organic Coatings*, 62, 331-335.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Saraç, A.S., Sezgin, S., Ateş, M. and Turhan, C.M., 2008b, Electrochemical impedance spectroscopy and morphological analyses of pyrrole, phenylpyrrole and methoxyphenylpyrrole on carbon fiber microelectrodes, *Surface&Coatings Technology*, 202, 3997-4005.
- Sastri, V.S., 1998, *Corrosion Inhibitors Principles and Applications*, John Wiley&Sons Ltd., 445 p.
- Sazou, D. and Georgolios, C., 1997, Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 429, 81-93.
- Schirmeisen, M. and Beck, F., 1989, Electrocoating of iron and other metals with polypyrrole, *Journal of Applied Electrochemistry*, 19, 401-409.
- Shah, K. and Iroh, J., 2002, Electrochemical synthesis and corrosion behavior of poly(*N*-ethylaniline) coatings on Al-2024 alloy, *Synthetic Metals*, 132, 35-41.
- Shim, Y.B., Won, M.S. and Park, S.M., 1990, Electrochemistry of conductive polymers VIII, In situ spectroelectrochemical studies of polyaniline growth mechanisms, *Journal of The Electrochemical Society*, 137, 538-544.
- Shinde, V., Sainkar, S.R. and Patil, P.P., 2005, Corrosion protective poly(*o*-toluidine) coatings on copper, *Corrosion Science*, 47, 1352-1369.
- Shinde, V., Mandale, A.B., Patil, K.R., Gaikwad, A.B. and Patil, P.P., 2006a, Poly(*o*-toluidine) coatings on copper: Electrochemical synthesis from aqueous media, *Surface&Coatings Technology*, 200, 5094-5101.
- Shinde, V., Gaikwad, A.B. and Patil, P.P., 2006b, Synthesis and characterization of corrosion protective poly(2,5-dimethylaniline) coatings on copper, *Applied Surface Science*, 253, 1037-1045.
- Simoneta, J. and Berthelota, J.R., 1991, Electrochemistry: A technique to form, to modify and to characterize organic conducting polymers, *Progress in Solid State Chemistry*, 21, 1-48.
- Sitaram, S.P., Stoffer, J.O. and O'Keefe, T.J., 1997, Application of conducting polymers in corrosion protection, *Journal of Coatings Technology*, 69, 65-69.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Skoog, D., Holler, F.J. and Nieman, T.A. 1998, Principles of Instrumental Analysis, (Çev. E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, 849 s.
- Spinks, G.M., Dominis, A.J., Wallace, G.G. and Tallmann, D.E., 2002, Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 1. Ferrous metals, Journal of Solid State Electrochemistry, 6, 85-100.
- Stassen, I. and Hambitzer, G., 1997, Anodic oxidation of aniline and *N*-alkylanilines in aqueous sulphuric acid studied by electrochemical thermospray mass spectrometry, Journal of Electroanalytical Chemistry, 440, 219-228.
- Steppan, J.J., Roth, J.A., Hall, L.C., Jeannotte, D.A. and Carbone, S.P., 1987, A review of corrosion failure mechanisms during accelerated tests, Journal of The Electrochemical Society, 134, 175-190.
- Stoye, D. and Freitag, W., 1998, Paints, Coatings and Solvents, Wiley-VCH.
- Su, W. and Iroh, J.O., 1997, Formation of polypyrrole coatings onto low carbon steel by electrochemical process, Journal of Applied Polymer Science, 65, 417-424.
- Su, W. and Iroh, J.O., 1998, Effects of electrochemical process parameters on the synthesis and properties of polypyrrole coatings on steel, Synthetic Metals, 95, 159-167.
- Su, W. and Iroh, J.O., 2000, Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypyrrole and poly(*N*-methylpyrrole) coatings on steel substrates, Synthetic Metals, 114, 225-234.
