ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Serap TOPRAK DÖŞLÜ

SOL JEL YÖNTEMİYLE TiO_2 KAPLANMIŞ PASLANMAZ ÇELİK ELEKTROTLAR ÜZERİNDEKİ POLİ(ANİLİN-KO-İNDOL) FİLMİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2013

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL JEL YÖNTEMİYLE TiO_2 KAPLANMIŞ PASLANMAZ ÇELİK ELEKTROTLAR ÜZERİNDEKİ POLİ(ANİLİN-KO-İNDOL) FİLMİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI

Serap TOPRAK DÖŞLÜ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 15/02/2013 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

…….....	……	…….....
Prof. Dr. Birgül YAZICI	Doç. Dr. Tunç TÜKEN	Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

…….....	……...
Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ	Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2010D20

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

SOL JEL YÖNTEMİYLE TiO_2 KAPLANMIŞ PASLANMAZ ÇELİK ELEKTROTLAR ÜZERİNDEKİ POLİ(ANİLİN-KO-İNDOL) FİLMİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARI

Serap TOPRAK DÖŞLÜ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman :Prof. Dr. Birgül YAZICI
Yıl: 2013, Sayfa: 125
Jüri :Prof. Dr. Birgül YAZICI
:Doç. Dr. Tunç TÜKEN
:Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN
:Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ
:Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ

Bu çalışmada, paslanmaz çelik elektrot ve sol jel yöntemi ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot üzerinde poliindol, polianilin ve indol-anilin kopolimerleri sentezlenmiştir. Kopolimer sentezi, iki farklı monomer oranında ki indol:anilin 1:1 ve 1:9 çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin sentezi elektrokimyasal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. TiO_2 sol jel çözeltisi ise titanyum bütoksitin hidrolizi ile hazırlanmıştır. TiO_2 elektrot yüzeyine daldırma yöntemi ile kaplanmıştır. Yüzeydeki TiO_2 kaplama SEM ve EDX yöntemi ile analiz edilmiştir. Sentezlenen polimerin yapısı FT-IR spektroskopisi, morfolojisi SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Ayrıca, poliindolün bağlanma şeklini aydınlatmak için ^1H NMR spektroskopisi incelenmiştir. Elektrotların korozyon davranışları elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ve anodik polarizasyon eğrileri ile araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sol Jel, TiO_2, kopolimer, indol, anilin

ABSTRACT

PhD THESIS

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF POLY(ANILINE-CO-INDOLE) FILM ON TiO_2 COATED STAINLESS STEEL ELECTRODES WITH SOL-GEL METHOD

Serap TOPRAK DÖŞLÜ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor :Prof. Dr. Birgül YAZICI
Year: 2013, Pages:125
Jury :Prof. Dr. Birgül YAZICI
:Assoc. Prof. Dr. Tunç TÜKEN
:Assoc. Prof. Dr. Muzaffer ÖZCAN
:Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
:Assoc. Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ

In this study, polyindole, polyaniline and copolymers of indole-aniline was synthesized on stainless steel electrode and TiO_2 coated stainless steel with sol-gel method. Synthesis of the copolymer was achieved in two different monomer solutions, this monomer feed ratio was indole:aniline 1:1 and 1:9. Polymers were synthesized by electrochemical technique. TiO_2 sol-gel solution was prepared by hydrolysis of titanium butoxide. TiO_2 on the electrode surface was coated by dipping method. TiO_2 coating on the surface was analyzed by SEM and EDX method. Structure of polymers was investigated by FT-IR spectroscopy, and morphology of polymers was examined by SEM images. In addition, to elucidate of the shape of polyindol binding was investigated by ^1H NMR spectroscopy. Electrochemical corrosion behaviour of the electrodes was investigated by impedance spectroscopy method and anodic polarization curves.

Key Words: Sol-Gel, TiO_2, Copolymer, Indole, Aniline.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen ve benimle değerli bilgi ve deneyimlerini paylaşarak bana daima yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI'a sonsuz teşekkürler.

Doktora Tez İzleme Komitesi üyesi Sayın Doç. Dr. Tunç TÜKEN ve Sayın Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN'a çalışmamın tüm aşamalarında yönlendirici ve olumlu katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Fizikokimya Anabilim Dalındaki Değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet ERBİL'e, Prof. Dr. İlyas DEHRİ'ye ve Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e, Analitik Kimya Anabilim Dalındaki Değerli hocam Doç. Dr. Arif HASANOĞLU'na, Kimya bölümündeki tüm hocalarıma ve bölüm çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora tezi jüri üyelerinden Sayın Doç Dr. Gülfeza KARDAŞ ve Sayın Doç Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a yapıcı ve yönlendirici fikirleriyle katkıda bulundukları için teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam sırasında destekleriyle yanımda olan arkadaşlarım Dr. Başak DOĞRU MERT'e, Dr. Ali DÖNER'e, Dr. Reşit YILDIZ'a, Ar. Gör. Gökmen SIĞIRCIK'a, İbrahim KARAKUŞ'a, Mehmet YÜCEL'e, Nurten KURT'a ve Nurdeniz KICIR'a teşekkür ederim.

Beni daima destekleyen ve bana güvenen babam Musa TOPRAK'a, annem Zeliha TOPRAK'a ve kardeşlerime minnetle teşekkür ederim.

Sevgili eşim Mehmet Ali DÖŞLÜ'ye ve oğlum Yusuf'a sabır ve sevgilerinden dolayı teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca desteğini ve sevgisini hissettiğim burada adını sayamadığım tüm eğitmenlerime ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ VI
ŞEKİLLER DİZİNİ VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR XIV
1. GİRİŞ 1
1.1. Tarihçe 1
1.2. Polimerlerde İletkenlik ve Üretimi 2
1.3. İletken Polimerlerin kullanım alanları 4
1.4. Titanyum Dioksit (TiO_2) 6
1.5. Sol Jel Metodu 8
1.6. Daldırma Metodu 12
1.7. Poliindol 13
1.8. Polianilin 16
1.9. Korozyon 19
1.10. Korozyonun Önemi 20
1.11. Çalışmanın Amacı 21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 23
3. MATERYAL VE METOD 37
3.1. Materyal 37
3.2. Metod 38
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması 38
3.2.2. Polimerlerin Sentezi 38
3.2.3. Ön İşlem 39
3.2.4. Kopolimerlerin Sentezi 39
3.2.5. TiO_2 Kaplama 39
3.2.6. Spektroskopik Karakterizasyon 41

3.2.7. Yüzey Morfolojisi 41
3.2.8. EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) 41
3.2.9. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi) 41
3.2.10. Elektrokimyasal Davranış 42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 43
4.1. Elektrokimyasal Poliindol Sentezi 43
4.1.1. Platin Elektrot Elektrot 43
4.1.2. Paslanmaz Çelik Elektrot 46
4.1.2.1. Ön İşlem Görmemiş Paslanmaz Çelik Elektrot 46
4.1.2.2. Ön İşlem Görmüş Paslanmaz Çelik Elektrot 53
4.1.3. Sol Jel Tekniği ile TiO_2 Kaplanmış Paslanmaz Çelik Elektrot 64
4.2. Elektrokimyasal Polianilin Sentezi 65
4.2.1. Paslanmaz Çelik Elektrot 65
4.2.2. Sol Jel Tekniği ile TiO_2 Kaplanmış Paslanmaz Çelik Elektrot 67
4.3. Elektrokimyasal Kopolimer Sentezi 68
4.3.1. Paslanmaz Çelik Elektrot 68
4.3.2. Sol Jel Tekniği ile TiO_2 Kaplanmış Paslanmaz Çelik Elektrot 71
4.4. Polimerlerin Spektroskopik Karakterizasyonu 77
4.5. Polindolün NMR Ölçümü Sonuçları 83
4.6. Polimerlerin Yüzey Morfolojisi 84
4.7. SS ve TiO_2'in Yüzey Bileşimleri 90
4.8. Polimerlerin %3,5 NaCl İçerisindeki Korozyon Davranışları 91
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 113
KAYNAKLAR 117
ÖZGEÇMİŞ 125

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 4.1. Farklı ön işlemden geçen paslanmaz çelik elektrotların elde edilen poliindol filminin 1. ve 25. Döngüdeki 1,8 V'taki akım yoğunluğu ... 63
Çizelge 4.2. Elektrot yüzeylerinin EDX yöntemi ile belirlenen yüzey bileşimleri... 90

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. İndol 13
Şekil 1.2. Poliindolün (PIN) sentezlenmesi 13
Şekil 1.3. Poliindolün 1,3-,2,3-,2,2-3,3 bağlanma yapıları 14
Şekil 1.4. Poliindolün (PIN) moleküler yapıları; (a) enediamin ve (b) diimin şekli 14
Şekil 1.5. İndol monomerinin polimerleşmesi 15
Şekil 1.6. Anilin 16
Şekil 1.7. Anilin monomerinin polimerleşmesi 17
Şekil 1.8. Leucomeraldin ve onun yükseltgenmiş halleri 17
Şekil 1.9. PAN'in doplanmış hali 18
Şekil 1.10. Polianilinin İndirgenmiş ve yükseltgenmiş yapıları 18
Şekil 3.1. TiO_2 kaplamanın akış şeması 40
Şekil 4.1. Platin elektrot için 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde, 298 K de, 50 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogram 43
Şekil 4.2. Pt elektrot için 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril (a), 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril (b) çözeltileri içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar 45
Şekil 4.3. Paslanmaz çelik elektrot için 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram 47
Şekil 4.4. Paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b) 49
Şekil 4.5. Paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 100 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı İndol 50
Şekil 4.6. Paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 150 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı 50

Şekil 4.7. Paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 200 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı 51
Şekil 4.8. Paslanmaz çelik elektrot için 0,2 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı 52
Şekil 4.9. Paslanmaz çelik elektrot için 0,3 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı 52
Şekil 4.10. Paslanmaz çelik elektrotun 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 10 (a), 50 (b), 100 (c), 1000 (d) mV/s tarama hızlarında elde edilmiş dönüşümlü voltamogramları 54
Şekil 4.11. Paslanmaz çelik elektrotun 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 1 (a), 2 (b), 6 (c) ve 12 (d) döngü olarak elde edilmiş dönüşümlü voltamogramları 57
Şekil 4.12. 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 10 mV/s tarama hızıyla işlem görmüş paslanmaz çelik elektrotun 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. Döngüsü (b) 58
Şekil 4.13. 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla işlem görmüş paslanmaz çelik elektrotun 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b) 60
Şekil 4.14. 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla işlem görmüş paslanmaz çelik elektrotun 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b) 61
Şekil 4.15. 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 1000 mV/s tarama hızıyla işlem görmüş paslanmaz çelik elektrotun 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b)..... 62

Şekil 4.16. Sol-jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı 64
Şekil 4.17. Paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b) 66
Şekil 4.18. Sol-jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b) 67
Şekil 4.19. Paslanmaz çelik elektrot için 0,05 M indol-0,05 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b) 69
Şekil 4.20. Paslanmaz çelik elektrot için 0,01 M indol-0,09 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b) 70
Şekil 4.21. Sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,05 M indol-0,05 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı 72
Şekil 4.22. Sol-jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,05 M indol-0,05 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 75 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı 73
Şekil 4.23. Sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,05 M indol-0,05 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 100 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı 73

Şekil 4.24. Sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,01 M indol-0,09 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı 75
Şekil 4.25. Sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,01 M indol-0,09 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 75 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı 76
Şekil 4.26. Sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,01 M indol-0,09 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 100 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı 76
Şekil 4.27. SS/PIN (a) ve PSS/PIN (b) elektrotların üzerindeki PIN filmlerinin FT-IR ölçümleri 78
Şekil 4.28. 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 10 (a), 50 (b), 100 (c), 1000 (b) mV/s tarama hızlarında ön işlem yapıldıktan sonra paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde elde edilen poliindol filmin FT-IR ölçümleri 79
Şekil 4.29. SS/PIN (a), SS/TiO_2/PIN (b) elektrotların FT-IR ölçümleri 80
Şekil 4.30. SS/PAN (a) ve SS/TiO_2/PAN (b) elektrotların FT-IR ölçümleri..... 81
Şekil 4.31. (SS/P(In-co-An)(1:1)(a), SS/P(In-co-An)(1:9)(b), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1)(c) and SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:9)(d) elektrotların FT-IR ölçümleri..... 82
Şekil 4.32. İndol ve Poliindolün ^{1}H NMR ölçümleri..... 83
Şekil 4.33. SS(a), SS/PIN(b), PSS/PIN (50mV/s)(c), PSS/PIN (10mV/s)(d), PSS/PIN (100mV/s)(e), PSS/PIN (1000mV/s)(f),elektrotların SEM görüntüleri 85
Şekil 4.34. PSS (a), SS/TiO_2 (b) ve SS/PSS/TiO_2 (c) ve SS/TiO_2/PIN (d) elektrotların SEM görüntüleri 87
Şekil 4.35. SS/PAN (a) ve SS/TiO_2/PAN elektrotların SEM görüntüleri 88
Şekil 4.36. SS/P(In-co-An)(1:1) (a), SS/P(In-co-An)(1:9) (b), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) (c) ve SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:9) (d) SEM görüntüleri..... 89

Şekil 4.37. SS (a) ve SS/TiO_2 (b) elektrotun EDX ölçümleri 91
Şekil 4.38. a) Metal/çözelti ara yüzeyindedeki potansiyel dağılımı b) ve c) arayüzeyin elektronik eşdeğer devreleri (iki farklı yaklaşım) 92
Şekil 4.39. Şematik kompleks diyagramı..... 93
Şekil 4.40. SS (a), SS/PIN (b) ve PSS/PIN (c) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 24 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı 97
Şekil 4.41. SS (a), SS/PIN (a) ve PSS/PIN (c) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı 99
Şekil 4.42. SS (a), SS/PIN (a) ve PSS/PIN (c) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki anodik polarizasyon eğrileri..... 100
Şekil 4.43. SS (a), SS/TiO_2 (b) ve SS/TiO_2/PIN (c) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 24 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı 101
Şekil 4.44. SS (a), SS/TiO_2 (b) ve SS/TiO_2/PIN (c) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı 102
Şekil 4.45. SS (a), SS/TiO_2 (b) ve SS/TiO_2/PIN (c) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki anodik polarizasyon eğrileri..... 103
Şekil 4.46. SS (a), SS/PAN (b), SS/TiO_2 (c) ve SS/TiO_2/PAN (d) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 24 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı 104
Şekil 4.47. SS (a) ve SS/PAN (b) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı 105
Şekil 4.48. SS (a), SS/PAN (b), SS/TiO_2 (c) ve SS/TiO_2/PAN (d) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki anodik polarizasyon eğrileri 106

Şekil 4.49. SS (a), SS/P(In-co-An)(1:1) (b), SS/P(In-co-An)(1:9) (c), SS/TiO_2 (d), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) (e), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:9) (f) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 24 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı 107
Şekil 4.50. SS (a), SS/P(In-co-An)(1:1) (b), SS/P(In-co-An)(1:9) (c), SS/TiO_2 (d), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) (e), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:9) (f) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı 109
Şekil 4.51. SS (a), SS/P(In-co-An)(1:1) (b) ve SS/P(In-co-An)(1:9) (c), elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki anodik polarizasyon eğrisi 110
Şekil 4.52. SS (a), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) (b), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:9) (c) ve SS/TiO_2 (d), elektrotların %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki anodik polarizasyon eğrisi..... 111

SİMGELER VE KISALTMALAR

Pt	: Platin
TiO_2	: Titanyum dioksit
PIN	: Poliindol
PAN	: Polianilin
AC	: Alternatif akım
$LiClO_4$	: Lityum perklorat
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopi
SS	: Paslanmaz çelik
PSS	: Ön işlem görmüş paslanmaz çelik
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
FT-IR	: Fourier transformation infrared spektrometresi
M	: Molar konsantrasyon
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
NaCl	: Sodyum klorür
H_2SO_4	: Sülfirik asit
K	: Kelvin sıcaklığı
V	: Volt
mV	: Milivolt
A	: Amper
I	: Akım yoğunluğu
E	: Potansiyel
In	: Indol
An	: Anilin

1. GİRİŞ

1.1. Tarihçe

19. yüzyılın başlarında rastlantısal olarak keşfedilen polimerler, daha sonraları doğal polimerlerin taklidi ile üretilmişlerdir. Ancak şu anda sayısız yapay polimer üretilmektedir. Bilim adamları polimerlerin keşfinden sonra uzun süreler polimerlerin yalıtkan oldukları düşüncesinde idiler. Bunun en önemli sebebi elde edilen polimerlerin yalıtkan olmaları idi. Polimerlerin bu özelliğinden yararlanılan geniş kullanım alanları vardır. Yalıtkan özelliğinden başka bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalar sonucu anlaşılmıştır. H. Shirakawa, 1974'te, Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamışlardır. 1977 yılında H. Shirakawa, A.J. Hegeer ve A.G. MacDiarrmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/cm düzeyine çıktığını gözlemişlerdir. Bunun sonucunda "iletken Polimer" terimi ortaya atılmıştır. Bu değer, gümüş, bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır.

1862 yılında elektrokimyasal yöntemle anilinin sülfürik asit çözeltisinde yükseltgendiği ve oluşan mavi-siyah renkli katının platin (Pt) elektrotlarda birikerek oluştuğu ve suda çözünmediği belirtilmiştir. 1876 yılında anilinin elektrokimyasal yapısı incelenmiş ve anilinin şarj ve deşarj olabileceği gösterilmiştir.

Tourilon ve Garnier 1982 yılında indol monomerinin anodik yükseltgenmesine dayanan poliindol sentezi hakkında bilgi vermişlerdir. Poliindol üstün elektrokromik özellik göstermektedir. Fakat fiziksel özelliklerinin zayıf olduğu görülmüştür. 1984 yılında, Waltman ve arkadaşları indol ve türevlerinin elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesi hakkında ayrıntılı araştırma yapmışlardır. Bu polimer hakkında yapılan daha sonraki çalışmalar; sensör yapımında kullanılması, polimerizasyon mekanizması ve fizikokimyasal özelliklerini

içermektedir. Maarouf ve arkadaşları 1994 yılında poliindolün elektrokimyasal ve kimyasal polimerleşmesini gerçekleştirmiştir.

Günümüzde ise bir metalin iletkenliği kadar iletkenliğe sahip polimerler elde edilmektedir ve polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poliindol, poli(N-vinil karbazol) gibi pek çok sayıda iletken polimer sentezlenmiştir. Bu polimerlerin özelliklerinin incelenmesine ve iyileştirilmesine yönelik pek çok çalışma yapılmaktadır.

1.2. Polimerlerde İletkenlik ve Üretimi

İletken polimerler, inorganik bileşiklere göre birçok avantaja sahiptir; mesela aynı madde ile birden fazla renk oluşturulabilir, renk verimliliği, hızlı geçiş süreleri ve kimyasal yapıyı değiştirme yoluyla band aralığı değiştirilerek renk değişimleri kolayca ayarlanır. Yapısal değişim, sterik engelin bir fonksiyonu olarak iskelet yapıdaki düzlemselliğin değiştirilmesiyle, elektron vericilerin eklenmesi veya tekrar eden birimdeki grupların çekilmesiyle, yapışık heterosiklikler vasıtasıyla konjügasyon uzunluğundaki artışla ya da farklı monomerlerin kopolimerizasyonuyla elde edilir (Silva ve ark,2012).

İletken polimerler keşfedilmeden önce polimerlerin yalıtkan olduğu düşünülmesinin nedeni, polimer zincirindeki atomların kovalent bağlarla bağlı olmasıdır. Metaller, elektron bulutu ile çevrili, değerlik elektronları delokalize olabilen ve metalik bağlar yapabilen iletkenlerdir. İletken polimerler kristalik yapıda düzenli bir şekilde π- ve n- elektronlarının konjugasyonunu sağlayan doymamım bağlardan oluşmaktadır. Bu konjügasyon sadece doymamış bağlar aracılığı ile sağlanmamakta, ayrıca polimerin yapısında bulunan hetero atomların serbest elektronları ya da fonksiyonel gurupların katkıları ile de sağlanabilir.

İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Atomik bağ sistemine sahip olan katılarda elektronlar belirli enerji bandlarında hareket ederler. Her enerji bandının kendisine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Bu bandlar dolu ya da boş olabilir. Elektronların ise bir enerji bandında bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Bandlar tam boş ve tam dolu olmadığı

için iletkenlik gözlenir. Yalıtkanlarda ise bu bandlar tam dolu veya boş olduğundan iletkenlik söz konusu değildir. Elektron içeren en yüksek enerji bandına değerlik (valans) bandı ve bunun üstündeki boş enerji bandına ise iletkenlik bandı denir. Yalıtkanlarda bu iki band geniş bir yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılmış durumdadır. Yarı iletkenlerde ise bu yasak bölge dar olup bir ışık ve ısı kaynağından alınan 1 eV gibi bir enerji ile elektronlar bu yasak bölgeden geçebilir ve iletkenlik gösterebilirler. Metallerde ise bu iki bandın üst üste gelip elektronların kolayca hareket etmesiyle iletkenlik sağlanmış olur.

Günümüzde bazı polimerlerin metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir. Bu polimerler iletken polimerlerdir. Normal hallerinde yalıtkan olan bazı polimerlerin yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlanır. Bu polimerlere polikonjuge polimerler adı verilmektedir ve elektroaktif olup ana zincirinde doymamış konjuge bağlar içeren polimerik malzemelerdir. Genel olarak konjuge elektronik yapı içeren iletken polimerler üç ana grupta sınıflandırılır: aromatik hidrokarbonlar (örneğin, polianilin), heterosiklik yapılar (örneğin, politiyofen ve polipirol) ve alifatik hidrokarbonlar (örneğin, poliasetilen). Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1{,}0\text{x}10^{-7}$ S cm^{-1} ile $1{,}0\text{x}10^{2}$ S cm^{-1} aralığında değişir.

Yarı iletkenler ve konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanında, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir.

$$\sigma = \sigma_o \, e^{-Ea/kT} \qquad (1.1)$$

Bu eşitlikte, σ:iletkenlik (S cm^{-1}), σ_o: Sabit, Ea: Aktifleşme enerjisidir ve bu enerjideki değişiklikler polimerlerde sıklıkla camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) civarında gözlenir. k: Boltzmann sabiti, T: Mutlak sıcaklıktır. Elektriksel iletkenlik (σ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı (ni), her bir taşıyıcının üzerindeki yük (εi) ve taşıyıcının mobilitesi (μi) ile de doğru orantılıdır. Bu ifade de;

$$\sigma = \Sigma \mu i \; ni \; \varepsilon i \qquad (1.2.)$$

eşitliği ile verilmektedir. İletken polimerler kimyasal ya da elektrokimyasal olmak üzere iki şekilde üretilmektedir. Elektropolimerizasyonla bir metal yüzeyinde polimer film oluşturulmasının pek çok avantajı vardır. Bu nedenle bu tür filmlerin elde edilmesiyle ilgili oldukça fazla çalışma vardır (Biallozor ve Kupniewska, 2005; Me´zlova´ ve ark, 2005; Tüken ve ark, 2004a).

İlk çalışmalarda platin ve altın gibi elektrotlar ve camsı karbon gibi maddeler üzerine monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır ancak platin ve altın gibi soy metallerden daha ucuz olmalarından ve camsı karbondan daha iyi mekanik özelliklere sahip olduklarından dolayı aktif metaller kullanılmaktadır (Biallozor ve Kupniewska, 2005).

Elektrokimyasal polimerizasyonda başta pirol (Ocón ve ark, 2005; Tüken ve ark, 2007) ve anilin (Ozyılmaz ve ark, 2006; Ozyılmaz, 2005) olmak üzere pek çok organik madde ve türevleri çalışılmaktadır. Polipirol, polianilin, poliindol, polikarbazol v.b. elde edilen tüm heterosiklik iletken polimerlerde N atomu bulunmaktadır (Nie ve ark, 2007b). İndol ve türevleri de elektrokimyasal polimerizasyonla iletken polimer elde edilen aromatik bileşiklerdendir. İndol ve türevlerinden polimer elde edilmesi, bu polimerlerin oluşturulma yöntemleri, sahip olduğu özellikler, metallerle etkileşimi uygulama alanları gibi pek çok konuda araştırma artarak devam etmektedir (Popova ve ark, 2007).

1.3. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler üzerine sürekli artan bir hızla çalışılmaya devam edilmektedir. İletken polimerler üzerine yapılan çalışmaların amacı elektriksel iletkenliği metallerinkine yakın, üstün mekaniksel ve termal özelliklere sahip, hafif, ucuz, kolay şekillenebilen malzemeler oluşturabilmektir. Bu polimerlerin pek çok uygulama alanı ve uygulanabilineceği düşünülen alan vardır. Çeyrek yüzyıl süresince sentezlenmiş iletken polimerler arasında poliindol ve polianilin ve bunların türevleri de büyük ilgi görmektedirler.

İletken polimerlerin başlıca kullanım alanları şunlardır:

- Şarj olabilen pil yapımında,
- Diyot, transistör, kapasitör yapımında,
- pH sensörlerinde,
- Gaz sensörlerinde,
- Yakıt hücrelerinin anotlarında,
- Biyosensörlerde,
- Elektronik aletlerde,
- Fotoelektrokimyasal hücrelerde,
- Elektrokromik aletlerde,
- İyon seçici elektrot yapımında,
- Galvanik hücreler yarı iletken yapımında,
- Korozyon inhibitörü olarak,
- Elektroreolojik çalışmalarda,

Polimerlerin iletkenliklerini, mekanik dayanımlarını ve metallerin korozyon direnci gibi pek çok özelliğini değiştirmek için polimerlere çeşitli katkılar yapılmaktadır (Xu ve ark, 2005; Keleş ve ark, 2009). Yapılan bu işleme doplama adı verilmektedir. Organik maddeler, iyonlar, metaller, metal oksitleri gibi doplanan pek çok madde vardır.

Metal oksit ince filmlerin bilgi depolamadan, gaz sensörlerine, fotovoltaik elemanlardan, su ve havanın temizlenmesinde fotokataliz olarak kullanılmasına kadar geniş bir uygulama alanı vardır.

TiO_2 gibi nanorganik madde içeren polimer kompozitler sadece özel yüzey özelliklerine sahip değildir aynı zamanda inorganik taneciklerin yüksek dayanımı, sabit büyüklüğü; polimerin esneklik, şekil alabilme ve yüksek dielektrik sabiti gibi yeni özelliklere sahip olmasına neden olur (Zhang ve ark, 2007; Chea ve ark, 2010; Mahmoudian ve ark, 2011a).

Ayrıca Ti tanecikleri demirden daha negatif potansiyele sahiptir ancak çelik gibi yüzeyleri korozyon oluşumuna karşı koruyabilirler (Zhang ve ark, 2007).

Paslanmaz çeliğin korozyon direnci için çeşitli uygulamalar yapılmaktadır. (Mahmoudian ve ark, 2011b; Weng ve ark, 2010.).

1.4. Titanyum Dioksit (TiO_2)

TiO_2 ilk kez 1791 yılında İngiliz bilim adamı William Gregor (Walton,1993) tarafından siyah kumlardan beyaz metal oksit şeklinde ayrılmıştır. Ancak o zamanlar pek ilgi görmemiştir. 1975 yılında Macar ve Çek rezervlerinde bolca bulunduğu keşfedilince, ilgi çekmeye başlamıştır. Titanyum ve titanyum oksitin geniş kullanım alanları vardır. TiO_2 bilinen en beyaz boyadır. Geniş bir bant aralığına sahip titanyum dioksitin en iyi bilinen mineralleri rutil (3,1 eV), anataz (3,23 eV) ve brokittir. Bu mineraller titanyum dioksitin farklı yapıda kristalleşmeleri sonucu oluşur. TiO_2, n-tipi oksit yarı iletkendir. Rutil minerali doğada en çok bulunan halidir. (Mallakpour ve Soltanian, 2010; Dinh ve ark, 2003). Ayrıca en kararlı halidir. Rutil ve anataz elektro aktiftir ancak brokit elektro aktif değildir. Yarı kararlı form olan anatase fazın 800 °C'nin altındaki sıcaklıklarda elde edildiği, bunun üzerindeki sıcaklıklarda daha kararlı olan rutile faza dönüştüğü bilinmektedir. Metal oksit malzemeler arasında TiO_2, yüksek dielektrik sabiti (110,00), büyük kırılma indisi (2,4), görünür bölgedeki yüksek geçirgenliği gibi optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı üzerinde en çok çalışılan metal oksit yarı iletken malzemelerdendir. TiO_2 boya, kâğıt üretimi, seramik ve cam endüstrisi, uzay ve havacılık endüstrisi, askeri amaçlı sanayi ve tıp alanında(Oua ve ark, 2010) geniş kullanım alanına sahiptir. 2001 de yayınlanan sekizinci beş yıllık kalkınma planına göre Türkiye titanyumu ithal etmektedir. Türkiye'de bazı bölgelerde titanyum rezervi bulunmaktadır ancak % 1 oranında olduğu için üretime uygun değildir. Ülkemizde kaynak elektrotları endüstrisi, boya endüstrisi, tekstil endüstrisi TiO_2'in başlıca kullanım alanlarıdır. Bunların yanı sıra deri, yapay elyaf, matbaa mürekkebi, lastik, likid gaz, çelik ve seramik endüstrilerinde de kullanılır (sekizinci beş yıllık kalkınma planı, 2001). TiO_2 en yaygın foto katalizör olarak kullanılan malzemedir. Foto katalizörler yarı iletkendirler. Foto kataliz de gün ışığı veya ultraviyole ışınları içeren uygun dalga boyundaki herhangi bir suni ışık katalizörün üzerine yansıdığında tepkimeye girer.

Bunun yanı sıra TiO_2, gaz sensörleri uygulamalarında kullanılmaktadır. TiO_2 ince filmlerin gaz algılama özelliği indirgeyici veya yükseltgen gaz molekülleri ile film yüzeyinin etkileşmesi ve sonuçta filmin elektriksel iletkenliğinin değişmesi esasına dayanır. Gaz sensörlerinde algılayıcı maddenin kimyasal kararlılığı, yüzey alanının gözenekli dolayısıyla büyük olması önemli parametrelerdendir. Buna ek olarak Lityum bazlı pillerin ve elektrokromik aygıtların nano yapılı formlarında uygulamaları bulunur.

Titanyum dioksit (TiO_2), rutile (tetragonal, a=b=4,584 Å, c=2,953 Å), anatase (tetragonal, a=b=3,782 Å, c=9,502 Å) ve brookite (rhombohedrical, a=5,436 Å, a=9,166 Å, c=5,135 Å) olmak üzere üç farklı ana kristal yapısı vardır. Uygulamalarda rutile ve anatase fazı diğerlerinden daha önemli bir rol oynamaktadır.

TiO_2'in en kararlı kristal yapıları rutile ve anatase'dır. Rutile yapı anatase yapıdan 1,2-2,8 kcal/mol kadar daha kararlıdır. Her iki formda da temel yapı taşı, az veya çok bozunmuş sekiz yüzlü konfigürasyonda, altı tane oksijen iyonu (O^{-2}) tarafından çevrelenmiş bir titanyum (Ti^{+4}) iyonu tarafından oluşur. Bunun sonucunda birbirine farklı şekillerde bağlanan TiO_6 sekizyüzlü bağları oluşmaktadır. Rutile ve anatase da her iki formu oluşturan TiO_6 sekizyüzlü içindeki bağların dağılımı ve birleşmeleri birbirinden farklıdır. Her iki kristal yapı da, her bir sekizyüzlünün ve sekiz yüzlüyü oluşturan zincirlerin dizilişinden kaynaklanan farklılıklar gösterir. Bu farklı bağ yapısından dolayı optik, elektriksel ve yapısal özellikleri de birbirinden farklılık gösterir.

Örgüler arasındaki yapısal farklılıklar, farklı kütle yoğunluklarına ve elektronik bant yapılarına neden olur. Dolayısıyla, TiO_2'in her iki formunun da fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklıdır.

Anatase fazda TiO_6 sekiz yüzlüsü daha küçük simetriye dönüşür. Rutile fazda ise köşeleri paylaşan sekiz yüzlüler (001) düzlemini oluşturur ve köşelerinden alttaki sekiz yüzlünün yüzeyi ile bağlantılıdır. Rutile fazdaki sekiz yüzlü yapı tamamen düzenli değildir ve biraz ortorombik değişim gösterir. Anatase fazdaki sekiz yüzlü simetrisi, ortorombik yapıdaki simetriden daha düşük olacak şekilde büyük bir değişim gösterir. Ti katyon sitelerinin düşük simetrisi yozlaşmaları artırır ve bant yarılmaları oluşturarak daha dar bir iletim bandına neden olur. Anatase fazın komşu

octahedralinin koordinasyon sayısı (u = 8) rutile fazın koordinasyon sayısından (u = 10) daha küçüktür. Anatase fazın yapısında, her bir octahedron sekiz komşusuyla temas halindedir (4'ü köşeden, 4'ü de kenarlardan), rutile faz yapısında ise koordinasyon sayısı u, 10'a eşittir (2'si kenardan, 8'i köşeden temas halindedir). Rutile ve anatase yapıda atomlar arası uzaklıklar farklıdır. Anatase yapıda Ti-Ti atomları arası uzaklık rutile yapıdakinden daha büyüktür fakat Ti-O atomları arasındaki uzaklık daha küçüktür.

Tavlama sırasında, yarı kararlı anatase ve brookite fazdan kararlı rutile faza doğru birinci derecede faz geçişi olur. Geçiş sırası deney koşulları, başlangıçtaki örneğin parçacık büyüklüğü, başlangıç fazı ve tavlama sıcaklığı gibi özelliklere bağlıdır. Saflık veya parçacık büyüklüğüne bağlı olarak 600 °C ve 1000 °C arasında herhangi bir sıcaklıkta anatase faz, rutile faza geçebilir.

1.5. Sol Jel Metodu

Kaplama yöntemi olarak sol-jel geniş olarak kullanılmaktadır. Sol jel yönteminin seçilmesinin sebebi yöntemin ucuz, kolay uygulanabilir, fabrikada seri üretime uygun olması ve gerektiğinde oda şartlarında yapılabiliyor olmasındandır Dinh ve ark, 2003). Ayrıca kaplama parametreleri ve kimyasalların rahatça değiştirilip istenilen kalınlık ve indiste film elde edilebilmesi tercih sebebi olmaktadır. Sol-jel yöntemi, cam, seramik, metal ve plastik altlıkların kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, yeni özellikler kazandırmak (optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi) amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir. Kullanılma amaçları olarak aşağıdaki alanları sayabiliriz.

- Aşınmaya dayanıklı kaplamaların yapılması (Weng ve ark, 2010)
- Optik amaçlı kaplamalar (örneğin; yansıtma özelliği olmayan TiO_2-SiO_2 kaplaması, lenslerde ve benzeri uygulamalarda)
- Fiber optiklerde
- Yüksek mukavemetli fiber üretimi (Na_2O-ZrO_2-SiO_2 fiberleri gibi)
- Elektronik ve manyetik malzemelerin üretimi (V_2O_5, WO_3, Fe_2O_3gibi

Sol jel prosesi kaplamalar, partiküller ve fiberler gibi çeşitli ürünlerin oluşturulmasında kullanılan çok yönlü bir yöntemdir. Metal alkoksit monomerlerinden, çeşitli inorganik ağların oluşturulduğu bu yöntem, ilk kez 1800'lerde keşfedilmiş ise de, 1930'ların başlarından itibaren üzerinde daha kapsamlı çalışılmaya başlanmıştır. 1970'lerde monolitik inorganik jellerin, yüksek sıcaklıkta erime yöntemi kullanılmadan, düşük sıcaklıklarda oluşturulması ve camlara dönüştürülmesi, bu konuya olan ilgiyi yeniden gündeme getirmiştir. Bu proses sayesinde, istenilen özelliklere (sertlik, optik transparanlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç) sahip homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedir. Ayrıca jelleşmiş çözeltinin viskozitesine ve jelleşme şartlarına bağlı olarak elde edilen ürünler; fiberler, monolitler, ince kalın film tabakaları ve tozlar gibi çeşitli formlarda oluşturularak, optik, koruyucu ve gözenekli filmler, optik kaplamalar, dielektrik ve elektronik kaplamalar, yüksek ısılı süper iletkenler, destek fiberler, dolgular ve katalizörler gibi özel uygulama alanlarında kullanılabilmektedir (Łukowiak ve ark, 2005; Venkatachalam ve ark, 2007).

Sol-jel yöntemi; metallerin ve tarihi eserlerin korozyona karşı korunmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra polimer ve porselen gibi malzemelerin kimyasallara ve neme karşı dayanıklılığının arttırılması, gaz geçirgenliğinin (CO_2, O_2 gibi) azaltılması, yüzey sertliği ve dayanımın arttırılması, plastik ve camların buğulanma ve buzlanmaya karşı korunması, otomotiv, gıda, beyaz eşya, cam, elektronik ve telekomünikasyon gibi pek çok sanayi alanında geniş kullanıma sahiptir.

Uçucu organik maddelerin insan sağlığına ve çevreye verdiği zararlardan dolayı içerisinde organik yapıların olmadığı ya da çok az oranda bulunduğu kaplama ürünleri, kaplama endüstrisinde büyük önem kazanmıştır. Sol-jel metodu ile alkoksi silanlardan hazırlanan kaplamaların metal ve plastik üzerine uygulamalarının çok başarılı olduğu; korozyon, aşınma ve çizilmeyi önlediği ve bu nedenle diğer tekniklerin yerine geçtiği bilinmektedir.

Sol-jel yönteminde, metal alkoksitlerin (Si, Ti, Al, Zn,…) asidik ya da bazik ortamda hidrolizini takiben kondenzasyonundan çeşitli inorganik ağ yapılar oluşturulmaktadır.

Sahip olduğu avantajlardan dolayı günümüzde kullanımı gittikçe artmaktadır. Sol-jel uygulamalarında "sol" kelimesi sıvı içindeki katı kolloidal parçacıkları, "jel" ise katı ve sıvı faz arasındaki fazı sembolize eder.

Sol-jel prosesi ile sol-jel kaplama yapımında pek çok metod kullanılmaktadır.

- döndürerek kaplama (spin coating) ve
- daldırmalı kaplama (dip coating) yöntemleri,

sol-jel kaplamada kullanılan iki ana tekniktir.

Döndürerek kaplama ile tek taraflı kaplama sağlanırken daldırılarak kaplamada tüm yüzeyler kaplanabilir. Her iki teknikte farklı kaplamalarda ve ince film (zar) uygulama çalışmalarında kullanılmaktadır.

Sol jel metodu, çeşitli kaplama işlemlerinde kullanılan en önemli tekniklerden biridir. Sol jel metodu başlangıç malzemesi olarak bir çözelti (sol) içerdiği ve bu çözeltiyi kullanarak jel elde ettiği için "Sol jel Metodu" adı altında toplanmıştır. Sol jel metodu, diğer metotlara oranla daha düşük sıcaklıklar (100-550°C) gerektirir. Sol jel metodu, organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır. Sol jel metodu cam, alümina, silisyum gibi değişik altlıklar üzerine farklı oranlarda ince, saydam, çok bileşenli film tabakaları oluşturmak için kullanılır.

Teknolojik olarak sol jel metodunun en önemli noktası; katılaşmadan önce sıvı sol ve solüsyonun; daldırma (dipping), döndürme (spin), püskürtme (sprey) yaygın metotları ile ince filmlerin hazırlanması için ideal olmasıdır. Bu metotların yanı sıra başka metotlar da mevcuttur. Diğer film kaplama metotları ile kıyaslandığında sol jel metodunun birçok avantaja sahip olduğu söylenebilir. Termal buharlaştırma ve püskürtme gibi klasik ince film oluşturma metotları ile karşılaştırıldığında sol jel metoduyla film hazırlanması daha az malzeme gerektirir ve daha ucuzdur. Sol jel metodunun diğer bir avantajı da film tabakalarının mikro yapılarını (gözenekli hacim, gözenek büyüklüğü ve yüzey alanı) tamamen kontrol

edilebilmesine olanak vermesidir. Daldırma ve döndürme metotları ile oluşturulan filmin mikro yapısı, film kaplama süresince buharlaştırma ve yoğunlaştırma oranının karşılaştırılması ve çözeltide kullanılan başlangıç maddesine bağlıdır. Filmin gözenek hacminin % 0 ile % 65, gözenek boyutunun 0,4 ile 5,0 nm ve yüzey alanının 1 ile 250 m^2/g arasında değişebileceği araştırmalarda gözlemlenmiştir. Sol jel metodunun avantaj ve dezavantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

Avantajları;

- Kaplanan filmin mikro yapısının (boşluk hacmi, boşluklu yapının boyutu, yüzey alanı) kolaylıkla kontrol edilmesine olanak tanır.
- Saf ve homojen filmler düşük ısılarda hazırlanabilir
- Gerekli alet ve makine çok basittir.
- Kaplanan malzemenin her yerinde aynı kalınlık elde edilebilir.
- Saf kaplama elde edilebilir.
- Farklı başlangıç maddeleri kullanılabilir.
- Hava kirliliğine sebep olmaz.
- Enerji tasarrufu sağlar.
- Hazırlanan ortamla etkileşmede bulunmaz.
- Sinterleme sıcaklığı kontrol edilebilir.
- Her türlü geometriye sahip malzemelere uygulanabilir.

Dezavantajları;

- Malzeme maliyeti fazladır.
- Kaplama işlemi uzun sürmektedir.
- Filmlerde karbon çökeltisi kalır.
- Kaplama sonucunda küçük gözenekler kalmaktadır.
- Kullanılan malzeme sağlığa zararlı olabilmektedir.
- İşlem sırasında malzeme kaybı fazladır.

1.6. Daldırma Metodu

Daldırmalı kaplama prosesi, kaplanacak tabakanın (yüzeyin) sıvının içine daldırıldığı ve sıcaklık ve atmosfer koşullarının kontrol edildiği ortamda aynı hızla geri çekildiği bir prosestir. Serbest titreşim ile çok az sarsıntılı hareketlerle yüzey kaplamaları daldırma prosesleri için yaygındır. Düz ve tek yapılı kaplama kalınlığı, hız kontrolünün titizlikle yapılmasına ve olabildiği kadar düşük titreşimli kaplama yapılmasına ve de sıvı yüzeyine bağlıdır. Kaplama kalınlığı esas olarak daldırıp çıkarma hızı, katı içeriği (bileşimi) ve sıvı viskozitesi tarafından tayin edilir.

Bu metot genelde saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Daldırarak kaplama metodu, hazırlanan çözelti içine kullanılan altlık malzemesinin belirli bir hızla daldırılıp ve yine aynı hızla geri çekilmesi esasına dayanır. Daldırma ile kaplama metodu beş aşamada gerçekleşir. Bu işlemler; daldırma (a), yukarı çekme (b), kaplama (c), süzülme (d), buharlaşma'dır (e). Bu işlem sonucunda film oluşturulur. Kaplanan filmin kalınlığı çözeltinin bileşenlerine, altlık malzemenin çekilme hızına ve viskoziteye (sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç) bağlıdır.

Daldırma metodunun avantajları olarak;

- Düzgün bir kaplama elde edilmesi,
- Kaplama kalınlığının, kolayca kontrol edilebilmesi,
- Çok katlı kaplama yapılabilmesi,
- Kaplanacak cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilebilmesi sayılabilir.

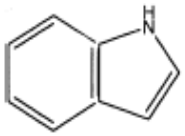
Alkol gibi uçucu çözücüler kullanılarak yapılan kaplamalarda süzülme safhasına gerek yoktur. Hareket halinde olan taşıyıcı, çözeltiye daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği kaplama bölgesinden dışarıya çıkarken sıvının bir kısmını dışarıya sürükler ve alan üzerinde çözelti ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Kaplama ve süzülme aşamasında sözü edilen sınır tabaka, iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte yukarı hareket ederken, dış tabaka ters yöne doğru hareket ederek çözeltiye geri döner. Kaplanan filmin kalınlığı yukarıya ve

aşağıya hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının (streamline çizginin) şiddetine bağlıdır. Film kalınlığını ve streamline'ın durumunu film kaplama bölgesindeki altı kuvvet kontrol eder.

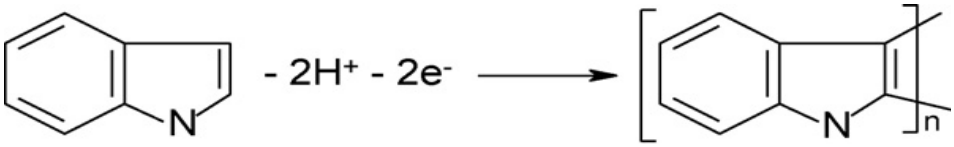
- Viskozite nedeniyle hareketli taşıyıcının yukarıya doğru çekme kuvveti
- Yerçekimi kuvveti
- Sıvının konkav eğrisinde yüzey gerilimi bileşke kuvveti
- Kaplama bölgesine gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti
- Yüzey gerilim gradyanı
- Ayırma ve birleştirme basıncı (1 μm'den ince filmler için çok önemli)

1.7. Poliindol

İndol ve türevleri kolayca oksitlenirler. Ancak indol ve türevlerinden elde edilen filmler hava ortamında yüksek kararlılığa sahiptir ve elektrokromik özellik gösterirler (Düdükçü ve ark, 2008b). Bu özellikler pirol ve anilinle karşılaştırıldığında daha iyidir (Düdükçü ve Köleli, 2008a). Poliindol filmler genellikle elektrokimyasal yükseltgenme ile sentezlenir (Düdükçü ve ark, 2008b). Elektrokimyasal olarak poliindolü 1982 yılında ilk kez Garnier ve Touirillon sentezlemiştir. Günümüzde ise sahip olduğu avantajlardan dolayı ve geniş uygulama alanına sahip olması nedeniyle pek çok çalışma yapılmaktadır (Khaled, 2008; Zhou ve ark, 2010a; Zhou ve ark, 2010b; Sazou, 2002; Talbi ve Billaud,1998a; Düdükçü ve Köleli, 2006).

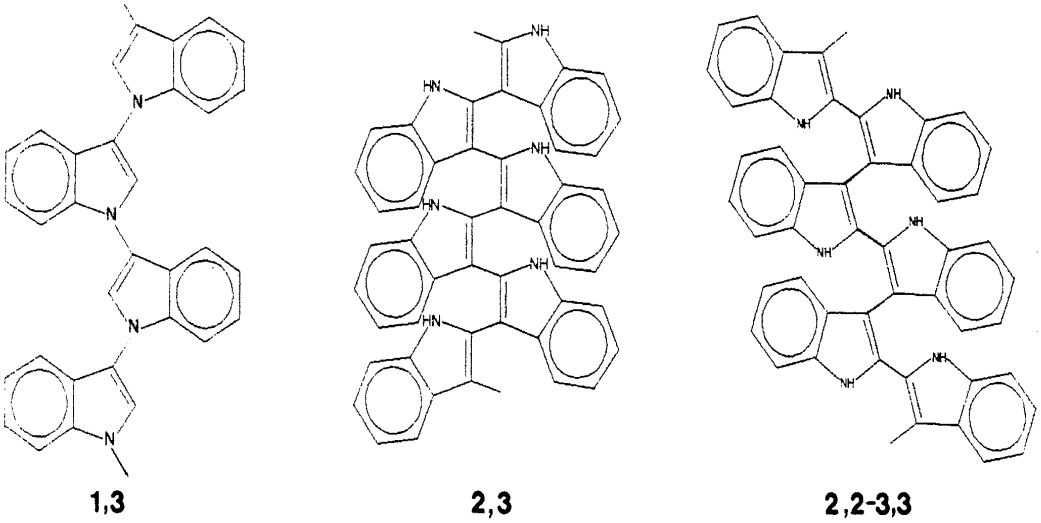


Şekil 1.1. İndol



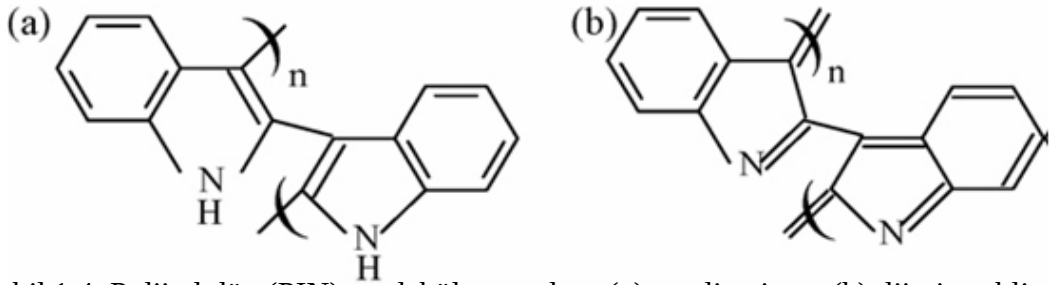
Şekil 1.2. Poliindolün (PIN) sentezlenmesi

İndol kolayca yükseltgenmesine rağmen polimerleşme mekanizması tam olarak açıklanamamıştır bu alanda pek çok çalışma yapılmaktadır. Poliindol için 1,3:2,3:1,1-3,3 ve 2,2-3,3 şeklinde farklı yapılar bildirilmiştir. Son zamanlarda makromoleküler zincirde 3,3 bağlanmanın tekrarlandığı kabul edilmektedir.



Şekil 1.3. Poliindolün 1,3-,2,3-,2,2-3,3 bağlanma yapıları (Sareji ve ark, 1998).

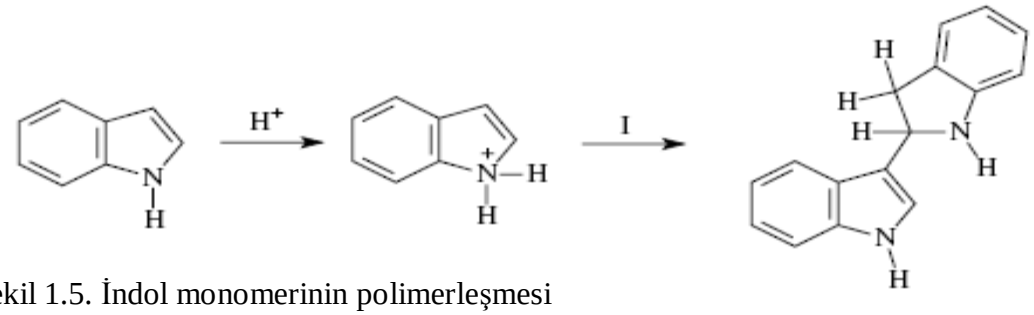
Doplanmamış durumda, poliindol indirgenebilir ya da yükseltgenebilir. İndirgenmiş haline enediamin yükseltgenmiş haline ise diimin adı verilmektedir (Baibarac, ve ark, 2009).



Şekil 1.4. Poliindolün (PIN) moleküler yapıları; (a) enediamin ve (b) diimin şekli

Eşleşmemiş elektron çiftleri delokalize olduğu için ve aromatik sistemdeki p-elektronlarının etkisinden dolayı indol zayıf asitlerle reaksiyona girer. Ancak bileşimi belli tuzlar yerine yüksek moleküler bileşik (dimerler, trimerler) yapısındaki

asitlerle reaksiyona girebilirler. İlk basamak protonlama ve katyon oluşumudur. Bu katyon değişmeyen bir indol molekülü ile reaksiyona girer ve böyle devam eder (Popova, 2007).



Şekil 1.5. İndol monomerinin polimerleşmesi

Herhangi bir katkı maddesi olmaksızın akımı ileten organik kökenli polimerler "saf iletken polimerler" veya "sentetik metaller" olarak bilinmektedir. Yapılan yayınlarda ilk elde edilen polimerlerin yalıtkan özellikte olduğu bildirilmiştir. Ancak polimerlerin iletken özellik taşıyabileceği öğrenildikten sonra iletken polimerlere ilişkin yoğun çalışmalar yapılmaktadır. İletken polimerler kolay üretilebilir olmaları, fiziksel, elektriksel ve mekanik özellikleri nedeniyle pek çok alanda kullanılmaktadır (Düdükçü, 2004).

İletken polimerlerin en ilginç yönü, uygulanan potansiyele bağlı olarak iletken ve yalıtkan yapıları arasında tersinir olarak dönüşebilmesidir. Polimerler indirgenmiş formda yalıtkan, yükseltgenmiş formda iletkendir (Düdükçü, 2004).

Poliiindol havada kararlıdır ve iletkenliği sentez tekniğine ve dopant iyonların yapısına bağlı olarak yaklaşık 10^{-3}-10^{-1} S/cm arasında değişmektedir (Billaud ve ark, 1994; Syed Abthagir ve ark, 2004). Poliindol elektrokromik özelliğe sahip bir polimerdir. Poliindol doplanmış formda yeşil, doplanmamış formda sarıdır.

Poliindol özellikle elektrokromik cihazlar, elektrokataliz, farmakoloji, sensör materyali olarak çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Ryu ve ark, 2003).

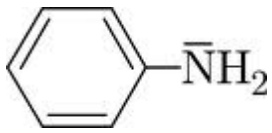
Organik bileşiklerin elektropolimerizasyonla elektrot yüzeyine polimer şeklinde tutturulması elektrokimyasal çalışmalarda oldukça ilgi toplayan bir alandır. Yüzey polimerleri elektronik parçalar, yenilenebilir ikincil piller, analitik sensörler ve günlük yaşam içerisinde potansiyel uygulamalara sahip olmasından dolayı oldukça dikkat çekmektedir (Saraji ve ark, 1998).

Poliindol filmler aynı çalışma koşullarında çeşitli asit çözeltilerinde ($HClO_4$, H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, CH_3COOH) çöktürüldü. Diğer polimerlerde görüldüğü gibi filmin elektro aktifliği dopant anyonun bazikliğine bağlıdır. Perklorik asit ($HClO_4$) içerisine oluşturulan polimer en yüksek elektro aktifliği göstermiştir. Anyonun bazikliği arttıkça oluşan filmin elektro aktifliği azalmaktadır.

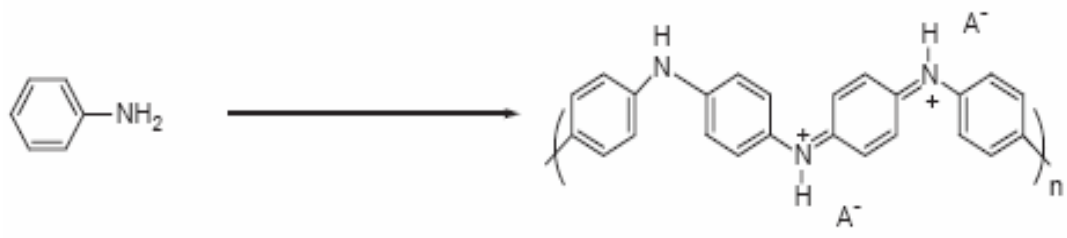
Polindol filminin iletkenliği ve elektroaktifliği ortamın pH sına bağlıdır. Eğer pH >7 ise elde edilen film elektro aktif değildir. pH<5 ise polimer film iletken yapıda, pH >5 ise yalıtkan yapıdadır.

1.8. Polianilin

Polianilin üzerinde geniş olarak çalışılan en önemli iletken polimerlerden bir tanesidir. Polianilin korozyon dirençli kaplamalar, iletken nano tüpler, ışık yayan diyot cihazlar, şeffaf iletkenler, elektrokromik maddeler gibi pek çok uygulama alanına sahiptir (Martyak ve McAndrew, 2007; Radhakrishnan ve ark, 2009). Polianilin önceleri siyah olarak sentezlenmiştir. Bu yüzden anilin siyahı olarak adlandırılmıştır. Ancak daha sonraki yapılan çalışmalar anilinin farklı renklerde olduğunu göstermiştir. Günümüzde ise pek çok katkı maddesi ile polianilinin hem rengi değiştirilebilmekte hem iletkenliği ve dayanımı gibi pek çok özelliği geliştirilebilmektedir. Polianilin esnek ve faydalı bir polimerdir. Yarı iletken bir metal kadar iletkenlik özelliğine sahip olabilmesinin yanında iletkenlik istenmeyen izolasyon uygulamalarında da kullanılmaktadır. Polianilinin çözünebilme ve organik kimyasallarla karışabilme özelliğine sahiptir. Püskürtülme ve boyanabilme özelliklerine sahiptir ayrıca çeşitli şekiller alabilmektedir.

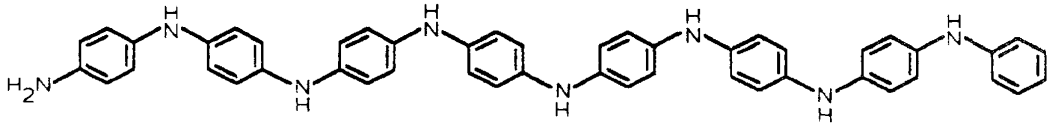


Şekil 1.6. Anilin

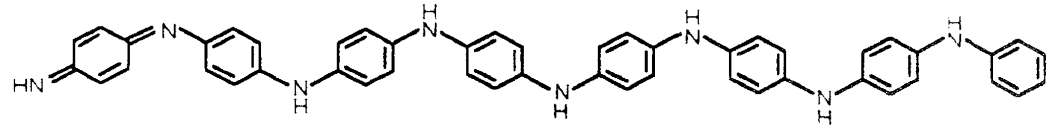


Şekil 1.7. Anilin monomerinin polimerleşmesi

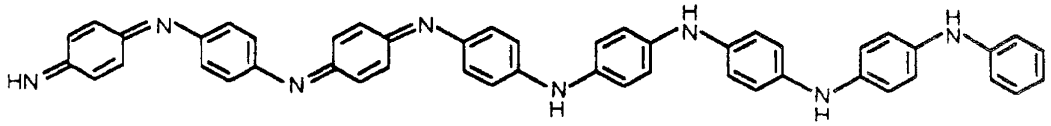
PAN kimyasal ve elektrokimyasal olarak üretilebilir, üretilen polimer iletken polimerdir. PAN'nin temel yapısı dört farklı yükseltgenmiş hali olan leucomeraldin yapısıdır. Ara yükseltgen haller protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigralin halleridir (Özyılmaz, 2004).



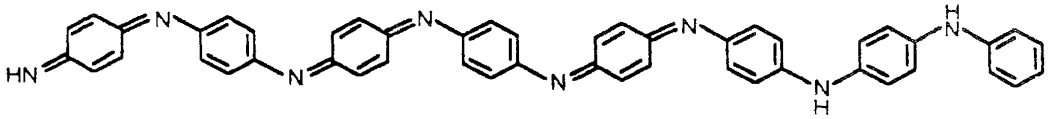
Leucoemeraldin



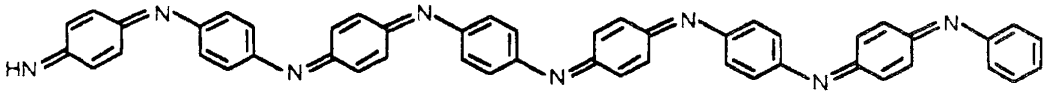
Protoemeraldin



Emeraldin



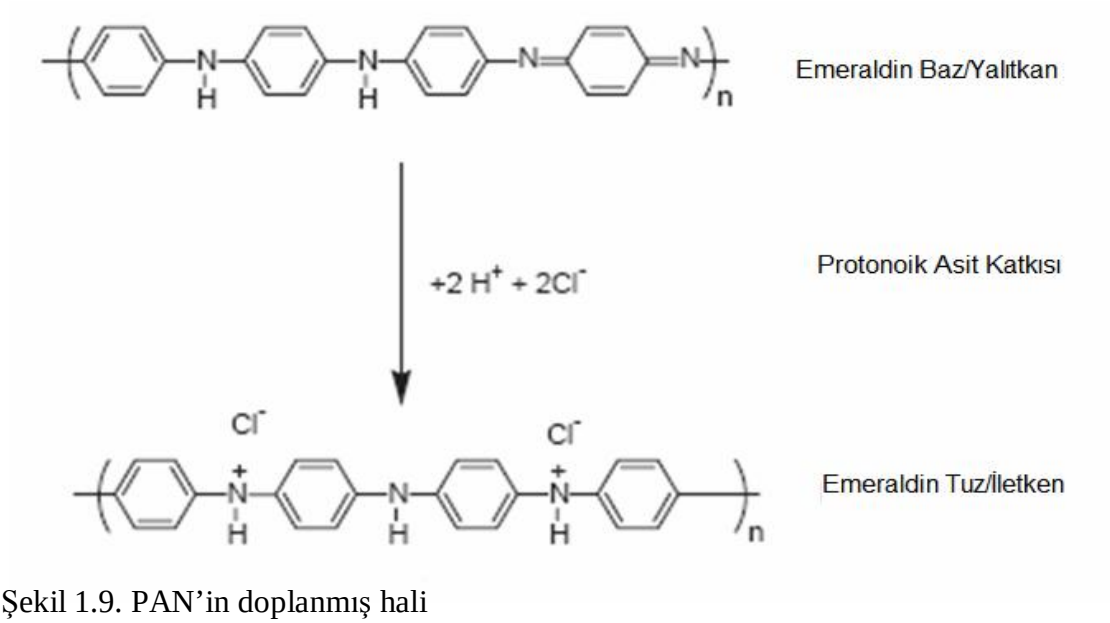
Nigranilin



Pernigranilin

Şekil 1.8. Leucomeraldin ve onun yükseltgenmiş halleri (Özyılmaz, 2004).

PAN genellikle kimyasal ve elektrokimyasal olarak emeraldin tuzu olarak hazırlanır. Bazla muamele edilerek emeraldin baz yapısı elde edilir. Doping işlemi PAN'nin elektriksel iletkenliğini değiştirir. Eğer protonlama ile doping işlemi yapılırsa elektriksel iletkenliği artar, proton çekilir ise elektriksel iletkenliği azalır (Zarras ve ark, 2003).



Şekil 1.9. PAN'in doplanmış hali

Polianilin başlıca iki temel birim içerir. Birincisi tekrarlanan birimi iki benzoid halka içeren tamamen indirgenmiş yapı ve ikincisi, tekrarlanan birimi bir benzoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen yükseltgenmiş yapıdır.



Amin yapısı (İndirgenmiş baz) Benzoid yapı

Amin yapısı (Yükseltgenmiş baz) Kinonoid yapı

Şekil 1.10. Polianilinin İndirgenmiş ve yükseltgenmiş yapıları

PAN'nin yapısı için pek çok öneri yapılmıştır. Ancak en çok önerilen yapı aşağıdadır.

$$\{[-(C_6H_4)–NH-(C_6H_4)-NH]_{1-y}[-(C_6H_4)–N=(C_6H_4)=N-]_y\}_n$$

Yukarıdaki genel formülde **y** = 0 için leucomeraldin, y =0,25 için protoemeraldin, y=0,5 için emeraldin, y = 0,75 için nigranilin ve y=1 için pernigranilin yapıları oluşmaktadır. n ise polimerleşme derecesini göstermektedir (Özyılmaz, 2004).

1.9. Korozyon

Metal ve alaşımların dolayı ile olan etkileşimi sonucu kimyasal ve elektrokimyasal ya da fiziksel çözünme sonucu aşınmasıdır. Korozyonun bir diğer tanımı metallerin çevreleriyle elektrokimyasal tepkime vererek aşınmasıdır.

Metallerin mekanik olarak aşınması yani sadece fiziksel değişime uğraması korozyon değildir. Ama bazen oluşan elektrokimyasal tepkime yanında fiziksel aşınma da gerçekleşir ya da fiziksel aşınma korozyonun sebebi olabilir. Yine metal olmayan maddelerin aşınması ya da kimyasal tepkime vermesi korozyon değildir. Bu nedenle korozyon terimi metallerin kimyasal ya da elektrokimyasal aşınmaları için kullanılır.

Metaller, enerji, emek ve para harcanarak cevherlerden elde edilir. Metaller termodinamik olarak en kararlı olduğu hale yani doğada bulunduğu haline, oksitleri, sülfürleri haline dönme eğilimindedir bu nedenle kolaylıkla oksijen, su, sülfürlü bileşikler gibi maddelerle tepkime verirler.

Metali termodinamik bir sistem olarak ele alırsak, metalin doğadaki en kararlı hali aynı zamanda en küçük enerjili, en düşük entropiye sahip halidir. Endüstride kullanılan metal haline çevrilirken yüksek enerji verilir, entropisi arttırılır ve kararsız bir sisteme dönüştürülür. Yüksek enerji ile kararlılık ters orantılı olduğu için metale ne kadar yüksek enerji verilirse kararlılığı o kadar az demektir. Yani metal ne kadar aktif ise korozyona uğrama eğilimi o kadar fazla demektir. Korozyon sonucu oluşan ürüne ise korozyon ürünü denilir (Toprak, 2007).

1.10. Korozyonun Önemi

Metalin korozyona uğraması ekonomik açıdan, güvenlik açısından ve kaynakların korunup çevresel kirlenmenin engellenmesi için önemlidir. Endüstride kullanılan metaller için ciddi yatırımlar yapılmaktadır. Amaçlanan ise bu metalin uzun süre defalarca kullanılmasıdır. Korozyona uğrayan metal ise işe yaramaz ve her defasında yenisini almak gerekir. Sadece yenisini almak için harcama yapılmaz bunun yanı sıra ayrıca bu yeni alınan malzemenin korozyona karşı korunması ve korozyonu önleme giderleri vardır. Bunların dışında korozyon sonucu üretime ara vermek zorunda kalınabilir. Üretilen ürün ziyan olabilir ya da kirlenebilir. İstenilen performans ve verimde düşüş olur. Aşırı dizayndan kaynaklanan giderler ortaya çıkar. Bu da her defasında yeni harcamalar demektir. Bu yüzden ekonomik açıdan korozyonun önlenmesi gerekir.

Korozyona uğrayan sistemlerde sızıntılar, kaçaklar, patlamalar ve zayıflamalar olabilir. Aynı zamanda sistem tamamen çökebilir. Bunların sonucunda üretim sırasında ölümler, yaralanmalar, zehirlenmeler ya da radyasyona maruz kalma, yangın çıkması gibi olaylar olabilir. Tüm bu etkiler insan güvenliğini ve işletmenin güvenliğini tehdit eden unsurlardır.

Aynı iş için defalarca metal kullanılması sınırlı olan metal rezervlerini hızla tüketir. Kaynakların hızla tüketilmesi yerine bir metalden en uzun süre en fazla verim nasıl alınır? Bunun cevabı bulunmalıdır. Korozyona uğramış kullanılamaz hale gelen metalin yerine yenisinin getirilmesi demek, hammadde kaynaklarının, insan emeğinin, enerjinin korunamaması demektir. Metallerin korozyona uğramasıyla kaynaklarda çok büyük kayıplar yaşanır.

Korozyon olayları elektrokimyasal olduğundan korozyon hızını belirlemek için de birçok elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir. Ancak dıştan uygulanan bir gerilime dayalı bu yöntemlerin güvenilirliği metal yüzey yapısını bozmasından dolayı tartışma konusudur. Bu yüzden yakın geçmişte geliştirilmiş olan alternatif akım impedans (AC) yöntemi önem kazanmıştır. AC impedans yöntemi ile belirlenen de polarizasyon direnci olup, buna ek olarak çift tabaka kapasitesi de bu yöntemle belirlenebilmektedir. Ayrıca çok yüksek dirençlere sahip olan sistemlerin

dirençlerinin ölçülebilmesi diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır (Toprak, 2007).

1.11. Çalışmanın Amacı

Poliindol ve polianilin kendine has pek çok özelliğe sahiptir. Bu nedenle her iki polimer pek çok ortamda, pek çok yüzeyde ve pek çok alanda uygulama yapılması için çalışılmıştır. Ancak homopolimerlerin sahip olduğu özelliklerin belirli bir sınırı vardır. Bu nedenle günümüzde kopolimer sentezi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Çünkü kopolimerler, üretildiği monomerlerin homopolimerlerinin sahip olduğu özelliklere sahip olmaktadır. Ürün özelliklerini geliştirmek amacıyla kopolimer çalışmaları önem kazanmaktadır. Kopolimerler üzerine pek çok çalışma yapılmasına rağmen indol ve anilin üzerine çok az çalışılmıştır. İndol ve anilinin elektrokimyasal kopolimer sentezi üzerine başka bir çalışma bulunmamaktadır.

TiO_2 içeren polimerler özel yüzey özelliklerine, esneklik, şekil alabilme ve yüksek dielektrik sabiti gibi yeni özelliklere sahip olurlar. Bunun yanı sıra TiO_2'in paslanmaz çeliğin korozyonunu önlediği bilinmektedir.

Tüm bu nedenlerden dolayı, bu çalışmada öncellikle anilin ve indol içeren kopolimerin elektrokimyasal olarak paslanmaz çelik üzerine sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen kopolimerin yapısı, morfolojisi, elektrokimyasal sentez özellikleri ve korozyon dayanımları araştırılmıştır. Ayrıca, sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik üzerinde indol-anilin kopolimeri elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kopolimerlerinde yapısı, morfolojisi, elektrokimyasal sentez özellikleri ve korozyon dayanımı incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonunda monomerlerin oranlarının değişmesiyle kopolimerin özelliklerinin değiştiği görülmüştür. Bunun yanı sıra sentez yapılan yüzeyin değişmesiyle birlikte kopolimerin morfololojisinde, yüzeye tutunabilme özelliğinde ve korozyon dayanımında önemli değişimler olmuştur.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Talbi ve Billaud (1998a), İndol ve 5-siyanoindolün elektropolimerizasyonu ile elektroaktif polimer filmler oluşturmuştur. Bu filmlerin $LiClO_4$ ve asetonitril içeren çözeltideki FT-IR spektroskopisi alınmıştır. Sonuçlar redoks reaksiyonlarının aynı olduğunu göstermiştir. Monomer birimleri arasındaki birleşme C_2 ve C_3 arasında oluşmuştur. Bunun aksine polindol ve poli(5-siyanoindol) HCl ya da $HClO_4$ içerisinde tarandığında elektrokimyasal davranışlarında farklılıklar ortaya çıkmıştır. Her iki polimerde de iki çeşit tersinir redoks prosesi gözlenmiştir. Bu dönüşüm poliindolde pH'dan bağımsız gerçekleşmiştir. Poli(5-siyanoindol) de ise bu reaksiyon pozitif potansiyellere doğru çıkıldığında pH'ya bağlı olduğu görülmüştür. Bu olayın, polimer ile elektrolit çözeltisi arasındaki proton ve elektron değişimiyle ilgili olduğu düşünülmüştür. Pozitif potansiyel azaltıldığında pH'dan bağımsız diğer bir redoks dönüşümü oluşmuştur. Bu sadece elektron değişimi nedeniyle olmuştur. Poli(5-siyanoindol)'ün asit çözeltilerinde oluşan tersinir redoks reaksiyonlarından yola çıkılarak bir mekanizma önerilmiştir. PI ve P5CNin elektrokimyasal sentezi platin elektrot üzerinde azot atmosferinde (0,1 $moldm^{-3}$) indol ve (0,05 $moldm^{-3}$) 5-siyanoindol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak asetonitril ve $LiClO_4$ (0,15 mol dm^{-3}) tuzu kullanılmıştır. Polimerleştirme hem potansiyostatik hem voltametrik teknikle yapılmıştır.

Syed Abthagir ve ark (1998), elektrokimyasal olarak hazırlanmış poliindol ve polikarbozal perkloratların iletkenlik değişimi sıcaklığa ve zamana bağlı olarak incelemiştir. Bu inceleme bozunma sürecinin ve iletkenlik mekanizmasının anlaşılması için yapılmıştır. Bozunma davranışları termogravimetri teknikleri ve diferansiyel termal analiz yöntemleri teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Termal reaksiyonlarda dopantlar yitirilmiştir ve ardından polimerin iskeleti bozunmuştur. Bu çalışma, poliindol ve polikarbazolun bozunma sıcaklığının literatürde verilen polianilinin, polipirolün ve politiyofenin bozunma sıcaklığından daha yüksek olduğunu göstermiştir. Polimerin, bozunma aktivasyon enerjisi üç yöntemle araştırılmıştır ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Bu yöntemler Arrhenius, Mott ve variable range hopping yöntemleridir. Bu çalışmada lityum perklorat destekli

asetonitril çözeltisi içerisinde indol ve karbazol, Ag referans elektrot kullanılarak Pt üzerinde polimerleştirilmiştir. Polimerleştirme azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Poliindolün iletkenliği $1,5x10^{-2}$ Scm^{-1}ve polikarbazolün iletkenliği $5x10^{-4}$ Scm^{-1} olarak bulunmuştur. İletkenliğin zamanla ve sıcaklıkla değişimi ve kütlenin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Sıcaklıkla metalin korozyona karşı dayanımını ölçmek için elektrokimyasal yöntemler kullanılmamıştır ve sadece platin üzerinde çalışılmıştır.

Sazou (2002), bu çalışmada demir üstündeki poliindolün kararlılığı çalışmıştır. Tetrabütil- amonyum tetrafloro-borat($N(Bu)_4BF_4$) içeren asetonitril çözeltisi içerisinde indolün potansiyostatik polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme akım değişimiyle demir elektrot üzerinde anodik yükseltgenmeyle yapılmıştır. Suyun, indolün (In) ve $N(Bu)_4BF_4$'ün miktarına göre sistemin özelliği değişmiştir. Düşük derişimlerdeki $N(Bu)_4BF_4$ miktarlarında indolün polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir ve suyun varlığı polimerleşmeyi artırmıştır. Ayrıca, suyun arttırılması demirin çözünürlüğünün artmasına neden olmuştur. Fe/polimer ara yüzeyinde Fe^{3+} derişiminin arttırılmasıyla polimer filminin mekanik dayanımı artmıştır. Bu dinamik davranışların nedeninin Fe polimer ara yüzeyinde Fe^{3+} iyonlarının artmasından dolayı poliindol filminin bozunup ve yeniden oluşmasının temeli olduğu düşünülmektedir. Demirin çözünmesine bağlı indolün polimerleşme kinetiği Fe^{3+} iyonlarıyla indolün katalitik yükseltgenmesiyle artmıştır. Susuz asetonitril, tetrabütil amonyum tetraflora borat ve % 99,99 saflıkta demirle çalışılmıştır. Su miktarı 5 mM altında tutulmuştur. Deney azot atmosferinde 293 K'de gerçekleştirilmiştir. Polimerleştirme -0,2 V ile 1,2 V arasında tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Suyun varlığı polimerleşmeyi başlatmış ve arttırmıştır. Havada ve suda kararlı mavi siyah bir film elde edilmiştir.

Ryu ve ark (2003), poliindol (PIN) ve poli(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole) (pDMcT) elektrokimyasal yükseltgenme metoduyla sentezlemiştir. PI ve pDMcT'ün polimerleşmesi ve yapısı FT-IR analizi ile tespit edilmiştir. Indol ve DMcT'nin monomeri ve polimeri karşılaştırılarak bu ölçüm yapılmıştır. PI/DMcT ve PI/pDMcT kompozitleri hazırlanıp fizikokimyasal özellikleri çalışılmıştır. Tutturucu olarak tetrafloroetilen polimeri kullanılmıştır. Özellikle elektrokimyasal çalışmaların

öncesinde ve sonrasında elektrokimyasal özellikleri ölçülmüştür ve reaksiyonları üzerinde çalışılmıştır. Galvanostatik yöntemle elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0,1 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 2,0 ile 4,0 V potansiyel aralığında anodik-katodik tarama yapılmıştır. İndirgenme kapasitesi 10 döngüden sonra yaklaşık 75 mAh/g olmuştur. Bu nedenle, bu maddenin şarj edilebilir pillerde elektrot olarak kullanılabileceği düşünülmüştür. Bir metal doplaması yapılmamıştır ve katalitik etkisine bakılmamıştır.

Tuken ve ark (2004a), $LiClO_4$ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde anilinin doğrudan yükseltgenmesiyle yumuşak çelik üzerinde polianilin film oluşturmuştur. Çünkü yüzeyde yeterli pasiflik oluşturulamamıştır. Pasifleşmeyen metaller monomerin yükseltgendiği potansiyel bölgesinde şiddetli çözünmeye uğramaktadır. Pasifleştirme, yüzeydeki polimer filminin kararlılığını korumaktadır. Bu nedenle elektrot yüzeyinde, sulu okzalik asit çözeltisi içerisinde, oldukça ince polianilin (PANi) ve polipirol birincil kaplaması oluşturulmuştur. Daha sonra oluşturulan filmin üzerine ACN-$LiClO_4$ içerisinde polianilin kaplanmıştır. PANi/PANi ve PPy/PANi kaplı yumuşak çelik örneklerin korozyon davranışları % 3,5'lik NaCl çözeltisinde araştırılmıştır. Bu amaçla anodik polarizasyon eğrileri, açık devre potansiyeli ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Sonuçlar uzun zaman aralıklarında yumuşak çeliğin korozyonunun önlenmesinde PPy/PANi kaplamasının daha etkin olduğunu göstermiştir. Bu davranış PPy/PANi'nin daha iyi engelleme yapmasına bağlanmıştır. Korozif ortam içerisinde 240 saat bekleme sonunda PPy/PANi kaplama % 97 etkinlik göstermiştir.

Tüken ve ark (2004c), öncesinde oldukça ince bir polipirol tabaka ile kaplanmış olan yumuşak çelik elektrot üzerine poliindol sentezlemiştir. Her iki sentez içinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Birincil PPy kaplamanın sentezi için okzalik asit çözeltisi kullanılmıştır. PI film asetonitril içerisindeki 0,15 M $LiClO_4$ çözeltisi içerisinde üretilmiştir. PPy/PI kaplamanın korozyon davranışları % 3,5'lik NaCl çözeltisinde araştırılmıştır. Bu amaçla anodik polarizasyon eğrileri, açık devre potansiyeli-zaman eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Bu kaplama uzun bir zaman (yaklaşık 190 saat) mükemmel bariyer etkisi göstermiştir ve belirgin bir anodik koruma sağlamıştır. Korozif çözelti

içerisinde 240 saatlik daldırıldıktan sonra koruma etkinliği % 98,9 olarak hesaplanmıştır.

Biallozor ve Kupniewska (2005), bu çalışmada aktif metaller üstüne iletken polimerlerin elektropolimerizasyonu ve özellikleri üzerine yapılan çalışmaları anlatmıştır. Korozyona karşı koruma için iletken polimer kaplama ve iletken polimerler üzerine metallerin elektrokristalizasyonu uygulamaları anlatılmıştır. İletken polimerler metal yüzeyine elektrokimyasal biriktirilmesi sadece metallerin anodik çözünme hızı azaltıldığında gerçekleşebilir. Elektrokimyasal polimerleşme metal yüzeyi önceden pasifleştirilerek ya da elektrokimyasal polimerleşme aşırı gerilimi azaltılarak gerçekleştirilmektedir. Farklı yüzeylerde oluşan polimer filmlerin morfoloji, iletkenlik ve diğer fizikokimyasal özellikleri farklılık göstermektedir. İletken polimerler nötr ve asitli ortamlarda aktif metalleri korozyona karşı korumaktadırlar. Kompozit iletken polimer kaplama uygulamaları aktif metalleri korozyona karşı korumada yeni bir alan oluşturmaktadır.

Tüken ve ark (2005), $LiClO_4$ içeren asetonitril içerisinde (ACN-$LiClO_4$) nikel kaplı yumuşak çelik (MS/Ni) üzerine poliindolün (PI) elektrokimyasal sentezi çalışmıştır. Bir mikrometre kalınlığındaki nikel kaplama uygun banyo çözeltisi (ağırlıkça %: 30 $NiSO_4$, 1,0 $NiCl_2$, 1,25 H_3BO_3; pH: 5,6–6,2) içerisinde galvanostatik olarak MS üzerine biriktirilmiştir. Sonra dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak ACN-$LiClO_4$ içeren 0,2 M indol çözeltisinden PIN film sentezlenmiştir. Film oldukça düzgün ve homojen olarak elde edilmiştir. MS/Ni ve PIN kaplı MS/Ni örneklerin korozyona dayanımı % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde belirlenmiştir. Bunun için elektrokimyasal impedans spektroskopi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyelleri (E_{OCP}-t) zaman diyagramları kullanılmıştır. Poröz nikel kaplama yüzeyde bariyer özelliği göstermiştir ve MS için belirli bir koruma sağlamıştır. Ama geçirgenliği hızla artmıştır ve MS'i korumayı başaramamıştır. Polimer kaplı nikel kaplama uzun zaman aralıklarında korozif ortamda önemli derece de koruma göstermiştir. Polimer film etkili bir korozyon önlemeye sahiptir ve korozif saldırılara karşı düşük geçirgenlik göstermiştir.

Me´zlova´ve ark (2005), yeni iletken maddeler üretmek amacı ile organik çözücüler içerisinde thieno[3,2-b]indole (TI), 6-methoxythieno[3,2-b]indole (MeOTI) ve N-methylthieno[3,2-b]indole (N-MeTI)'ün elektropolimerizasyonu gerçekleştirmiştir. Elektroaktif polimer filmlerin platin elektrot üzerindeki yapıları ele alınarak TI ve MeOTI anodik yükseltgenmesi dönüşümlü voltametri, quartz mikrobalans, MALDI-TOF, FT-IR spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi yöntemleriyle açıklanmıştır. MALDI-TOF yöntemi ile kısa zincirli oligomerleri içeren filmlerin kütle spektrometresi incelenmiştir. FT-IR çalışmaları ve moleküler orbital hesaplamaları tiyofen ve fenil halkaları üzerinde oluşan polimer eşleşmelerini göstermiştir. Çeşitli polimer filmlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri arasında büyük farklılıklar gözlenmiştir. Buna farklı monomerlerdeki yan grupların elektron verme özellikleri ve sahip oldukları bölgeler neden olmuştur. Yan gruplar sadece elektriksel aktiviteye, zincir uzunluğuna ve film morfolojine etki etmeyip aynı zamanda elektropolimerizasyon bölgesini oluşturmuştur.

Xu ve ark (2005), titanyum dioksit doplu polianilin polimerizasyon sırasında gerçekleştirmiştir. Ortalama 20 nm çapında TiO_2 nanoparçacıkları polianilini doplamakta kullanılmıştır. TiO_2'in doping etkisi taramalı elektron mikroskopu (SEM), Fourier taşımalı infared spektroskopisi (FT-IR), enerji dağılım spektrometresi (EDS) ve elektriksel iletkenlik ölçümleriyle hesaplanmıştır. SEM çalışmaları TiO_2 nanoparçacıklarının kompozit morfolojisi üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. FT-IR analizleri TiO_2 ile polianilin arasındaki etkileşmelerin öncelikle H bağlarının yapısına dayandığını göstermiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucunda düşük TiO_2 bileşenli kompozitin iletkenliğinin katkısız PANi'den çok daha yüksek olduğu ve TiO_2 bileşiminin artmasıyla iletkenliğin azaldığı gözlenmiştir.

Ocón ve ark (2005), iletken polipirol elektrotlar yumuşak çelik elektrotlar üzerinde elde etmiştir. Polimerizasyon, sulu bir çözeltide galvanostatik elektropolimerizasyon yöntemi ile yapılmıştır. Doplu ve doplu olmayan kaplanmış elektrotların elektrokimyasal değerleri çıplak yumuşak çelik elektrotlarınki ile karşılaştırılmıştır. Doplanmamış polipirol kaplı elektrotlar korozyon oluşumuna karşı başarılı bir koruma sağlamıştır. Sonuçlar kaplanmış polimer filmlerin elektrot

potansiyelini daha pozitif potansiyellere doğru kaydığını göstermiştir. Ancak doplanmamış polipirol film, oksijen indirgenmesi ve demir çözünürlüğü arasında dikkate değer bir sinerji oluşmuştur.

Tüken ve ark (2006b), polipirol kaplı bakırın üzerine poliindolün elektrokimyasal sentezini yapmıştır. Birincil PPy kaplamanın sentezi okzalik asit çözeltisinde yapılmıştır, üstte yapılan PI film asetonitril içerisindeki 0,15 M $LiClO_4$ çözeltisi içerisinde üretilmiştir. PPy/PIN ve PPy kaplamaların korozyona dayanımı % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde belirlenmiştir. Bunun için elektrokimyasal impedans spektroskopi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman (E_{OCP}-t) diyagramları kullanılmıştır. PPy kaplamalar korozif ortamın saldırılarına karşı fiziksel bariyer oluşturmaktadır ve bakır korozyonunu azaltmaktadır. Bu kaplamaların yüzeyde oksit tabaka oluşumunu arttırarak bakırı anodik olarak koruduğu görülmüştür. Bu etki PPy/PIN kaplamada PPy kaplamaya göre çok daha fazla olmuştur. PPy/PIN kaplama PPy ile karşılaştırıldığında; PPy/PIN kaplama düşük geçirgenliğe ve yüksek kararlılığa sahip olduğundan dolayı uzun periyotlarda etkili bariyer özelliği göstermiştir. 200 saatlik daldırma süresi sonunda toplam porozite değeri PPy/PIN için % 5,23, aynı değer PPy için % 30,2 olarak hesaplanmıştır.

Dudukcu ve Koleli (2006), elektrokimyasal olarak sentezlenen poliindol (PIN) filminin 304 paslanmaz çeliği (SS) üzerine koruyucu kaplama özelliği araştırmıştır. Polyindol, $LiClO_4$ içeren asetonitril (ACN) çözeltisinde monomerlerin anodik yükseltgenmesiyle biriktirilmiştir. Bu polimer, SS üzerine yapışkan ve kararlı bir kaplama olarak elde edilmiştir. Kaplanmış ve kaplanmamış SS'in korozyon performansı elektrokimyasal impedans spektroskopi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyelleri (E_{OCP}-t) zaman diyagramları kullanılarak % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde ölçülmüştür. Yapılan bu testler korozif ortamlarda önemli daldırma zamanlarında PIN kaplamanın önemli koruma sağladığını göstermiştir.

Nie ve ark (2007a), yüksek kalitede poli(indol-5-karboksilik asit) (PICA), indol-5-karboksilik asiti doğrudan yükseltgeyerek elektrokimyasal yöntemle sentezlemiştir. Bu sentez hacimce % 80 dietileter içeren bor triflorür dietil eterat çözeltisinde yapılmıştır. Bu ortamda elde edilen PICA filmleri iyi elektrokimyasal davranış ve termal kararlılık göstermiştir. 10^{-2} Scm^{-1} iletkenlik hesaplanmıştır. PICA filminin tutturulma miktarı ile polimerizasyon süresinin orantılı olduğu bulunmuştur.

Popova ve ark (2007), beş azolün (indol (In), benzimidazol (BI), 1,3-benzothiazol (BNS), 1H-Benzotriazol (BTA), 2,1,3-benzothiadiazol (BTD) 1 M HCl içerisindeki yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon özelliğini gravimetrik ve polarizasyon tekniği kullanılarak hesaplamıştır. Seçilen azoller benzer kimyasal yapı taşımaktadır. Bu azollerin molekülleri benzer geometride ve adsorpsiyon bölgeleri neredeyse aynı yerde bulunmaktadır. İnhibisyon özelliklerinin konsantrasyon değişimine ve moleküler yapılarına bağlılığı çalışılmıştır. Benzimidazol ve 1,3-benzothiazol Frumkin izotermine uymuştur, 1H-benzotiazol ve indol Langmuir izotermine uymuştur. İnhibisyon özelliği moleküllerin elektronik yapısı ile ilişkilendirilmiştir. İnhibitör özelliğinin, heterohalka içeren aromatik yapıya ve eşleşmemiş elektron çiftlerinin sayısına bağlı olduğu bulunmuştur. HOMO ve LUMO enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler gözlenen olayların bazı özelliklerini açıklayabilmiştir. İnhibisyon özelliği derişimle artmıştır. Gravimetrik ve potansiyometrik ölçümler aynı inhibisyon sıralamasını vermiştir.

Zhang ve ark (2007), epoksi kaplamalara sırasıyla ağırlıkça % 5, % 10, % 20 oranlarında nanoparçacıklı titanyum tozu eklemiştir. Modifiye kaplamaların korozyon performansı değişimi % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle çalışılmıştır. Kaplamaların tamamının yüksek iyonik dirence ve düşük bozulma frekansına sahip olduğu bulunmuştur. Test edilen tüm kaplamalar arasında en iyi korozyon direncine % 10'luk titanyum tozlu kaplama sahip olmuştur. Bunun nedeninin kullanılan korozif çözeltinin sahip olduğu düşük düfüzyon katsayısı olabiliceği belirtilmiştir.

Martyak ve McAndrew (2007), doğal tuz spreyi içerisinde kopoliamid ve polianilin ile kaplı çeliğin korozyon davranışını ve korozyon hızını incelemiştir. Üzeri naylon polimer ile kaplı çeliğin klorürlü ortamdaki korozyon oluşumu engellenememiştir, ancak üç gün sonra NSS'li ortamda çeliğin alt tabakasında korozyon gözlenmiştir. Açık devre potansiyelleri, çözünebilir ferroz ve ferik oksit kompleksleri oluştuğunu göstermiştir. Polianilin tek başına çeliğin yüzeyindeki korozyonu önlemede yeterli olamamıştır. Alttaki polianilin ve üstteki naylon arasındaki sinerji oluşumu korozyonu azaltmıştır.

Dudukcu ve ark (2008b), $LiClO_4$/asetonitril çözeltisi içerisinde 2-metilindolü doğrudan yükseltgeyerek poli(2-metilindol) (P2MI) üretmiştir. P2MI filmi 0,00 V ile 1.80 V arasında standart gümüş gümüş klorür elektrota karşı potansiyodinamik yöntemle oluşturulmuştur. Elektroaktif P2MI polimerinin yüksek kararlılığa ve elektrokromik özelliğe sahip olduğu bulunmuştur. P2MI filmi yaklaşık 10^{-3}-10^{-4} Scm^{-1} elektriksel iletkenlik göstermiştir. 2-metil indolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması, monomerin 3-6 bağlarıyla bağlanmasıyla oluştuğu önerilmiştir. P2MI filmi dönüşümlü voltametri, susuz iletkenlik ölçümleri, taramalı elektron mikroskopu (SEM) resimleri, elektron spin rezonans (ESR), Fourier transfer infrared (FT-IR) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir.

Dudukcu ve Koleli (2008a), 316L paslanmaz çeliğin üzerine (SS) poly(5-nitroindol) (P5NI) kaplamıştır. Poly(5-nitroindol), $LiClO_4$ içeren asetonitril (ACN) çözeltisinde monomerlerin anodik oksidasyonuyla gerçekleştirilmiştir. Elektrot üzerinde yapışkan ve kararlı bir film oluşturulmuştur. SS'in korozyonuna karşı P5NI kaplamasının gücü elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman diyagramları (E_{OCP}-t) kullanılarak ölçülmüştür. Korozyon testleri % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırılak yapılmıştır. Sonuçlarda, P5NI kaplamanın kurban tabaka yapısında olduğu ancak korozyona karşı etkinliğinin zamanla azaldığı görülmüştür.

Baibarac ve ark (2009), tek duvarlı karbon nano tüpler üzerine $LiClO_4/CH_3CN$ çözeltisi içerisinde indolü elektrokimyasal olarak polimerleştirmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniği, Raman saçılması ve FT-IR spektroskopisi kullanılarak çalışılmıştır. Dönüşümlü voltamogram ile siyah platin elektrot ve platin elektrot üzerinde elde edilen karbon nanotüpler karşılaştırılmıştır. Siyah platin üzerindeki indolün indirgenme pik potansiyeli azalmıştır. Raman spektroskopisi çalışmaları SWNT filmi üzerinde poliindolün elektrokimyasal depolanması özel tüpler içerisindeki SWNT bağlarının kopmasını göstermiştir. Doplu haldeki poliindollü SWNT'nin kovalent özelliği FT-IR spektroskopisiyle belirlenmiştir. 1045 cm^{-1} de adsorpsiyon bandının yoğunluğunda bir artış gözlenmiştir. Elektrokimyasal olarak hazırlanan örnekler üzerinde Raman ve FT-IR çalışmaları yapılmıştır. NH_4OH çözeltisiyle kimyasal reaksiyona girmiştir. Bağlayıcı olarak poliindollü özel tüplerin birleşmesi ve güçlü bir sterik engelleyici etki gözlenmiştir.

Keleş ve ark (2009), poly-6-amino-m-kresol(poly-AmC)'ü dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak sentezlemiştir. Elektrokimyasal olarak 0,3 M sulu amonyum okzalat çözeltisi içerisindeki 0,005 M 6-amino-m-kresol kullanılarak yumuşak çelik üzerine sentezlenmiştir. Bu sentezlenen filmin üzerine az miktarda bakır tutturulmuştur. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde bakırlı ve bakırsız polimer filmlerin korozyon davranışları incelenmiştir. Korozyon testi olarak anodik polarizasyon eğrileri, daldırma zamanıyla değişen açık devre potansiyelleri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. 120 saatlik daldırma zamanı kullanılmıştır. Bakırın polimer filminin yüzeyine elektrokimyasal olarak tutturulması filmin korozyon performansını arttırmış ve korozif ortamın saldırılarına karşı iyi bir bariyer etkisi sağlamıştır.

Radhakrishnan ve ark (2009), nano parçacıklı polianilin kaplamalar hazırlamıştır. Korozif ortam içerisinde hazırlanan bu kaplamaların polianilinden çok daha iyi kaplama direncine sahip olduğu gözlenmiştir. Korozyon çalışmaları farklı konsantrasyonlarda TiO_2'li ağırlıkça % 10'luk polianilin içeren çözeltiyle kaplanmış paslanmaz çelik levhalar üzerinde yapılmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi 90 saatlik daldırma sürelerince 60 ^{0}C'de çalışılmıştır. Açık devre potansiyeli anodik bölgeye kaymıştır, bu bölge çıplak çeliğin potansiyelinden çok

daha anodiktir. Nano TiO_2 korozyonun önlenmesinde çok büyük öneme sahiptir ve açık devre potansiyelini anodik bölgeye kaydırmıştır. Ağırlıkça % 4,18 TiO_2'le hazırlanmış polianilin korozyon direncini % 100 kattan fazla arttırmıştır. Kaplamanın performansı TiO_2 tarafından yük transferinin engellenmesi sonucu difüzyon direncinin artmasıyla artmıştır. Polianilin redoks özellikleri nano boyutlu eklemelerle oldukça geniş yüzey alanına yayılmıştır.

Doğru Mert ve Yazıcı (2010), polipirol ve poli(pirol-ko-o-anisidin)'ü dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0,1 M monomer (pirol:o-anisidin, 8:2) içeren 0,4 M okzalik asit çözeltisinden 3102 alüminyum alaşımı üzerine elektrokimyasal olarak sentezlemiştir. Sentezlenen filmler FT-IR spektroskopisiyle karakterize edilmiştir. Filmlerin termal kararlılığı termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile belirlenmiştir. Yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri ile incelenmiştir. Alüminyumun sıfır yük potansiyeli (pzc) elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak kararlaştırılmıştır. Elektrotların korozyon davranışları açık devre potansiyeli-zaman (Eocp)–t, EIS ve anodik polarizasyon teknikleriyle araştırılmıştır. Kopolimer kaplanmış Al'nin %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde korozyona karşı çok iyi bariyer özelliği gösterdiği bulunmuştur.

Zhou ve ark (2010b), poliindollerle modifiye edilmiş camsı karbon üzerine Pt katkısı yapılarak dört yeni kompozit katalizör üretmiştir. Poliindol, poli(5-metoksiindol), poli(5-nitroindol) ve poly(5-siyanoindol) poliindol türevleri olarak üretilmiştir. Kompozit katalizörlerin yapısı SEM, XRD ve elektrokimyasal yöntemlerle analiz edilmiştir. Pt kaplı GCE, polipirol kaplı GCE ve yeni üretilen dört katalitik elektrot karşılaştırılmıştır. Dört yeni katalizör dehidronejenasyon yoluyla reaksiyonun seçiciliği artırılarak formik asitin elektrooksidasyonda yüksek katalitik etki göstermiştir. Böylece CO_{ads} türlerinin zehirlemesini önlenmiştir. Performans artışının Pt ile poliindol arasındaki sinerjik etkiden ve poliindol üzerindeki Pt'nin elektrokimyasal aktif alanı arttırmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Jamadade ve ark (2010), bu çalışmada paslanmaz çelik elektrot (304) üzerine polianilinin elektrosentezlenmiş leucoemeraldine (L), emeraldine (E) ve pernigraniline (P) yapılarının süperkapasitif performanslarını araştırmıştır. Bu yapıların özellikleri X-ışınları dağılımı (XRD), Fourier transformation infrared spektrometresi (FT-IR) ve Raman spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), yüzey ıslanabilirliği ve optik absorpsiyon gibi bir grup teknikle çalışılmıştır. Üç polianilin yapının amorf doğası XRD analiziyle ortaya çıkarılmıştır.Polianilin filmlerdeki atom bağlarının yapısı FT-IR ve Raman spektroskopisi tekniği ile bulunmuştur. Üç yapının nanokristal doğası ve aşırı büyümenin bir ölçüsü pernigraniline yapısı için gözlenmiştir. Yüzey ıslanma ölçümü, leucoemeraldine (L), emeraldine (E) ve pernigraniline (P) yapıları için su temas açıları sırasıyla 102°, 65° ve 86°olarak hidrofobikten hidrofiliğe değiştiği görülmüştür. Optik absorpsiyon spektrumları emeraldine (E) ve pernigraniline (P) yapıları için geçiş gruplarının varlığını göstermiştir. Bu formların supercapacitive davranışları dönüşümlü voltametri kullanılarak çalışılmıştır ve aynı kalınlıkta diğer biçimleri ile karşılaştırıldığında zaman emeraldine (E) formu için, 258 F g^{-1} ile en yüksek spesifik kapasitansı göstermiştir.

Zhou ve ark (2010a), poliindol (PIn) ve polimetoksiindolle (PMI) modifiye edilmiş camsı karbon elektrot üzerine platinin (Pt) elektrokimyasal biriktirilmesiyle yeni kompozit katalizörler üretmiştir. 1M metanol içeren 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde metanolün elektrooksidasyonu çalışılmıştır. Kompozit katalizörlerin yapısı SEM, XRD ve elektrokimyasal yöntemlerle analiz edilmiştir. Metonol yükseltgenmesinin katalitik aktivite sonuçları iki kompozit katalizörün Pt/polypyrrole/GC (Pt/PPy/GC) ve Pt/GC den daha yüksek katalitik etki ve kuvvetli zehirlere karşı direnç göstermiştir. Çeşitli potansiyellerde kompozit katalizörlede metanol yükseltmesinden elde edile elektrokimyasal impedans spektroskopisi sonuçları farklı impedans davranışları göstermiştir. Aynı zamanda Pt/PIn/GC ve Pt/PMI/GC üzerinde metanol yükseltgenmesindeki yük transfer direnci Pt/PPy/GC ve Pt/GC den daha düşük olduğu bulunmuştur. Polipirol filmler 0,1 M KCl sulu çözeltisinde 0,1 M pirol kullanılarak 0,8 V'ta oluşturulmuştur. PIn and PMI filmler 0,05 M indole ve 0,05 M 5-methoxyindole içeren Bor triflorür dietil eter (BFEE)

içerisinde 1,1 V'ta gerçekleştirilmiştir. Camsı karbonlar üzerine polimerler tutturulduktan sonra etanol ve su ile yıkanmıştır. Kompozit katalizörlere Pt yüklenmesi -0,2 V'ta 3 mM H_2PtCl_6 ve 0,10 M KCl içeren çözeltide gerçekleştirilmiştir. Pt/PIn/GC, Pt/PMI/GC, Pt/PPy/GC and Pt/GC elektrotları üzerinde metanolün yükseltgenmesi 1,0 M metanol içeren 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal impedans ölçümleri 5 mV potansiyelde 100 kHz ile 0,1 Hz arasındaki frekanslarda yapılmıştır.

Johansson ve ark (2011), farklı kalınlıktaki nanoporöz TiO_2 filmlerin içine sızmanın polimer büyüklüğüne bağlılığını anlamak için farklı molekül ağırlığında APFO3 polimeri hazırlamıştır. Ayrıca, TiO_2 nanoparçacıkların iki farklı büyüklüğü farklı por büyüklüklerinin etkisini anlamak için araştırılmıştır. Klorobenzen içerisinde çözünmüş en düşük molekül ağırlığındaki polimerin birkaç mikrometre kalınlığındaki filmleri nanogeçirgen TiO_2 ağından sızmıştır. Kalın nanogeçirgen katmanlar halinde polimer sızmasına karşı etkinliği, nanoparçacıkların çapından daha küçük bir tahmini ortalama zincir uzunluğuyla polimerler için mümkün olduğu sonucuna varılmıştır.

Wang ve ark (2011), 4,40-di(N-carbazoyl)biphenyl(CBP) ile 2,20-bithiophene(BT)'nin elektrokimyasal kopolimerizasyonu sodyum perklorat ($NaClO_4$) içeren hacimce 1:1 olarak hazırlanan asetonitril –dikolorometan çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan kopolimerlerin karekterizasyonu CV, UV-vis, FT-IR, SEM ve TG ile çalışılmıştır. P(CBP-co-BT) filminin farklı elektrokromik özellikleri bulunmuştur ve çeşitli potansiyeller altında dört farklı renk (turuncu, sarı, mavi, sarımsı yeşil ve yeşilimsi mavi) sergilemiştir. Kopolimer filmin maksimum kontrastı (DT%) ve tepki süresi 667 nm 'de % 51.6 ve 0.94 saniye olarak ölçülmüştür. P(CBP-co-BT) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)'ne dayalı bir elektrokromik cihaz (ECD) yapılmış ve karakterize edilmiştir. 700 nm'de optik kontrast (DT%) % 28.6 olarak bulunmuştur ve tepki süresi 0.47 saniye olarak ölçülmüştür. Cihazın renklendirme verimi (CE) 700 nm 'de 234 cm^2C^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bir ECD aynı zamanda iyi optik hafızaya ve redoks kararlılığına sahip olarak bulunmuştur.

Oh ve Kim (2012), polianilin (PANI)/titanyum dioksit (TiO_2) kompozitleri anilin ve para toluensülfonik asitin çeşitli molar oranlarda hazırlayarak anilin monomerinin kimyasal oksidasyon polimerizasyonuyla yapmıştır. Hazırlanan PANI/TiO_2 kompozitlerin elektrokimyasal özellikleri üzerine molar oranların etkisini bulmak için, p-TSA derişimleri dışında kompozitler aynı koşullar altında sentezlenmiştir. Hazırlanan kompozit filmler içerisinde TiO_2 tanecikleri 6:1 oranında hazırlanan [ANI]:[p-TSA] de 1:1 oranında hazırlanandan daha homojen şekle dağılmıştır. p-TSA p-TSA katkılama asiti gibi sürfaktan PANI matris içerisine parçacıkların dağılmasını sağlamıştır. PANI kaplanmış TiO_2 yüzeyler SEM ve TEM ile doğrulanmıştır. TiO_2 parçacıkları üzerine hazırlanmış PANI filmler reaksiyon çözeltisindeki ANI ve p-TSA 1:1 oranında hazırlandığında daha pürüzsüz olmuştur. 3:1 oranında [ANI]:[p-TSA] ile kompozit hazırlandığında hazırlanan kompozitler arasında en yüksek kapasitans (800 F g−1) ölçülmüştür.

Silva ve ark (2012), (R)-(-)-3-(1-pirolil)propil-N-(3,5-dinitrobenzoil)-bi-fenilglisinat (DNBP) ve 3,4-(etilendioksi)tiyofen (EDOT) içeren kopolimer filmleri ITO elektrot üzerine elektrokimyasal olarak sentezlemiştir ve bunların elektrokromik özelliklerini incelemiştir. Ayrıca, yakın kızılötesi bölgede yüksek emilim göstermişlerdir, bu filmler nötr durumda yeşil, indirgenmiş durumda kahverengi ve oksitlenmiş durumda mavi olmak üzere üç farklı renk ile çoklu elektrokromizm sunmuşlardır. Spectro kronoamperometri verileri, kopolimer filmlerin hızlı geçiş zamanı, yüksek renk kontrastı ve redoks döngüleri için yüksek kararlılık gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu filmler Homopolimer PDNBP göre daha düşük bant aralığı ve daha iyi elektrokromik özellikler göstermiştir.

Toprak Döşlü ve ark (2013), paslanmaz çelik elektrot üzerindeki poliindol filmin koruma etkinliğini titanyum dioksit önkaplama ile gerçekleştirmiştir. Kaplamaların karekterizasyonu nükleer manyetik rezonans ve fourier-dönüşümlü infrared spektroskopisiyle gerçekleştirilmiştir. Elektrotların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobuyla görüntülenmiştir. Korozyon dayanımı elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik ölçümlerle %3,5 NaCl içerisinde incelenmiştir. Kuantum hesaplamaları yapılmıştır ve teorik parametreler belirlenmiştir. Sonuçlar deneysel ve teorik parametreler arasında uyum

olduğunu göstermiştir. Üzerine koruyucu poliindol kaplanmış titanyum dioksit filmin paslanmaz çelik yüzeyini korozyona karşı koruma da yüksek koruma etkinliği gösterdiği bulunmuştur.

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

Monomer: İndol (C_8H_7N) ve anilin ($C_6H_5NH_2$). Bu monomerler elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak yükseltgenerek polimerleştirilmiştir.

Elektrolit: Asetonitril (C_2H_3N) ve lityum perklorat ($LiCO_4$)'tan oluşturulan çözelti tüm kaplamaların gerçekleştirildiği elektrolit ortamı olarak kullanılmıştır.

Ön İşlem Çözeltisi: 0,3 M okzalik ($C_2H_2O_4$) asit çözeltisi ile paslanmaz çelik elektrotlara ön işlem yapılmıştır.

Çalışma Elektrotu: Tüm çalışmalar aşağıda kimyasal bileşimi verilmiş 0,785 cm^2 yüzey alanına sahip paslanmaz çelik elektrot üzerine gerçekleştirilmiştir.

AISI 303 paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşeni; (w/w %) % 0,057 C, % 0,320 Si, % 1,900 Mn, % 0,038 P, % 0,335 S, % 17,900 Cr, % 8,150 Ni, % 0,170 Cu, % 0,090 Mo, % 71,04 Fe şeklindedir.

Karşı Elektrot: 1x1 cm^2 boyutlarında 2 cm^2 yüzey alanına sahip platin levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Referans Elektrot: Standart gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl, 3 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Mekanik Parlatıcı: Elektrot yüzeylerini mekanik olarak temizlemek amacıyla kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı (CHI 660 C): Dönüşümlü voltamogramlar ve anodik polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

Korozyon Ölçümleri: Elektrokimyasal % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

TiO_2 sol gel: Paslanmaz çelik elektrotlar sol jel tekniği kullanılarak TiO_2 kaplanmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): Elektrotların yüzey analizini yapmak için kullanıldı. Oluşan ürünün yüzey özellikleri incelenmiştir.

Fourier Transformation İnfrared Spektrometresi (FT-IR): Polimer ve polimer kompozitlerin infrared spektrumlarını (IR) almak için kullanılmıştır.

3.2. Metod

Tüm elektropolimerizasyon kaplamaları çalışma elektrotu, referans elektrot (Ag/AgCl, 3 M KCl) ve karşı elektrot (Pt) olmak üzere üç elektrot tekniğinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

5 mm çapındaki silindir şeklindeki paslanmaz çelik çubuktan 5'er cm boyutunda parçalar kesilmiştir. Kesilen parçaların alt yüzeylerinden bir tanesine delik açılarak bu deliğe bakır tel yerleştirilmiştir. Daha sonra bu silindirik parçaların delik olmayan ucu açıkta kalacak şekilde poliester ile kaplanmıştır. Elektrotların açık ucu uygun çap büyüklüğüne sahip zımpara kâğıtları kullanılarak parlatılmıştır ve temizleme çözeltisi ile temizlenip kurutulmuştur.

3.2.2. Polimerlerin Sentezi

Elektrot yüzeyinin kaplanması için dönüşümlü voltametri yönteminden yararlanılmıştır. Elektrotlar, mekanik ve kimyasal olarak temizlendikten sonra 0,1 M anilin veya 0,1 M indol monomerinin bulunduğu lityum perklorat (0,15 M) asetonitril (50 mL) çözeltisi içerisine daldırılmıştır. Bu çözelti içerisinde 25 dönüşümlü voltomogram alınarak homopolimerler (poliindol ve polianilin) elektrot yüzeyinde sentezlenmiştir. Bu homopolimerler hem çıplak elektrot yüzeyinde hem de sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenmiştir. Ayrıca, ön işlem yapılmış elektrot yüzeyinde poliindol sentezlenmiştir.

3.2.3. Ön İşlem

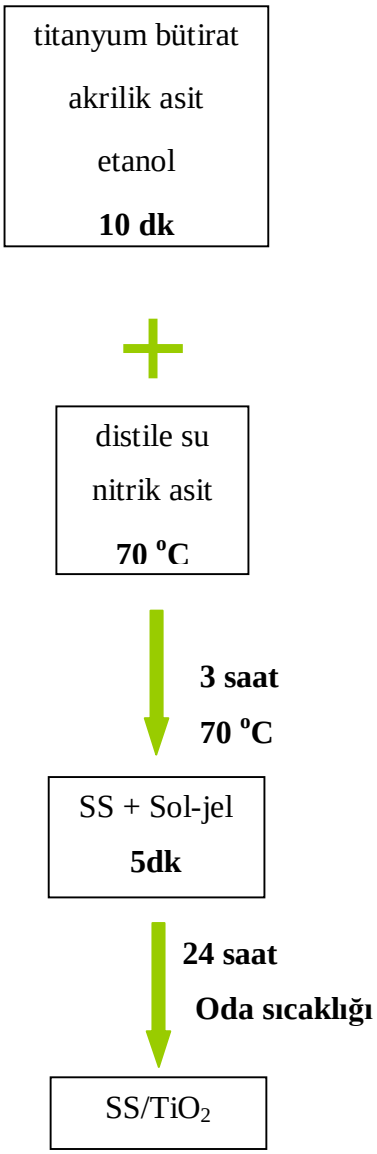
Paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde poliindol sentezlenmeden önce elektrot yüzeyine ön işlem uygulanmıştır. Ön işlem için farklı tarama hızları ve döngü sayıları denenmiştir. Ön işlem 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 0,00-1,80 V aralığında 50 mV/s tarama hızında 3 kez dönüşümlü voltamogram alınarak yapılmıştır. Ön işlem yapılmış elektrotlar sentez için kullanılmıştır.Ön işlemden sonra elektrotlara yıkama işlemi yapılmamıştır.

3.2.4. Kopolimerlerin Sentezi

Kopolimerler, indol ve anilin monomerlerinin karıştırılması ile elde edilmiştir. Monomerler iki farklı oranda karıştırılmıştır. İlk karışım 0,05 M indol ve 0,05 M anilin ile oluşturulmuştur, ikinci karışım 0,01 M indol ve 0,09 M anilin karıştırılarak oluşturulmuştur. Oluşturulan bu karışımlar lityum perklorat (0,15 M) asetonitril (50 mL) çözeltisi içerisine eklenmiştir, dönüşümlü voltamogramla kopolimer sentezlenmiştir. İndol-anilin kopolimerleri, paslanmaz çelik elektrot yüzeyini 50 döngü, sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot yüzeyine ise 75 döngü ile sentezlenmiştir.

3.2.5. TiO_2 Kaplama

TiO_2 solü, titanyum bütiratın hidrolizi ile hazırlanmıştır. 1,0 mL titanyum bütirat ve 0,8 mL akrilik asit 8,2 mL etanol ile karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında 10 dakika bekletilmiştir. Daha sonra bu karışım 343 K'deki 39 mL distile suyla 1 mL nitrik asitin karıştırıldığı çözeltiye ilave edilmiştir. 343 K'de 3 saat bekletilmiştir (Li-Qun ve ark, 2007). Homojen hale gelmiş TiO_2 karışımı içerisinde hazırlanan çelik elektrotlar 5 dk bekletilmiştir. Daha sonra daldırılan çelik elektrotlar çıkarılarak oda koşullarında 24 saat kurutulmuştur.



Şekil 3.1. TiO_2 kaplamanın akış şeması

3.2.6. Spektroskopik Karakterizasyon

Perkin Elmer marka RX1 FT-IR (seri no: 55148)'de gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, paslanmaz çelik elektrotun yüzeylerinde oluşturulan polimer tabakaları mekanik olarak yüzeyden kazınmıştır. 0,1g KBr + 1 mg polimer alınarak homojenize edilmiş ve örnekler hidrolik presle pelet haline getirilmiştir.

3.2.7. Yüzey Morfolojisi

Elektrotların yüzeyinde oluşan değişikleri gözlemlemek için yüzey morfolojisi çıkarılmıştır. Yüzey morfolojisi için SEM tekniği kullanılarak yüzey incelenmiştir.

3.2.8. EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi)

Paslanmaz çelik ve TiO_2 ile kaplanmış paslanmaz çelik elektrotun yüzeyindeki kimyasal bileşimi bulmak için Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi kullanılmıştır (EDX). EDX, SEM cihazının bir parçasıdır.

3.2.9. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi)

^1H NMR spektrumları, Bruker Avance III 400 seri numaralı NMR cihazı ile elde edilmiştir. Monomeri ve polimeri çözmek amacıyla döteryumlu aseton (CD_3COCD_3) ve döteryumlu dimetil sülfoksit (CD_3SOCD_3) kullanılmıştır.

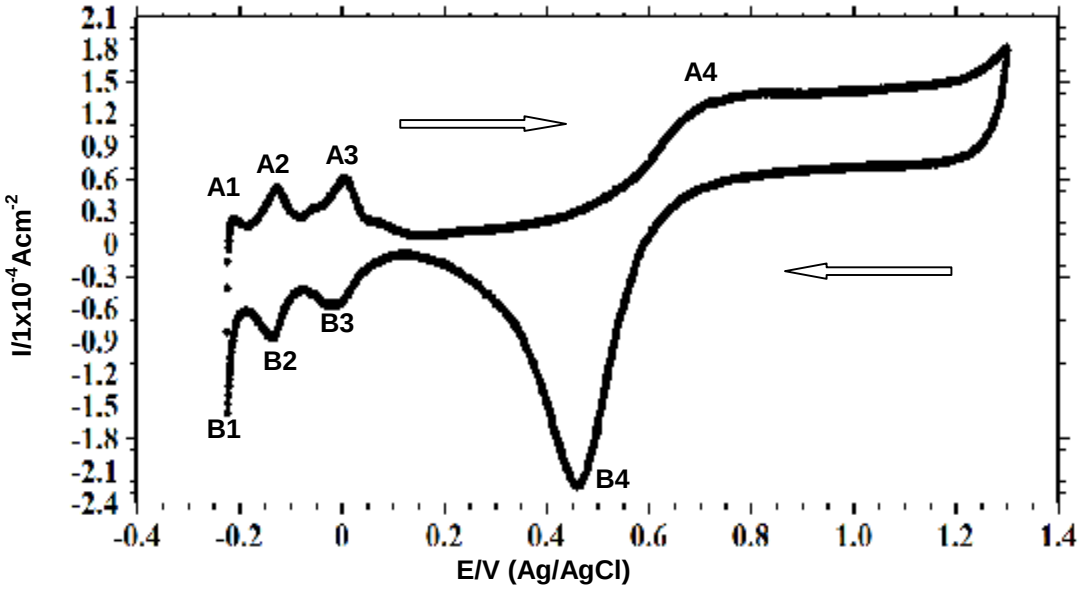
3.2.10. Elektrokimyasal Davranış

Hazırlanan elektrotlar % 3,5 NaCl içerisine daldırılmıştır. CHI 604D marka ptansiyostat kullanılarak çeşitli sürelerde elektrotların elektrokimyasal impedans eğrileri elde edilmiştir. İmpedans eğrileri açık devre potansiyelinde, 10^{5}-10^{-3}Hz arasında elde edilmiştir. 144 saat süre ile % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde bekletilen elektrotların anodik polarizasyon eğrileri alınmıştır. Anodik polarizasyon eğrileri açık evre potansiyelinden 0,8 V arasında 4 mV/s tarama hızında alınmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektrokimyasal Poliindol Sentezi

4.1.1. Platin Elektrot



Şekil 4.1. Platin elektrot için 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde, 298 K de, 50 mV/s tarama hızında alınmış dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.1. de Pt elektrotla 0,5 M H_2SO_4 (sülfürik asit) içeren ortamda 50 mV/s potansiyel tarama hızında 298 K'de alınan dönüşümlü voltamogram görülmektedir. A1(-0,22 V), A2(-0,11 V) ve A3(0,03 V) olarak verilen noktalarda ileri yönde tarama sırasında hidrojen desorpsiyon pikleri oluşmaktadır. Hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon reaksiyonları

$$2\ Pt + H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2\ Pt - H + 2\ H_2O \quad (4.1.)$$

$$2\ Pt - H \rightarrow 2\ Pt + H_2 \quad (4.2.)$$

Akımın artmadığı ve sıfır olduğu bölge çift tabaka bölgesi olarak adlandırılmaktadır. 0,10 V'tan sonra ise çift tabaka bölgesi oluşmakta ve yaklaşık 0,60 V'a kadar devam etmektedir. 0,60 V tan sonra akım platin oksitlerin oluşmaya başlamasıyla birlikte artar. Elde edilen potansiyeller platin oksit oluşum potansiyelleri ile uyumludur. Teorik olarak, 0,5 M H_2SO_4 içerisinde Ag/AgCl referans elektrota karşı PtO'in oluşum potansiyeli 0,76 V, PtO_2'in oluşum potansiyeli 0,82 V'tur. PtO ve PtO_2 pikleri verilen değerlere uygun olarak A4 te görülmektedir. Bu nedenle PtO_3 oluşumu çok yüksek potansiyel değerlerde beklenmektedir. Bu neden PtO_3 oluşmamaktadır ve buna uygun pik gözlenmemektedir. Akım artışı 1,29 V'ta başlamaktadır. Geri yönde taramada ise 0,50 V dolayında $2{,}32 \times 10^{-4} A/cm^2$ büyüklüğünde platin oksitlerin yükseltgenme piki görülmektedir. B1 (-0,012 V), B2 (-0,13 V) ve B3 (-0,22 V)'ta görülen pikler ise hidrojen absorbsiyonuna karşılık gelen piklerdir. -0,22 V'ta hidrojen çıkışı olmaktadır.

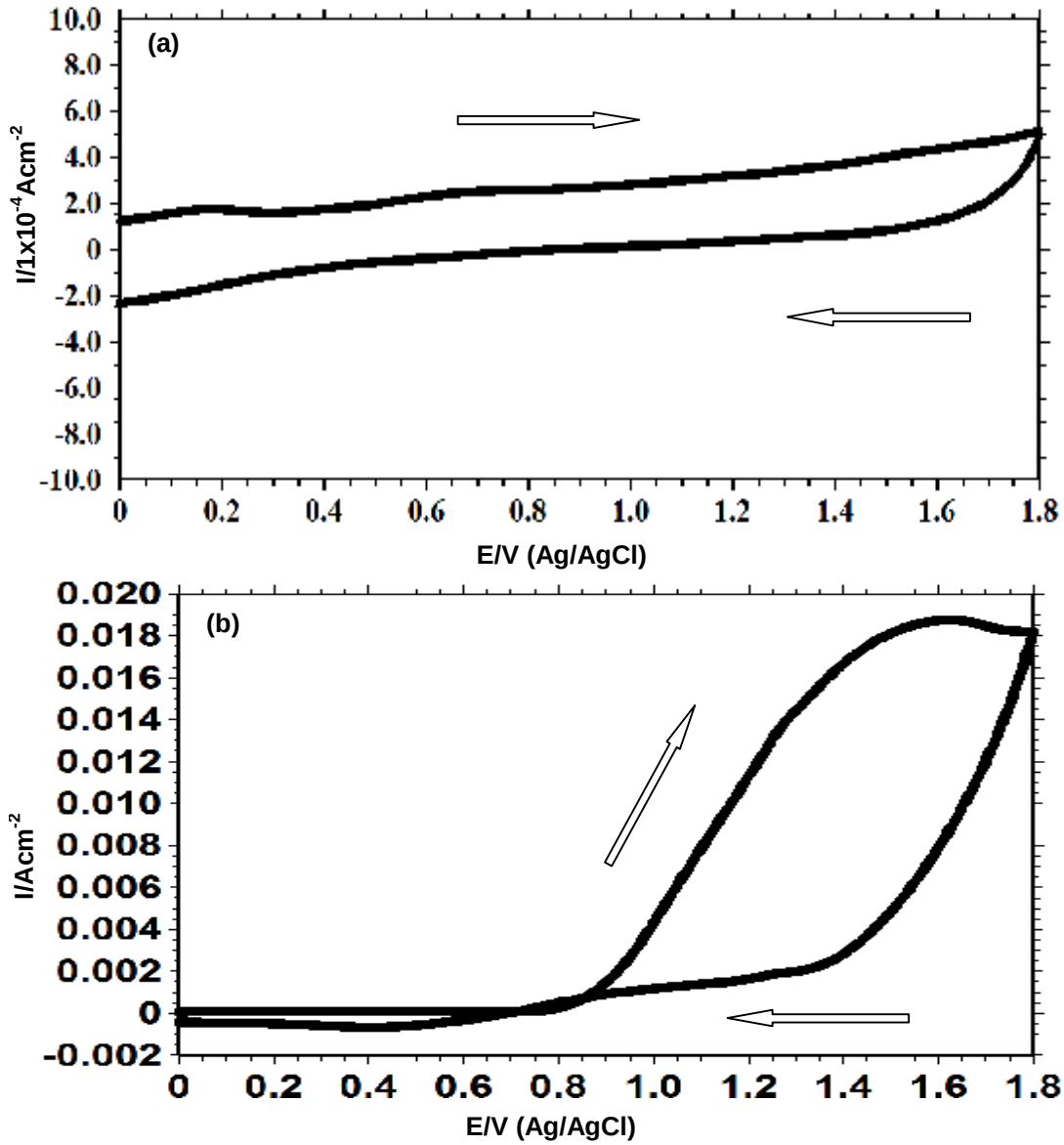
Aşağıda platin oksit oluşumu/oksit yükseltgenmesine ait eşitlikler verilmiştir.

Oksit oluşum reaksiyonları

$$Pt + H_2O \rightarrow PtO + 2H^+ + 2e^- \quad ; E° = 0{,}980 - 0{,}0591\ pH \qquad (4.3.)$$

$$PtO + H_2O \rightarrow PtO_2 + 2H^+ + 3e^- \quad ; E° = 1{,}045 - 0{,}0591\ pH \qquad (4.4.)$$

$$PtO_2 + H_2O \rightarrow PtO_3 + 2H^+ + 2e^- \quad ; E° = 2{,}000 - 0{,}0591 pH \qquad (4.5.)$$



Şekil 4.2. Pt elektrot için 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril (a), 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$ asetonitril (b) çözeltileri içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Pt elektrot için 298 K sıcaklıkta 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisinde 50 mV/s potansiyel tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.2.a'da verilmektedir. Şekil 4.2.a'da görüldüğü gibi platin yüzeyinde herhangi bir elektrokimyasal olay oluşmadığı ileri sürülmektedir (Tüken ve ark, 2006a, Düdükcü ve ark, 2006, Tüken ve ark, 2004d).

Şekil 4.2.b'de yer alan indol içeren 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisinde akım-potansiyel eğrisi görülmekte ve Şekil 4.2.a'ya göre oldukça farklılık göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi geniş bir potansiyel aralığında akım yoğunluğu artmamaktadır. Ancak yaklaşık 0,80 V civarında anodik yönde akım yoğunluğunun hızla artmaya başladığı, pikin çok daha yayvan olduğu ve sistemden geçen akım yoğunluğunun, monomersiz ortama göre arttığı görülmektedir. İndolün yükseltgenmesine ait belirgin akım artışı 1,60 V civarında görülmektedir. İndol yükseltgenmesine ait pikin akım değeri $4,72x10^{-2}$ A/cm^2'dir. Bu ortamda yaklaşık 1,80 V'tan sonra oksijen çıkışı gerçekleşmektedir.

4.1.2. Paslanmaz Çelik Elektrot

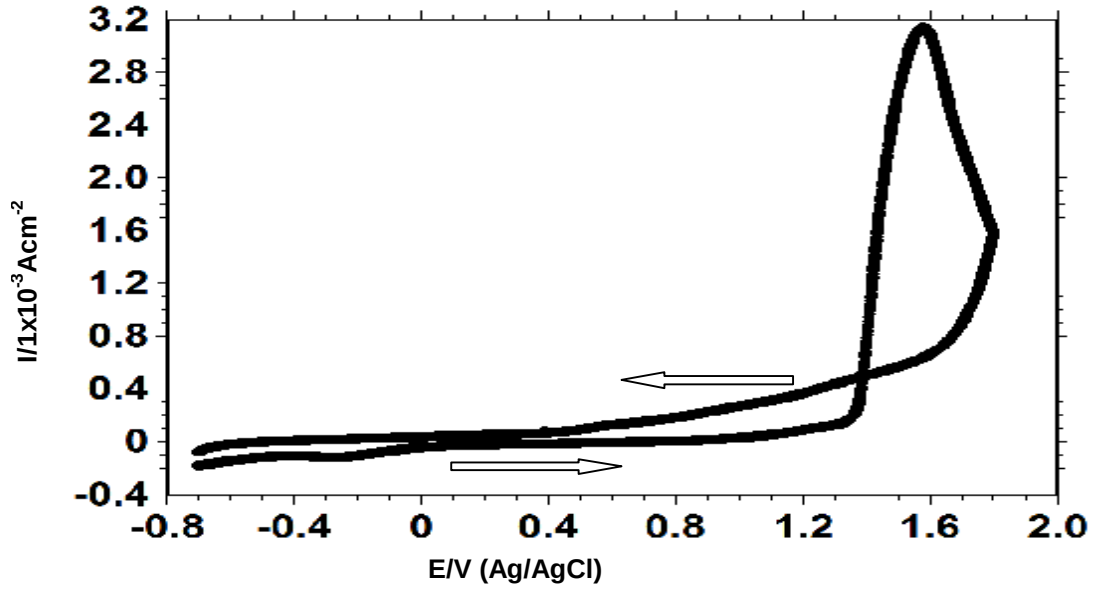
4.1.2.1. Ön İşlem Görmemiş Paslanmaz Çelik Elektrot

Paslanmaz çelik elektrotun 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde -0,70 V ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.3.'te görülmektedir. Akım–potansiyel eğrisi incelendiğinde yaklaşık 0,00 ile 0,50 V potansiyel aralığında sistemden geçen akımın yaklaşık sıfır olduğu görülmektedir. Akım artışı 0,50 V'tan itibaren gözlenmektedir. Yaklaşık 1,30 V'ta ani bir akım artışı gerçekleşmektedir. Bu akım artışı 1,60 V'a kadar devam etmektedir. 1,60 V'ta en yüksek akım yoğunluğuna ulaşmaktadır. Bu noktadan sonra 1,80 V'a kadar akım yoğunluğu azalmaktadır. Yaklaşık 1,60 V'da gözlenen keskin pikin paslanmaz çeliğin yüzeyinde var olan krom ve nikel den oluşan oksit filmlerinin bozunmasına ait olup, paslanmaz çeliğin pasif bölgeden transpasif bölgeye geçişini göstermektedir. Çözünmeyi karşılayan tepkimeler aşağıda verilmiştir. Bu tepkimeler aynı anda veya ardışık olarak gerçekleşiyor olabilir (Pourbaix, 1974):

$$Cr_2O_3 + 4H_2O \Leftrightarrow Cr_2O_7^{-2} + 8H^+ + 6e^-;E= 1.242-0.0788pH+0.0098log[Cr_2O_7^{-2}] \quad (4.6.)$$

$$Cr_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 2HCrO_4^- + 8H^+ + 6e^-;E=1.259 -0.0788pH+0.0197log\,[HCrO_4^-] \quad (4.7.)$$

Oksit filminin çözünmesi ile oluşması yaklaşık aynı potansiyellerde gerçekleşmektedir. Bu iki zıt prosesi karşılayan pik akım yoğunluğu yaklaşık $3,2x10^{-3}$ A/cm^2, pik potansiyeli ise 1,60 V'tur.

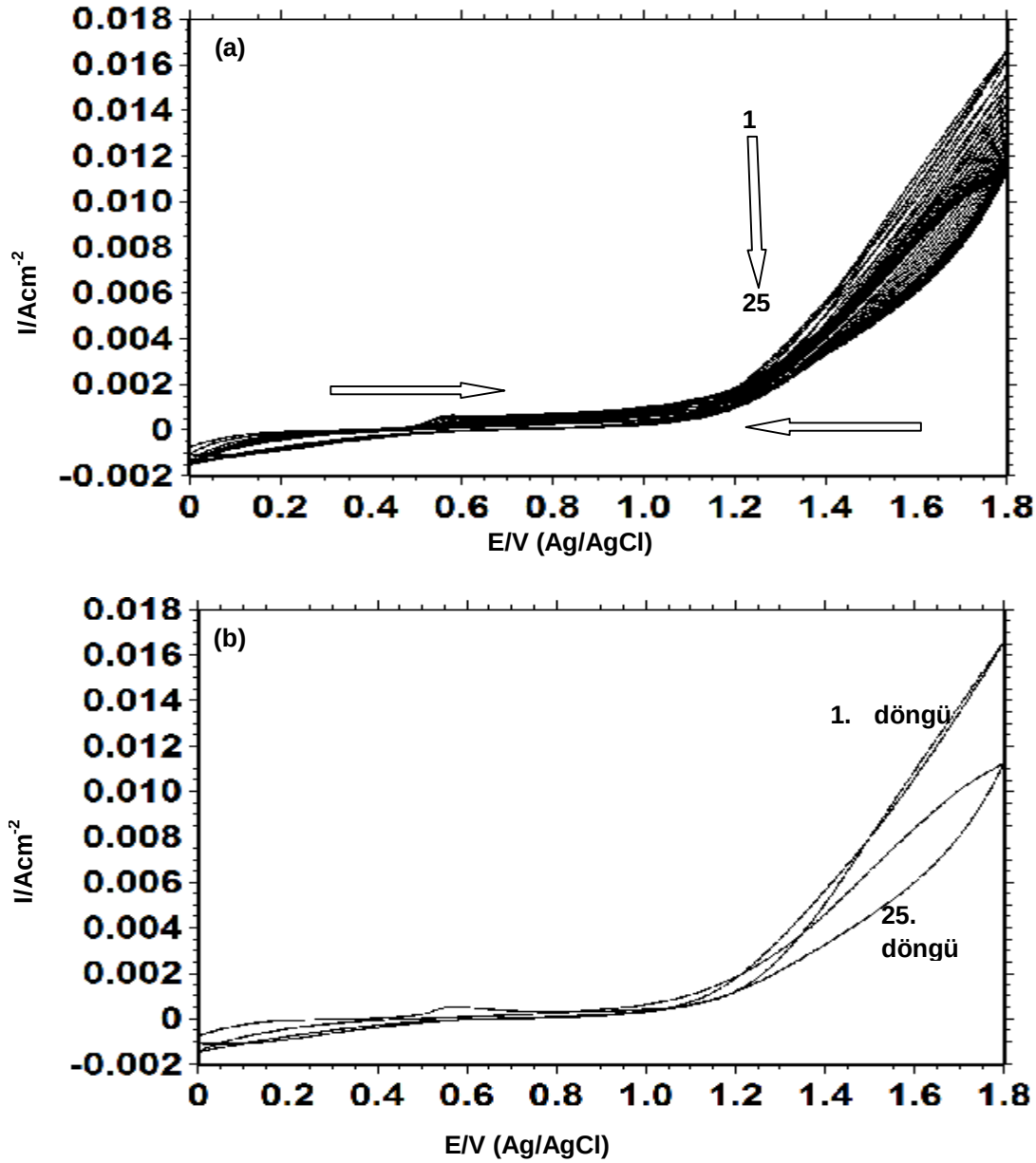


Şekil 4.3. Paslanmaz çelik elektrot için 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram

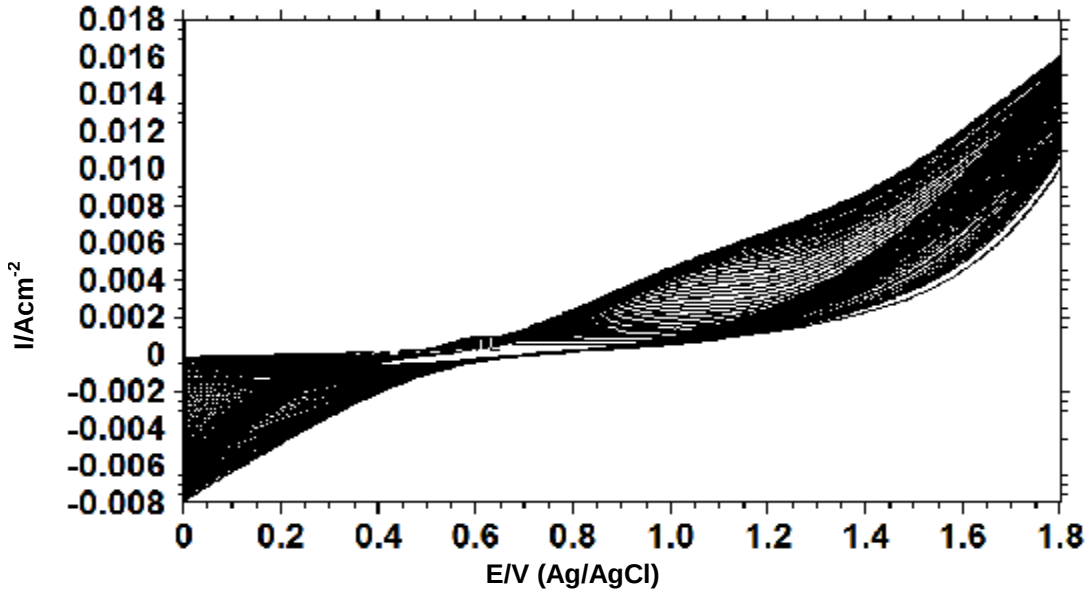
Şekil 4.4.a ve b'de indolün 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisinde paslanmaz çelik elektrot üzerinde yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Şekil 4.4.a'da indolün yükseltgenmesine ait 25 tam döngü dönüşümlü voltamogramlar, Şekil 4.4.b'de ise indolün yükseltgenmesine ait 1. ve 25. dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. İlk öngü incelendiğine yaklaşık 1,20 V'tan sonra akımın artmaya başladığı görülmektedir. İleri yöndeki ilk taramadan sonra akımın azaldığı gözlenmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde 0,55 V civarında polimerin yükseltgenmesine ait pik gözlenmektedir. Ancak sıkı gözenekli polimer filminin oluşması akım artışı olduğunda gerçekleşmektedir. Elektropolimerizasyon esnasında 2. ve 3. çevrimlerden sonra elektrot yüzeyinde oluşan sarı renkli yalıtkan poliindol filmi çıplak gözle de görülebilmektedir. Literatür bilgilerinde de indirgenmiş yalıtkan filmin sarı ve yükseltgenmiş iletken filmin ise yeşil renkte olduğu bildirilmektedir [Maarouf ve ark, 1994, Billaud ve ark, 1995, Nie ve ark, 2010]. Eğer ileri yöndeki

taramada akım azalır ise ya da düşük akım değerlerine ulaşır ise yalıtkan yapıda ve sarı renkte bir film oluşmaktadır.

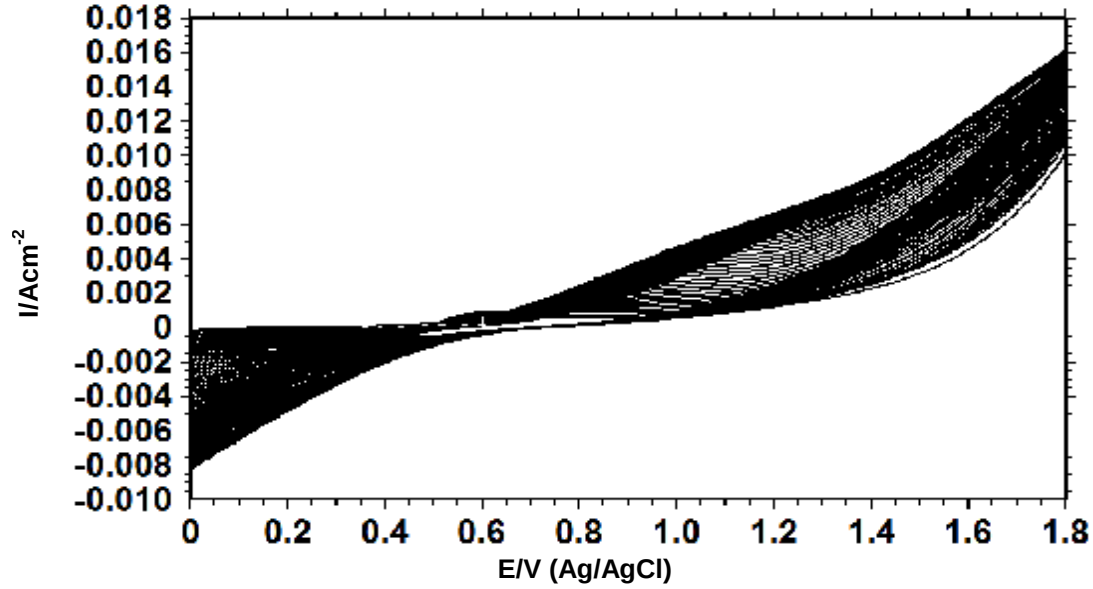
İndolün asetonitril-$LiClO_4$ çözeltisi içerisindeki elektropolimerizasyonu sonucunda akımın azaldığı, oluşan filmin gözenekli bir yapıda ve sarı renkte olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra oluşturduğumuz film yüzeyden kolayca ayrılmıştır. Tüm elde edilen veriler literatür bilgileri ile karşılaştırıldığında elde edilen filmin yalıtkan özellikte olduğuna karar verilmiştir. Ancak elde edilmek istenilen filmin yüzeye sıkı tutunan ve iletken özellikte olması istenilmiştir.



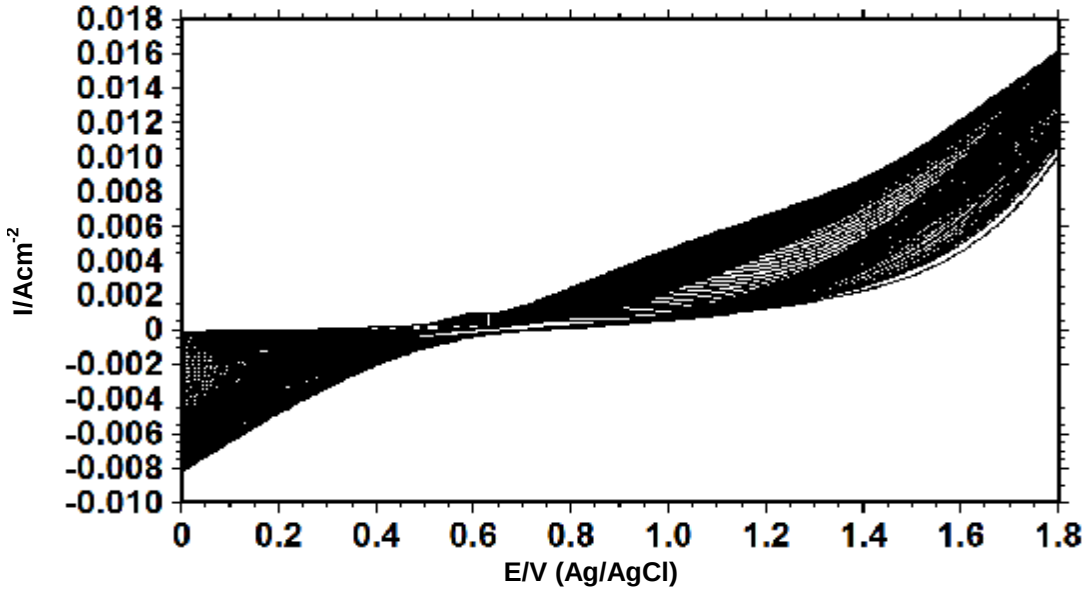
Şekil 4.4. Paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b).



Şekil 4.5. Paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 100 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

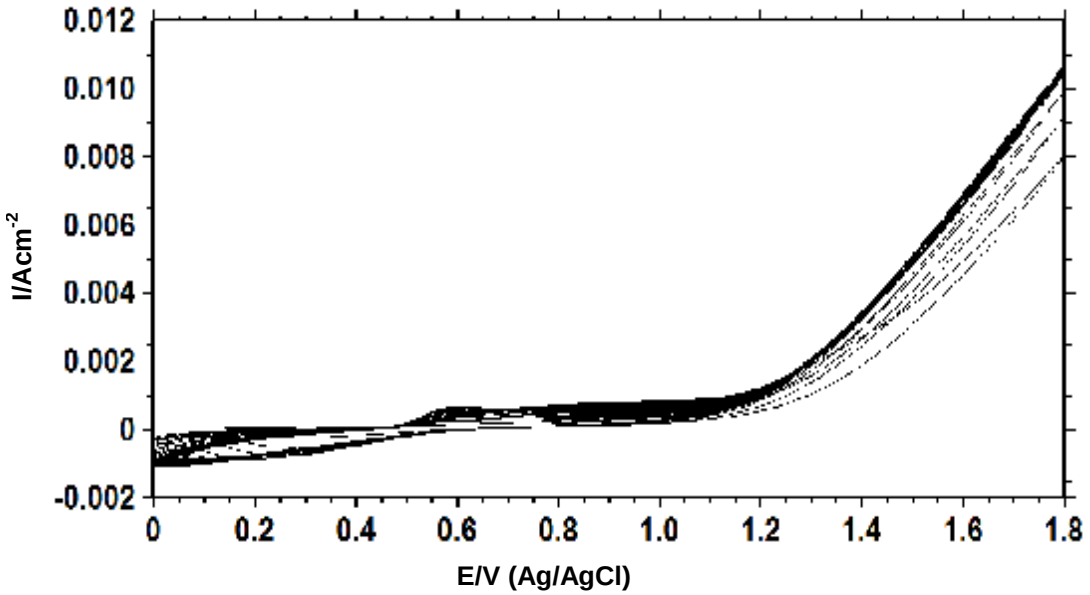


Şekil 4.6. Paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 150 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

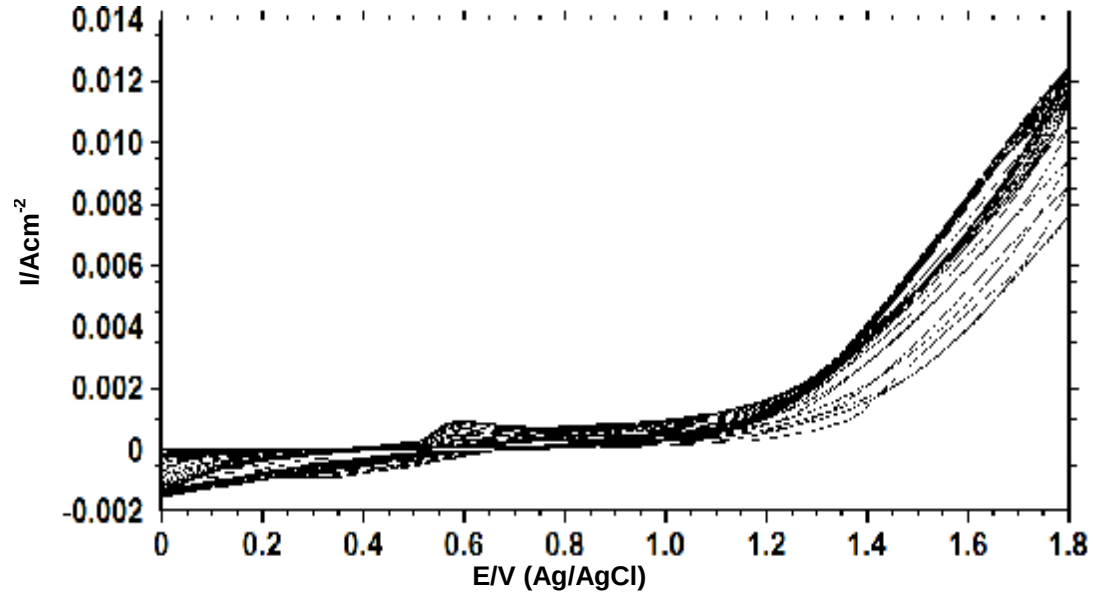


Şekil 4.7. Paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 200 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Şekil 4.5., 4.6. ve 4.7.'de içerisinde indol bulunan 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde bulunan paslanmaz çelik elektrot için sırasıyla 100, 150 ve 200 döngü olarak alınmış dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Sabit konsantrasyonda, aynı parametreler kullanılarak, farklı döngüler alınmış olsada eğrilerde çok fazla değişim gözlenmemiştir. Akım yoğunluğu değerinde çok fazla değişim gözlenmemiştir. Bu nedenle 50 döngü sayısı ile kaplamaları gerçekleştirmenin yeterli olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.8. Paslanmaz çelik elektrot için 0,2 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı



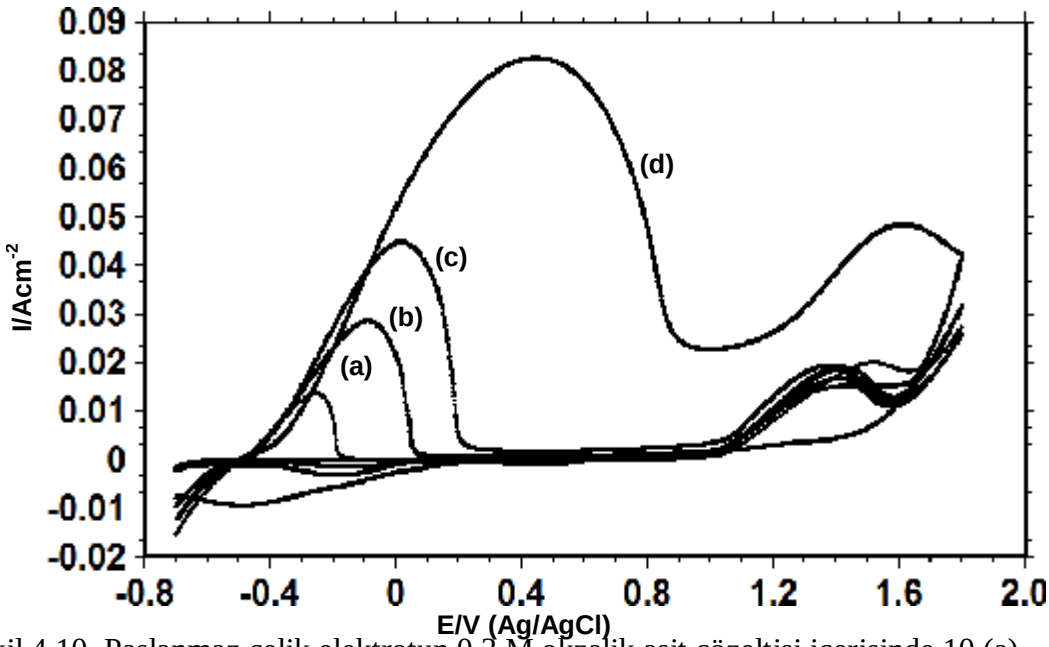
Şekil 4.9. Paslanmaz çelik elektrot için 0,3 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı

Şekil 4.4., 4.8. ve 4.9.'da sırasıyla 0,1 M, 0,2 M ve 0,3 M indol içeren çözeltilerde paslanmaz çelik elektrot için alınmış 50mV/s tarama hızında 50 döngü olarak alınmış dönüşümlü voltamogramlar verilmektedir. 0,1 M konsantrasyonda akımın en yüksek olduğu ve daha düzenli akım eğrisine sahip olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca yüzeyde oluşan filmin yüzeye daha iyi tutunduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra farklı potansiyel aralıklarında paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde poliindol sentezlenmek istenmiştir. Ancak 0,00-1,80 V Potansiyel aralığı dışında yüzeyde polimer filmi oluşumu sağlanamamıştır. Bu nedenle denenen potansiyel aralıkları burada verilmemektedir.

Yapılan çalışmalar ve literatür taramaları sonucunda, 0,1 M indol içeren 0,15m $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50mV/s tarama hızında 50 döngü olarak alınan dönüşümlü voltamogramın bizim çalışmamızda polimer sentezi için en uygun koşulları sağladığına karar verilmiştir. Ancak bu koşullarda yüzeyde sarı renkli bir film oluşmaktadır. Bu filmin poliinol yalıtkan yapısı ile alakalı olduğu bilinmektedir. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda polimer filmin yüzeye daha iyi tutunması ve filme iletken özellik kazandırmak amacıyla elektropolimerizasyon gerçekleştirilmeden önce elektrotun 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde ön işlemle pasifleştirilmesine karar verilmiştir.

4.1.2.2. Ön İşlem Görmüş Paslanmaz Çelik Elektrot

Özyılmaz'ın yaptığı çalışmada elektrot yüzeyinin pasifleştirilmesinin polimer filmin kalitesini ve homojenliğini etkilediği belirtilmiştir. Okzalik asit çözeltisinin paslanmaz çelik elektrot yüzeyinin pasifleştirilmesi için uygun olduğu bildirilmiştir. Özyılmaz ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda okzalik asit çözeltisi için uygun derişimin 0,3 M olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle istenilen özellikte indol filmi oluşturulması amacıyla paslanmaz çelik elektrotlar önce 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde pasifleştirildi. Pasifleştirilmeden sonra elektrotlar kullanıldı. Daha sonra elektrotlar 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisine daldırılarak poliindol filmi elde edildi.



Şekil 4.10. Paslanmaz çelik elektrotun 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 10 (a), 50 (b), 100 (c), 1000 (d) mV/s tarama hızlarında elde edilmiş dönüşümlü voltamogramları.

Paslanmaz çelik elektrot için -0,70-1,80 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlara bakıldığında tarama hızı arttıkça anodik bölgeye doğru kayan oksidasyon/pasivasyon piki görülmektedir. Bu pik elektrotun yüzeyinin pasifleşmesi hakkında bilgi vermektedir. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi, akım yoğunluğunun artması demirin çözünmesini gösterir. Akım yoğunluğunun azalması ise elektrotların çözünen bölgelerinde oluşan Fe^{+2} iyonlarının okzalat iyonları ile birleşerek çözünürlüğü düşük Fe(II) okzalat tabakasının oluşmasına neden olur. Bunun sonucu olarak elektrotun yüzeyinin pasifleşmesi gerçekleşir.

Elektrotun yüzeyinde gerçekleşen yükseltgenme ve okzalat çökelmesi tepkimeleri aşağıdaki gibidir [Tüken ve ark, 2004a; Tüken ve ark, 2004b; Tüken ve ark, 2004d; Tüken ve ark, 2006a].

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-} \qquad (4.8.)$$

$$Fe^{+2} + C_2O_4^{-2} \rightarrow FeC_2O_{4(katı)} \qquad (4.9.)$$

Bu tepkimelerin tek pik üzerinde oksidasyon/pasivasyon pikine karşılık geldiği düşünülerek tepkime düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$Fe + C_2O_4^{-2} \rightarrow FeC_2O_{4(katı)} + 2e^- \qquad (4.10.)$$

Daha pozitif potansiyellerde a için -0,2-1,0 V aralığında, b için 0,1-1,0 V aralığında, c için 0,4-1,0 V aralığında akım yoğunluğu yaklaşık sıfır, d için 0,8-1,2 V aralığında akım yoğunluğunun çok az olduğu gözlenmiştir.

Daha pozitif anodik potansiyellerde (a,b,c için 1,0 V'tan sonra, d için 1,2 V'tan sonra) akım yoğunluğunun hızla arttığı gözlenmiştir. Her dört elektrotta da gözlenen 1,45 V dolaylarındaki pik için düşünülen tepkimeler aşağıda olup, bunların herhangi biri ve ya hepsi de gerçekleşiyor olabilir.

$$Cr_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 2HCrO_4^- + 8H^+ + 6e^- \quad E = 0{,}928 + 0{,}0197 \log\left[HCrO_4^-\right] \qquad (4.11.)$$

$$Cr_2O_3 + 4H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{-2} + 8H^+ + 6e^- \quad E = 0{,}906 + 0{,}0098 \log\left[Cr_2O_7^{-2}\right] \qquad (4.12.)$$

$$Cr_2O_3 + 5H_2O \rightarrow CrO_4^{-2} + 10H^+ + 6e^- \quad E = 0{,}926 + 0{,}0197 \log\left[CrO_4^{-2}\right] \qquad (4.13.)$$

Buna göre, elektrot yüzeyinde oluşmuş olan oksit tabakasını 1,45 V'ta bozunmaya başladığı, aynı potansiyelde geri tarama esnasında tekrar oluştuğu görülmektedir.

Paslanmaz çelik elektrot için ileri yöndeki taramada son olarak yaklaşık 1,5 V dolaylarında gözlenen akım artışı ise oksijen çıkışını göstermektedir. Ortamın asidik koşullarda olduğu düşünüldüğünde aşağıdaki tepkime gerçekleşiyor olmalıdır:

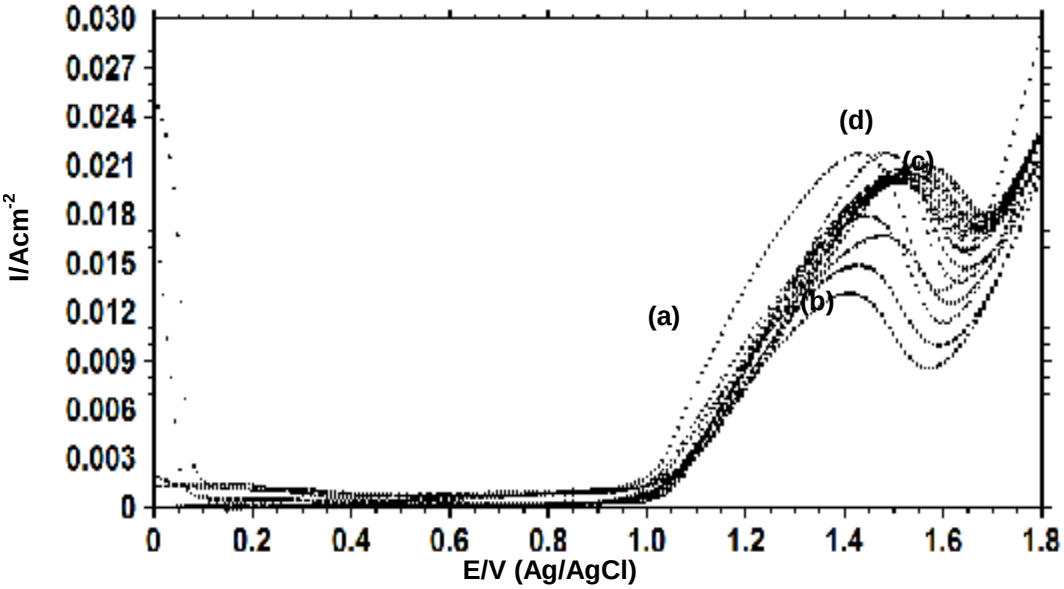
$$2H_2O \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \qquad (4.14.)$$

Platin yüzeyinde gerçekleşen bu tepkime için aşırı gerilim yaklaşık 0,47 V olarak verilmektedir. Bu aşırı gerilim de dikkate alınarak hesaplanan O_2 çıkış potansiyeli deney koşullarında E=1,70 V olarak hesaplanmıştır. Oksijen çıkış potansiyelinin 1,50 V gibi daha düşük bir potansiyelde gözlenmesi paslanmaz çelik elektrot yüzeylerinde oluşan krom ve nikel oksit tabakalarının oksijen çıkış tepkimesinin oluşumunda daha düşük bir aşırı gerilim göstermesinden kaynaklanıyor olabilir.

Geri tarama esnasında a,b,c için -0,20 V dolaylarında d için -0,40 V dolaylarında görülen pik ise öncelikle elektrot yüzeyinde oluşmuş olan nikel oksitlerin bozunması olarak düşünülmüştür (Pourbaix,1974).

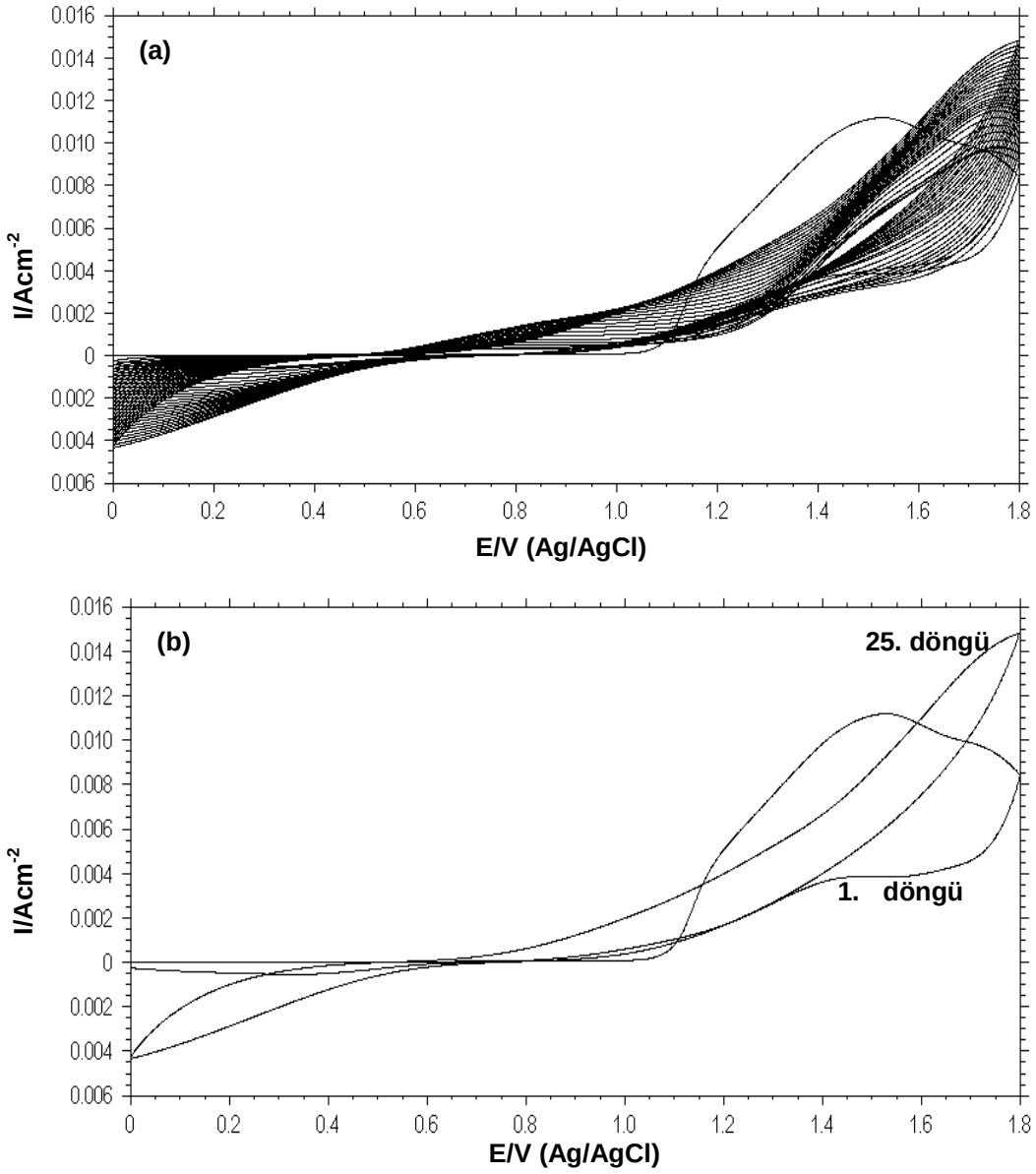
$$NiO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Ni + H_2O \qquad E = 0{,}187V \tag{4.15.}$$

Paslanmaz çelik elektrotun okzalik asit çözeltisi içerisinde pasifleştirilmesine ve bunun sonucunda 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde oluşturulan polimer filmin özellikleri üzerine tarama hızının etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.10'da 10 (a), 50 (b), 100 (c) ve 1000 (d) mV/s tarama hızların da paslanmaz çelik elektrotun 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Şekil 4.10.a'da görüldüğü gibi yüzey 10 mV/s hızla tarandığında oksiasyon/pasivasyon piki daha katodik bölgede kaymaktadır. Bunun sonucu yüzeyin pasivasyonu yeterli gelmemiştir. Şekil 4. 10.c ve d'deki gibi 100 ve 1000 mV/s yüksek hızlarda tarandığında ise yüzey çok hızlı ve şiddetli şekilde değişmektedir. Yüksek tarama hızlarında yüzey aşırı şekilde değişmektedir. Elde edilen veriler sonucunda dönüşümlü voltamogramlar karşılaştırıldığında 50 mV/s tarama hızının en uygun tarama hızı olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.11. Paslanmaz çelik elektrotun 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 1 (a), 2 (b), 6 (c) ve 12 (d) döngü olarak elde edilmiş dönüşümlü voltamogramları.

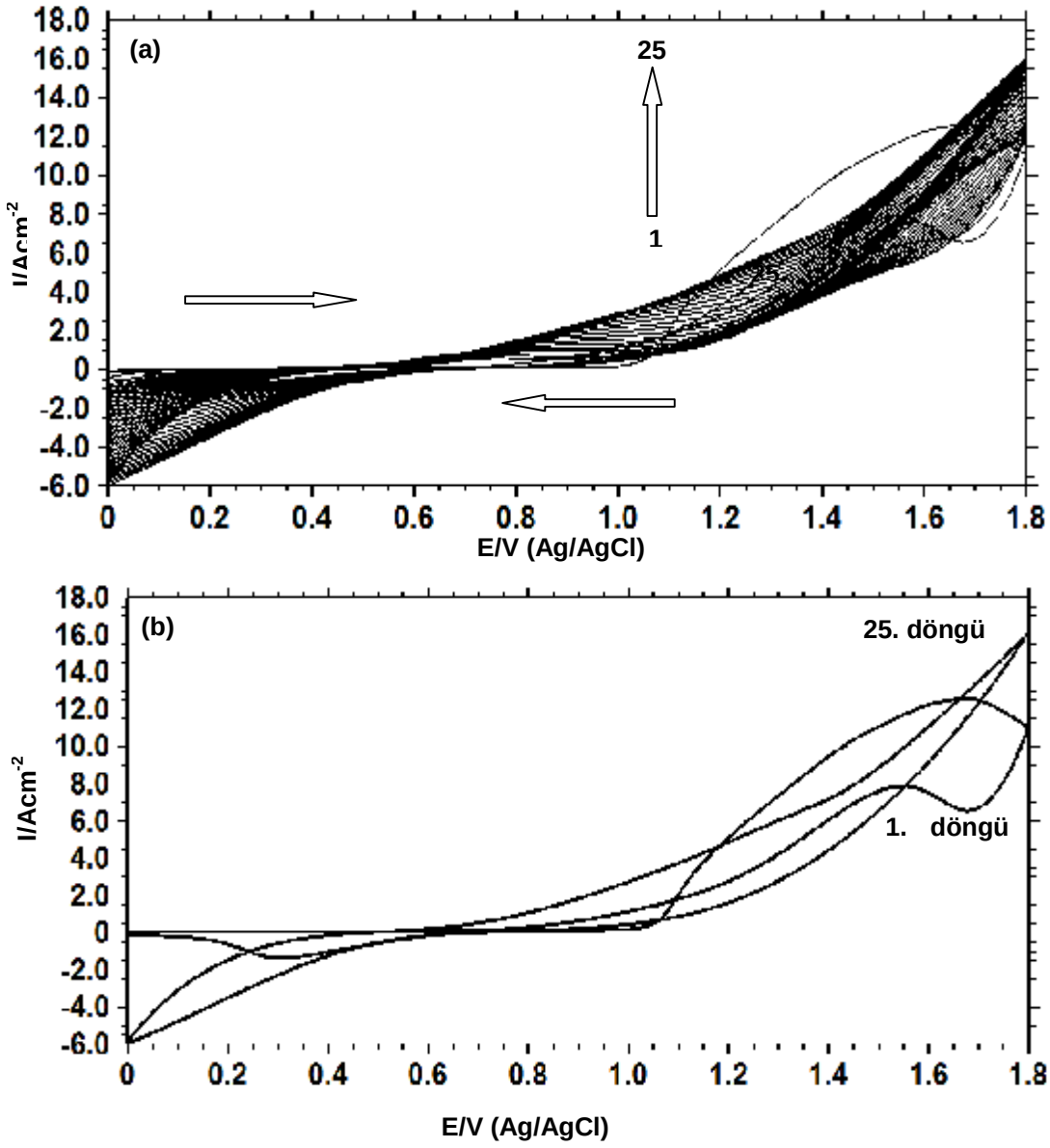
Ön işlemi gerçekleştirmek için uygun tarama sayısı araştırılmıştır. Okzalik asit çözeltisi içerisinde yapılan ön işlemin etkisinin tarama hızı yanında tarama sayısı ile ilgili olduğu görülmüştür. Uygun tarama sayısını bulmak amacıyla 1, 2, 6 ve 12 tarama sayıları denenmiştir. Bir veya iki döngü gibi düşük sayıdaki dönüşümler yüzeyi yeterince değiştirememektedir. Yani yüzeyde polimer filminin tutunmasına yetecek kadar Fe (II) okzalat film oluşmamaktadır. Yeterince değişmeyen yüzeyde istenilen özellikte filmler elde edilememektedir. Beş veya altı gibi yüksek sayıdaki dönüşümler ise yüzeyde çok fazla değişime neden olmaktadır. Filmin düzgün olmayan yapıda, fazla hacim kaplayan ve gözeneksiz şekilde oluşmasına neden olmaktadır. Tüm bu verilerin ışığında elektrotun yüzeyine yapılan işlemin 0,3 M okzalik çözeltisi içerisine 0,00-1,80 V potansiyel aralığına 50mV/s tarama hızında ve 3 tam döngü sayısında olmasına karar verilmiştir.



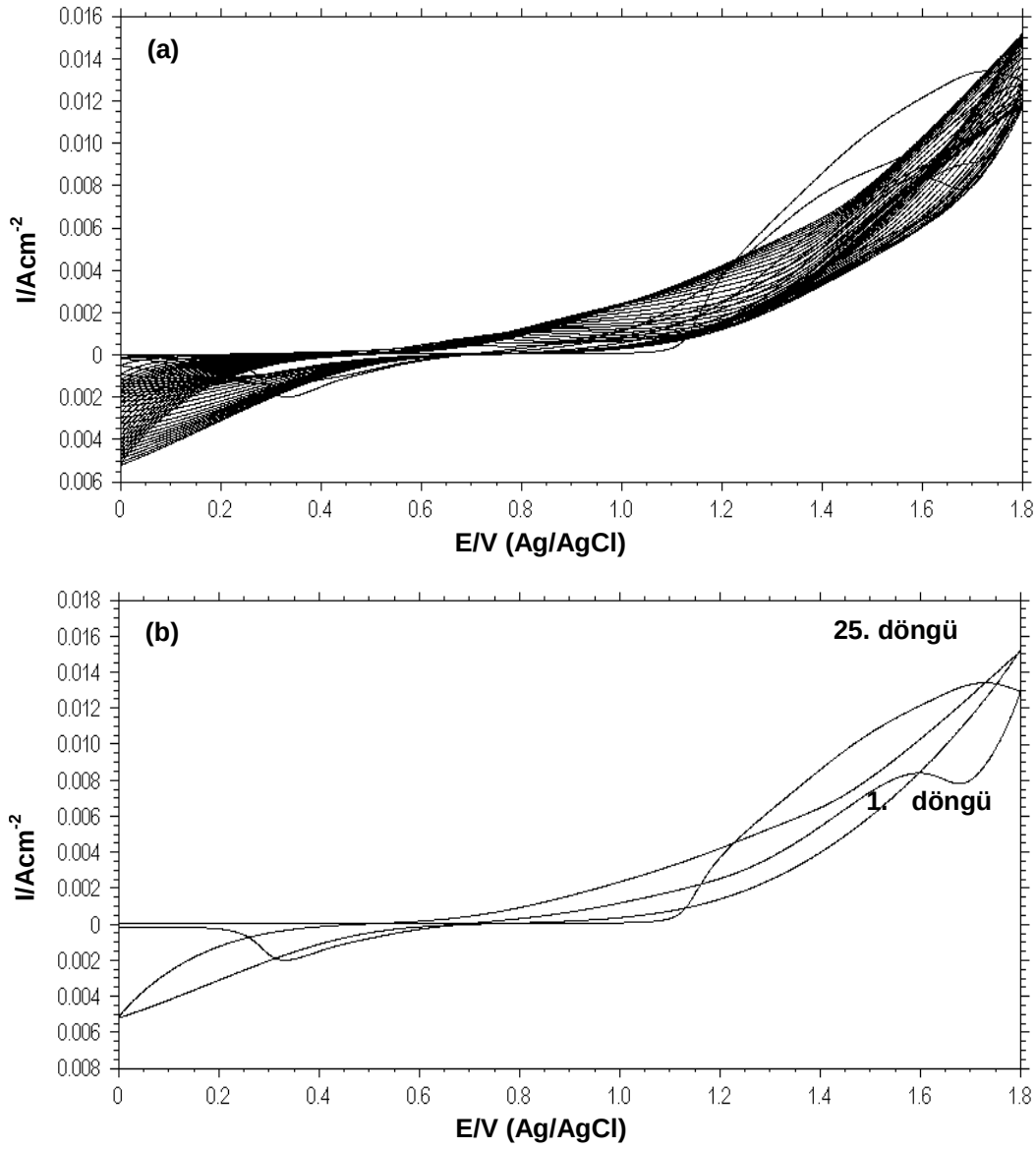
Şekil 4.12. 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 10 mV/s tarama hızıyla işlem görmüş paslanmaz çelik elektrotun 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b).

Şekil 4.12.'de paslanmaz çelik elektrotun önce 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızında ön muameleye tabi tutulduktan sonra 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. Şekil 4.12. a ve b de görüldüğü gibi akım yoğunluğu ilk döngüde düşük bir değerden başlamıştır. İlk döngüden sonra ise akım yoğunluğu döngü sayısı ile birlikte artmaktadır. Çizelge 4.1.'de maksimum pik akım yoğunlukları (i_p) verilmektedir. Şekil 4.12.b'deki 1.döngü için i_p değeri yaklaşık $1,20x10^{-2}$ A cm^{-2}, 25. döngü için yaklaşık $1,50x10^{-2}$ A cm^{-2}dir. Şekil 4.4b'deki 1. ve 25. döngülerdeki i_p değerleri sırasıyla $1,66x10^{-2}$ A cm^{-2} ve $1,22x10^{-2}$ A cm^{-2} dir. Şekil 4.4.a ve b'de verilen voltamogramlarla karşılaştırdığımızda okzalik asit çözeltisinin yapmış olduğu etki ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.3.'teki voltamogramlar incelendiğinde ilk döngüde akım yoğunluğunun yüksek olduğu, döngü sayısı arttıkça akımın azaldığı görülmüştür. Bu nedenle okzalik asit çözeltisi ile muamele edilmeyen elektrot yüzeyinde elde edilen filmin yalıtkan yapıda olduğu ve film kalınlığı arttıkça yüzeyin kapandığı ve akım yoğunluğunun azaldığı düşünülmüştür. Elektrot yüzeyi polimer film ile kaplanmadan önce okzalik asit ile muamele edildiğinde ise döngü sayısı ile akım yoğunluğu artmaktadır. Bu okzalik asit çözeltisi ile muamele ile iletken bir film elde edildiğini düşündürmektedir.

Şekil 4.13.'te paslanmaz çelik elektrotun önce 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında ön muameleye tabi tutulduktan sonra 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Şekil 4.12.'de olduğu gibi Şekil 4.13'te akım yoğunluğu döngü sayısı ile birlikte artmıştır. Çizelge 4.1.'deki 1. ve 25. döngü sonundaki i_p'lere bakıldığında değerlerinin sırasıyla $1,26x10^{-2}$ A cm^{-2} ve $1,61x10^{-2}$ A cm^{-2} olarak ölçülmüştür. Elektrot yüzeyinin 50 mV/s tarama hızıyla taranması ile birlikte 25. döngüdeki akım yoğunluğu daha yüksek bir değere ulaşmıştır.



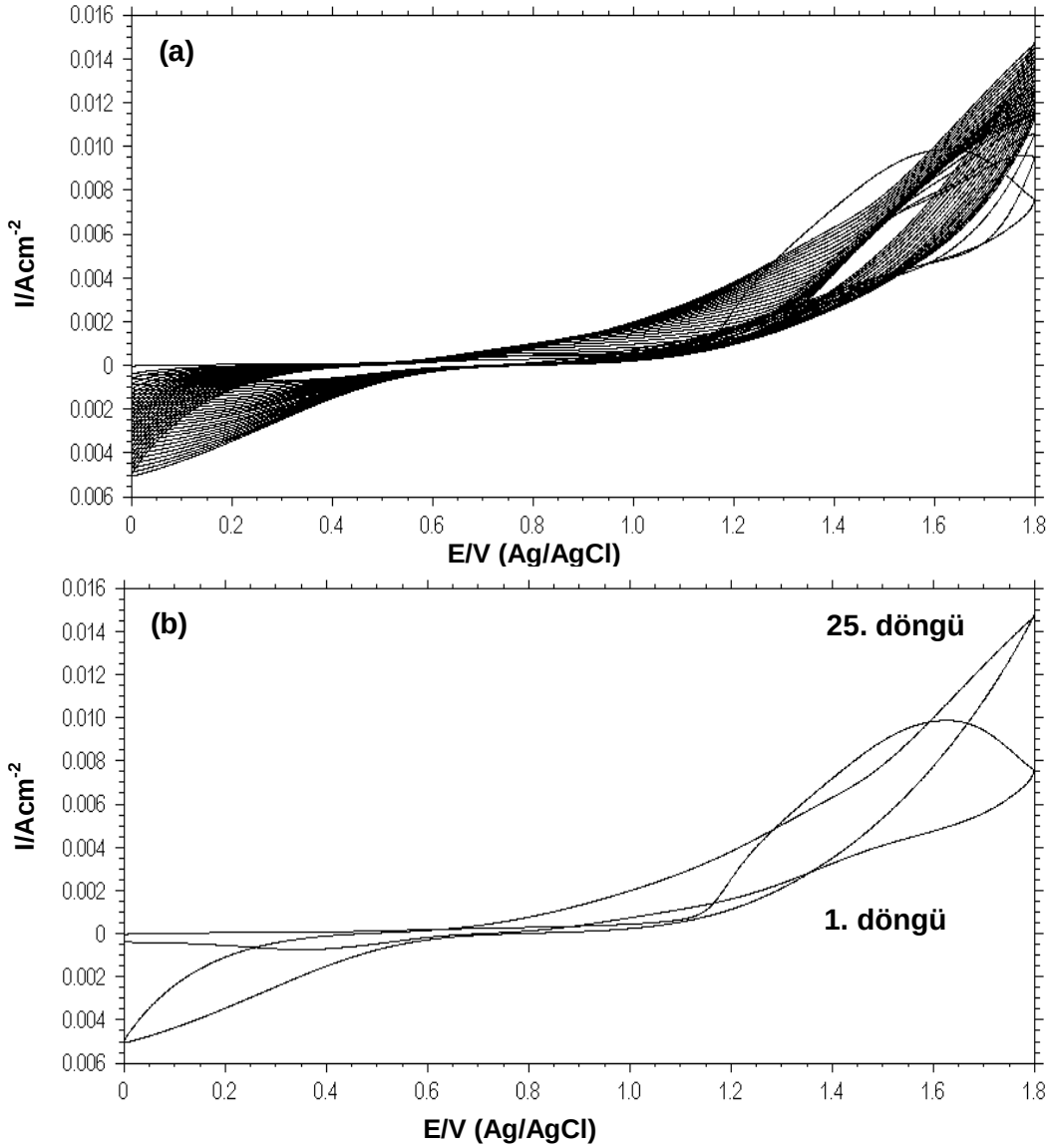
Şekil 4.13. 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla işlem görmüş paslanmaz çelik elektrotun 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b).



Şekil 4.14. 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla işlem görmüş paslanmaz çelik elektrotun 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b).

Paslanmaz çelik elektrotun önce 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızında ön muameleye tabi tutulduktan sonra 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında elektrot yüzeyinde elde edilen poliindol filmin dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.14.'te verilmiştir. Şekil 4.14.b ve Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibi tarama sayısı arttıkça akım yoğunluğu artmıştır. i_p değerleri 1. döngü için $1{,}34 \times 10^{-2}$ A cm^{-2}, 25. döngü için $1{,}61 \times 10^{-2}$ A cm^{-2}

olduğu Çizelge 4.1.'de görülmektedir. Ancak Şekil 4.12.b ve 4.13.b ile karşılaştırıldığında 1. ve 25. döngü arasındaki akım yoğunluğu artışının çok az olmuştur.



Şekil 4.15. 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 1000 mV/s tarama hızıyla işlem görmüş paslanmaz çelik elektrotun 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b).

Paslanmaz çelik elektrot, 1000 mV/s tarama hızında 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde ön muamele edilen, yüzeyinde 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında indolün yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.15.a ve b'de verilmiştir. Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14'de olduğu gibi akım yoğunluğu aynı değişimi göstermiştir. Ancak en yüksek akım yoğunluğu 50 mV/s tarama hızında gözlenmiştir.

Her bir tarama hızından sonra elde edilen indolün polimerleştirilmesine ait eğriler incelendiğinde; 50 mV/s hızla yapılan ön işlem sonucu elde edilen poliindolün en yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu ve akım yoğunluğunun ilk döngüden sonra devamlı arttığı gözlenmiştir. Bu nedenle 50 mV/s tarama hızının en uygun tarama hızı olduğuna karar verilmiştir.

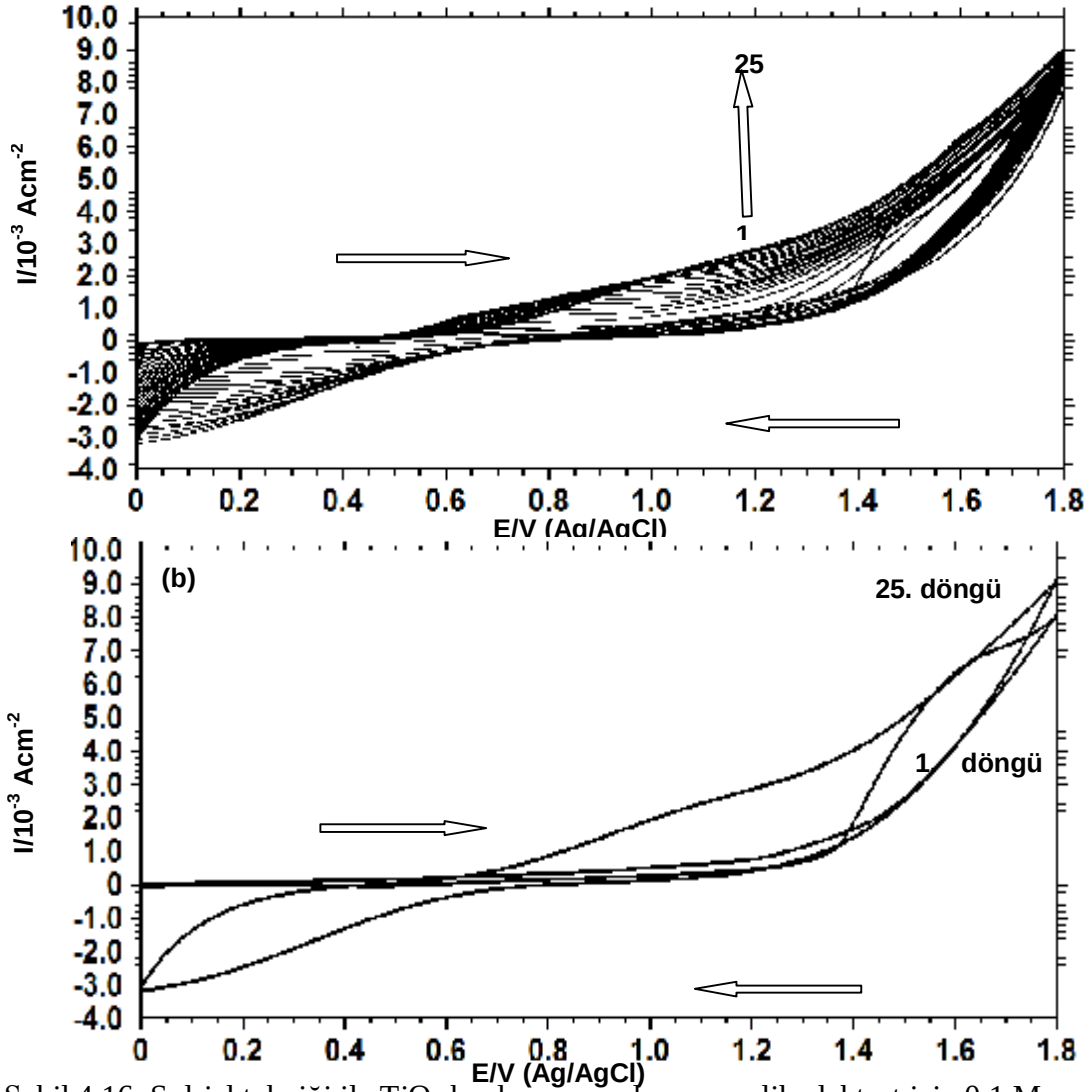
Tüken ve arkadaşları pasivasyon prosesinin ve yüzeydeki pasivasyon tabakasının kalitesinin sentezlenen kaplamanın fizikokimyasal özelliklerini ve adhezyon davranışlarını oldukça etkilediğini bildirilmektedir (Tüken ve ark, 2004c). Yapmış olduğumuz çalışma, paslanmaz çelik elektrot üzerine ön işlem yapmanın poliindolün özelliklerini değiştirdiği ortaya çıkmıştır. Yapılan ön işlem sonucunda elde edilen filmler yüzeye daha iyi tutunmuştur, yeşil renkte, gözeneksiz ve düzgün bir film oluşturmuştur. Yapılan ön işlem elektrot yüzeyinde demir okzalat oluşturmaktadır ve yüzeyi polimerin tutunması için daha uygun hale getirmektedir. Yapılan ön işlem sonucunda daha homojen, pürüzsüz ve yeşil renkte (iletken yapıda) bir indol filmi elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı ön işlemden geçen paslanmaz çelik elektrotların elde edilen poliindol filminin 1. Ve 25. döngüdeki 1,80Vtaki akım yoğunluğu

Döngü	**Ön işlemsiz**	**10 mV/s tarama hızı**	**50 mV/s tarama hızı**	**100 mV/s tarama hızı**	**1000 mV/s tarama hızı**
1.	$1{,}662 \times 10^{-2}$ A cm^{-2}	$1{,}122 \times 10^{-2}$ A cm^{-2}	$1{,}255 \times 10^{-2}$ A cm^{-2}	$1{,}343 \times 10^{-2}$ A cm^{-2}	$9{,}848 \times 10^{-3}$ A cm^{-2}
25.	$1{,}225 \times 10^{-2}$ A cm^{-2}	$1{,}482 \times 10^{-2}$ A cm^{-2}	$1{,}607 \times 10^{-2}$ A cm^{-2}	$1{,}518 \times 10^{-2}$ A cm^{-2}	$1{,}471 \times 10^{-2}$ A cm^{-2}

Çizelge 4.1.'de paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde elektrokimyasal teknikle oluşturulan poliindolün 1. ve 25. döngülerindeki maksimum akım yoğunlukları ve oluşma potansiyelleri verilmiştir.

4.1.3. Sol Jel Tekniği ile TiO_2 Kaplanmış Paslanmaz Çelik Elektrot



Şekil 4.16. Sol-jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M indol+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

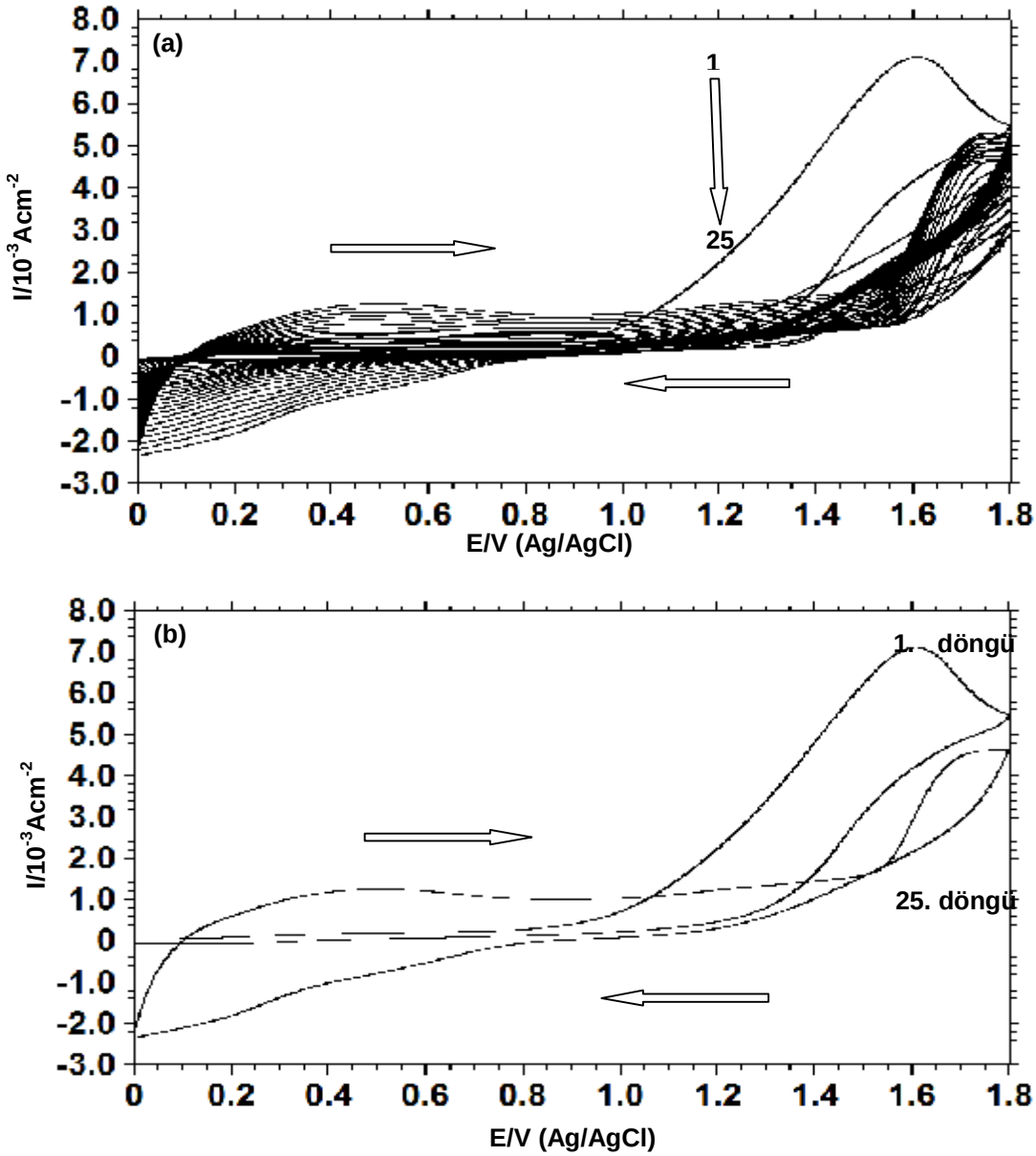
Şekil 4.16.a ve b'de sırasıyla TiO_2 kaplı paslanmaz çelik elektrot üzerinde sentezlenen poliindolün 25 döngüsü ve 1. ve 25. döngüleri görülmektedir. İlk taramada, 0,00-1,40 V kadar akım yoğunluğu yaklaşık sıfırda sabit kalmıştır.

Monomerin yükseltgenmesi ile 1,40 V'ta akım ani bir şekilde artmaya başlamıştır. Monomerin yükseltgenmesi paslanmaz çelik ve ön işlem görmüş paslanmaz çeliğe göre daha pozitif potansiyelde başlamıştır. Grafikte döngü sayısı arttıkça katodik ve anodik piklerin akım yoğunluğu tarama sayısı ile birlikte artmaktadır. Bu durum yüzeyde film oluşumunun, film kalınlığının arttığını ve oluşan filmin kararlı bir film olduğunu göstermektedir.

4.2. Elektrokimyasal Polianilin Sentezi

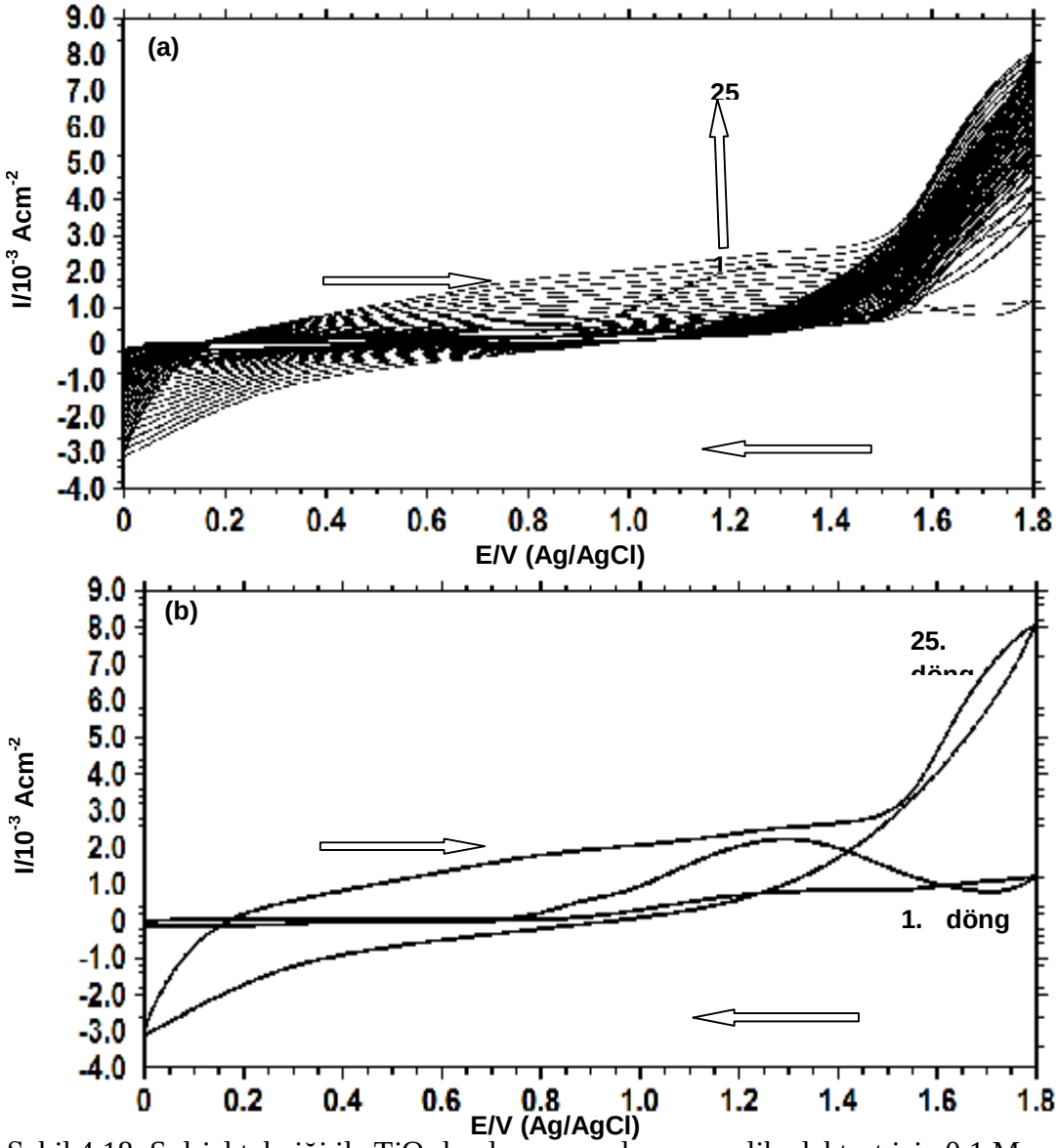
4.2.1. Paslanmaz Çelik Elektrot

0,1 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 0,00-1,80 V potansiyel aralığında anilinin paslanmaz çelik elektrot yüzeyine yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.17.a ve b'de verilmiştir. Şekil 4.17.a'da anilinin yükseltgenmesine ait 25 tam döngü dönüşümlü voltamogramlar, Şekil 4.17.b'de ise anilinin yükseltgenmesine ait 1. ve 25. dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. İlk döngü incelendiğinde 0,00 ile 0,80 V potansiyel aralığında akım yaklaşık sıfırdır. 0,80 V'tan sonra akımın hızla arttığı görülmektedir. Bu ani akım artışı anilin monomerinin yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Akım artışı 1,60 V'ta kadar devam etmektedir. Bu potansiyelden daha soy potansiyele doğru gidildikçe akım azalmaktadır. Geri yönlü taramada bu akım azalışı 1,20 V'ta kadar devam etmektedir. Şekilde görüldüğü gibi ileri yöndeki ilk taramadan sonra soy potansiyellerde döngü sayısı ile akımın azaldığı gözlenmektedir. Ancak iletken bir polimer filmin oluşması için döngü sayısı arttıkça akımın artması gerekmektedir. Tarama sayısının artmasıyla birlikte 0,00-1,80 V aralığında ileri ve geri yönlü taramada yeni pikler ortaya çıkmıştır. İleri yönde tarama sayısının artması ile akım yoğunluğu artışı gözlenen pik; elektrot yüzeyinde oluşan polimerin yükseltgenmesine ait piktir. Geri yönlü taramada; tarama sayısı ile akım yoğunluğunun azaldığı pik ise polimerin indirgenmesine ait piktir. Bu iki pik birlikte redoks pikini oluşturmaktadır.



Şekil 4.17. Paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b).

4.2.2. Sol Jel Tekniği ile TiO_2 Kaplanmış Paslanmaz Çelik Elektrot



Şekil 4.18. Sol-jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,1 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b).

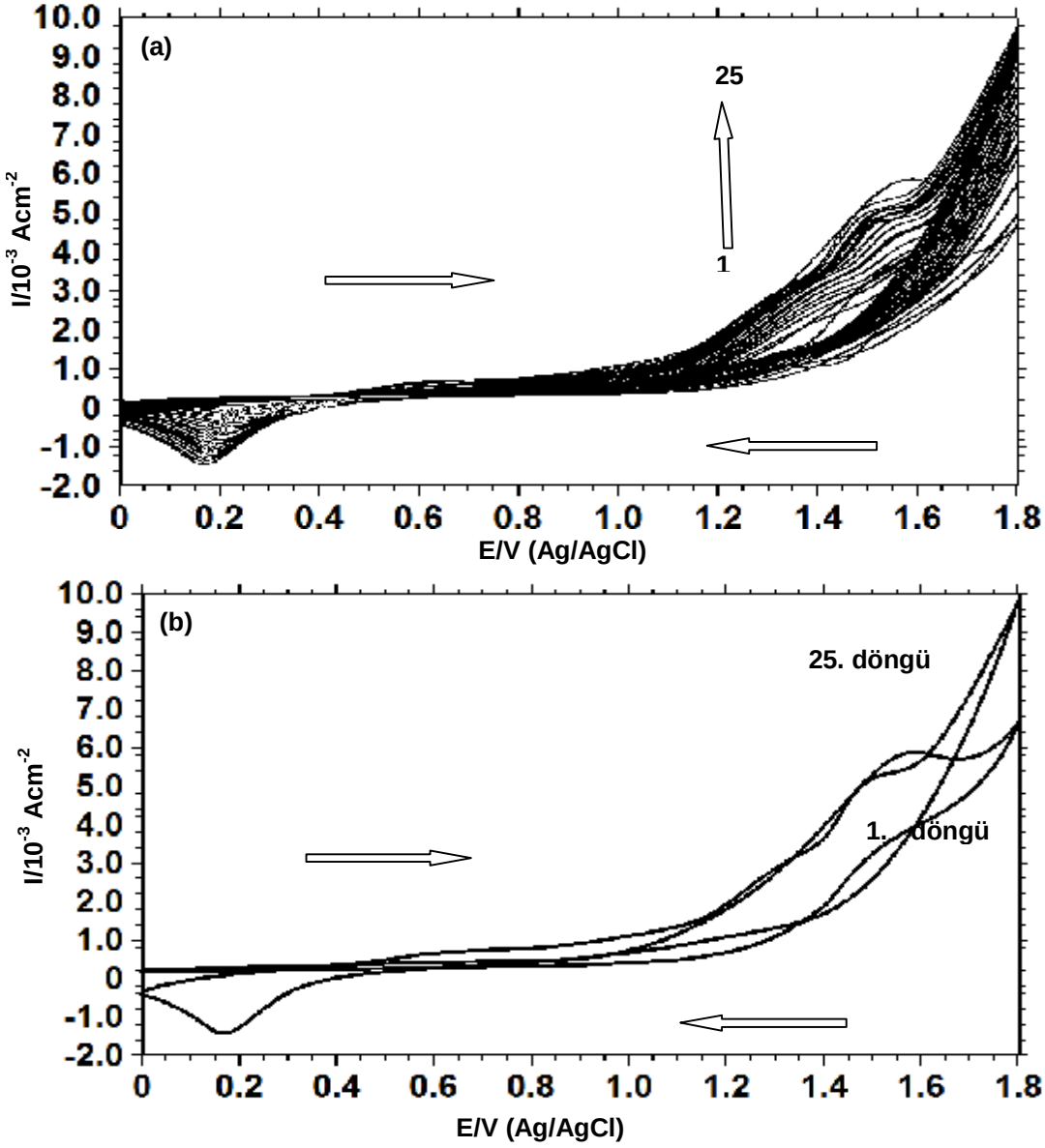
0,1 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 0,00-1,80 V potansiyel aralığında anilinin sol-jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde yükseltgenmesine ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.18.a ve b'de verilmiştir. Şekil 4.18.a'da anilinin yükseltgenmesine ait 25 tam

döngü dönüşümlü voltamogramlar, Şekil 4.18.b'de ise anilinin yükseltgenmesine ait 1. ve 25. dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. İlk döngüde 0,00 ile 0,75 V potansiyel aralığında akım yaklaşık sıfırdır. 0,75 V'tan sonra akımın arttığı görülmektedir. Bu akım artışı anilin monomerinin yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Akım artışı 1,80 V'ta kadar devam etmektedir. Bu potansiyelden daha soy potansiyele doğru gidildikçe akım azalmaktadır. Geri yönlü taramada bu akım azalışı 1,20 V'ta kadar devam etmektedir. Şekilde görüldüğü ilk taramadan sonra özellikle soy potansiyellerde tarama sayısı arttıkça akım yoğunluğu artmaktadır. Yüzeyin TiO_2 ile kaplanması polianilinin iletken özellikte sentezlenmesini sağlamaktadır. Ayrıca yapılan çeşitli çalışmalarda iletken formdaki polianilinin koyu yeşil renkte olduğu bildirilmiştir. Sentez sonucunda yüzeyde koyu yeşil bir film oluşmaktadır.