- Talbot, D.E.J. and Talbot J.D.R., 1998, Corrosion Science and Technology, CRC Press, 390 p.
- Tallmann, D.E., Spinks, G., Dominis, A. and Wallace, G.G., 2002, Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals, Journal of Solid State Electrochemistry, 6, 73-84.
- Talo, A., Forsén, O. and Yläsaari, S., 1999, Corrosion protective polyaniline epoxy blend coatings on mild steel, Synthetic Metals, 102, 1394-1395.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Tan, C.K. and Blackwood, D.J., 2003, Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings, *Corrosion Science*, 45, 545-557.
- Tezcan, R. ve Tezcan, H., 2007, *Metaller Kimyası*, Nobel Yayın Dağıtım, 288 s.
- Thomas, N.L., 1991, The barrier properties of paint coatings, *Progress in Organic Coatings*, 19, 101-121.
- Troch-Nagels, G., Winand, R., Weymeersch, A. and Renard, L., 1992, Electron conducting organic coating of mild steel by electropolymerization, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 756-764.
- Tietje-Girault, J., Ponce de León, C. and Walsh, F.C., 2007, Electrochemically deposited polypyrrole films and their characterization, *Surface&Coatings Technology*, 201, 6025-6034.
- Tourillon, G. and Garnier, F., 1982, New electrochemically generated organic conducting polymers, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 135, 173-178.
- Tüken, T., Arslan, G., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2004a, The corrosion protection of mild steel by polypyrrole/polyphenol multilayer coating, *Corrosion Science*, 46, 2743-2754.
- Tüken, T., Özyılmaz, A.T., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2004b, Electrochemical synthesis of polyaniline on mild steel in acetonitrile-LiClO₄ and corrosion performance, *Applied Surface Science*, 236, 292-305.
- Tüken, T., Arslan, G., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2004c, The preparation of polypyrrole coated brass and copper electrodes for electrocatalysis, *Progress in Organic Coatings*, 49, 153-159.
- Tüken, T., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2004d, The electrochemical synthesis and corrosion performance of polypyrrole on brass and copper, *Progress in Organic Coatings*, 51, 152-160.
- Tüken, T., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2005, Polypyrrole/polythiophene coating for copper corrosion, *Progress in Organic Coatings*, 53, 38-45.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Tüken, T., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2006, The use of polyindole for prevention of copper corrosion, *Surface&Coatings Technology*, 200, 4802-4809.
- Tüken, T., Tansuğ, G., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2007, Poly(*N*-methyl pyrrole) and its copolymer with pyrrole for mild steel protection, *Surface&Coatings Technology*, 202, 146-154.
- Üneri, S., 1979, *Elektrokimya*, Cilt 2, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 170 s.
- Üneri, S., 1998, *Korozyon ve Önlenmesi*, Korozyon Derneği Yayınları, 413 s.
- Veleva, L., Quintana, P., Ramanauskas, R., Pomes, R. and Maldonado, L., 1996, Mechanism of copper patina formation in marine environments, *Electrochimica Acta*, 41, 1641-1645.
- Wang, J., Xu, Y., Sun, X., Mao, S. and Xiao, F., 2007, Polypyrrole films electrochemically doped with dodecylbenzenesulfonate for copper protection, *Journal of The Electrochemical Society*, 154, C445-C450.
- Wei, D., Lindfors, T., Kvarnström, C., Kronberg, L., Sjöholm, R. and Ivaska, A., 2005, Electrosynthesis and characterisation of poly(*N*-methylaniline) in organic solvents, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 575, 19-26.
- Wei, D., Kvarnström, C., Lindfors, T., Kronberg, L., Sjöholm, R. and Ivaska, A., 2006, Electropolymerization mechanism of *N*-methylaniline, *Synthetic Metals*, 156, 541-548.
- Weidlich, C., Mangold, K.M. and Jüttner, K., 2005, EQCM study of the Exchange behavior of polypyrrole with different counter ions in different electrolytes, *Electrochimica Acta*, 50, 1547-1552.
- Wessling, B., 1997, Scientific and commercial breakthrough for organic metals, *Synthetic Metals*, 85, 1313-1318.
- Wessling, B. and Posdorfer, J., 1999, Corrosion prevention with an organic metal, *Electrochimica Acta*, 44, 2139-2147.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Wise, D.L., Wnek, G.E., Trantolo, D.J., Cooper, T.M. and Gresser, J.D., 1998, Electrical and Optical Polymer Systems, Marcel Dekker, New York, 1252 p.
- Wu, A., Everaldo, C., Venancio, E.C. and McDiarmid, A.G., 2007, Polyaniline and polypyrrole oxygen reversible electrodes, Synthetic Metals, 78, 103-110.
- Yağan, A., Pekmez, N.Ö. and Yıldız, A., 2005, Electropolymerization of poly(*N*-ethyl aniline) on mild steel: Synthesis, characterization and corrosion protection, Electrochimica Acta, 51, 2949-2955.
- Yağan, A., Pekmez, N.Ö. and Yıldız, A., 2006a, Effect of electrolyte and monomer concentration on anticorrosive properties of poly(*N*-methylaniline) and poly(*N*-ethyl aniline) coated mild steel, Synthetic Metals, 156, 664-670.
- Yağan, A., Pekmez, N.Ö. and Yıldız, A., 2006b, Corrosion inhibition by poly(*N*-ethyl aniline) coatings of mild steel in aqueous acidic solutions, Progress in Organic Coatings, 57, 314-318.
- Yağan, A., Pekmez, N.Ö. and Yıldız, A., 2007, Investigation of protective effect of poly(*N*-ethyl aniline) coatings on iron in various corrosive solutions, Surface&Coatings Technology, 201, 7339-7345.
- Yağan, A., Pekmez and N.Ö., Yıldız, A., 2008a, Poly(*N*-ethyl aniline) coatings on 304 stainless steel for corrosion protection in aqueous HCl and NaCl solutions, Electrochimica Acta, 53, 2474-2482.
- Yağan, A., Pekmez, N.Ö. and Yıldız, A., 2008b, Electrochemical synthesis of poly(*N*-methylaniline) on an iron electrode and its corrosion performance, Electrochimica Acta, 53, 5242-5251.
- Yalçın, H. ve Gürü, M., 2002, Malzeme Bilgisi, Palme Yayıncılık, Ankara, 460 s.
- Yalçınkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2008, Electrochemical synthesis and corrosion performance of poly(pyrrole-*co*-*o*-anisidine), Progress in Organic Coatings, 62, 236-244.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş S., 1997, Enstrümantal Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 506 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Zhang, D., Gao, L. and Zhou, G., 2006, Inhibition of copper corrosion by bis-(1,1'-benzotriazolyl)- α , ω -diamide compounds in aerated sulfuric acid solution, *Applied Surface Science*, 252, 4975-4981.
- Zhu, R.L., Li, G.X., Zheng, J.H., Jiang, J.W. and Zeng, H.B., 2009, Influence of electrosynthesis potential on corrosion performance of polypyrrole coated stainless steel and its mechanism research, *Surface Engineering*, 25, 156-162.
- Zouaoui A., Stéphan O., Carrier M. and Moutet J., 1999, Electrodeposition of copper into functionalized polypyrrole films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 474, 113-122.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad-Soyad : Berrin Duran
Doğum Yeri : Eskişehir
Doğum Tarihi : 09/02/1979
Adres : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü
Telefon : +90 222 239 37 50 / 2868
E-posta : bduran@ogu.edu.tr

Eğitim Durumu

1997-2001 (Lisans) : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü
2001-2004 (Yüksek Lisans) : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Bilim Dalı

İş Deneyimi

2002- : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fakültesi Kimya
Bölümü'nde Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce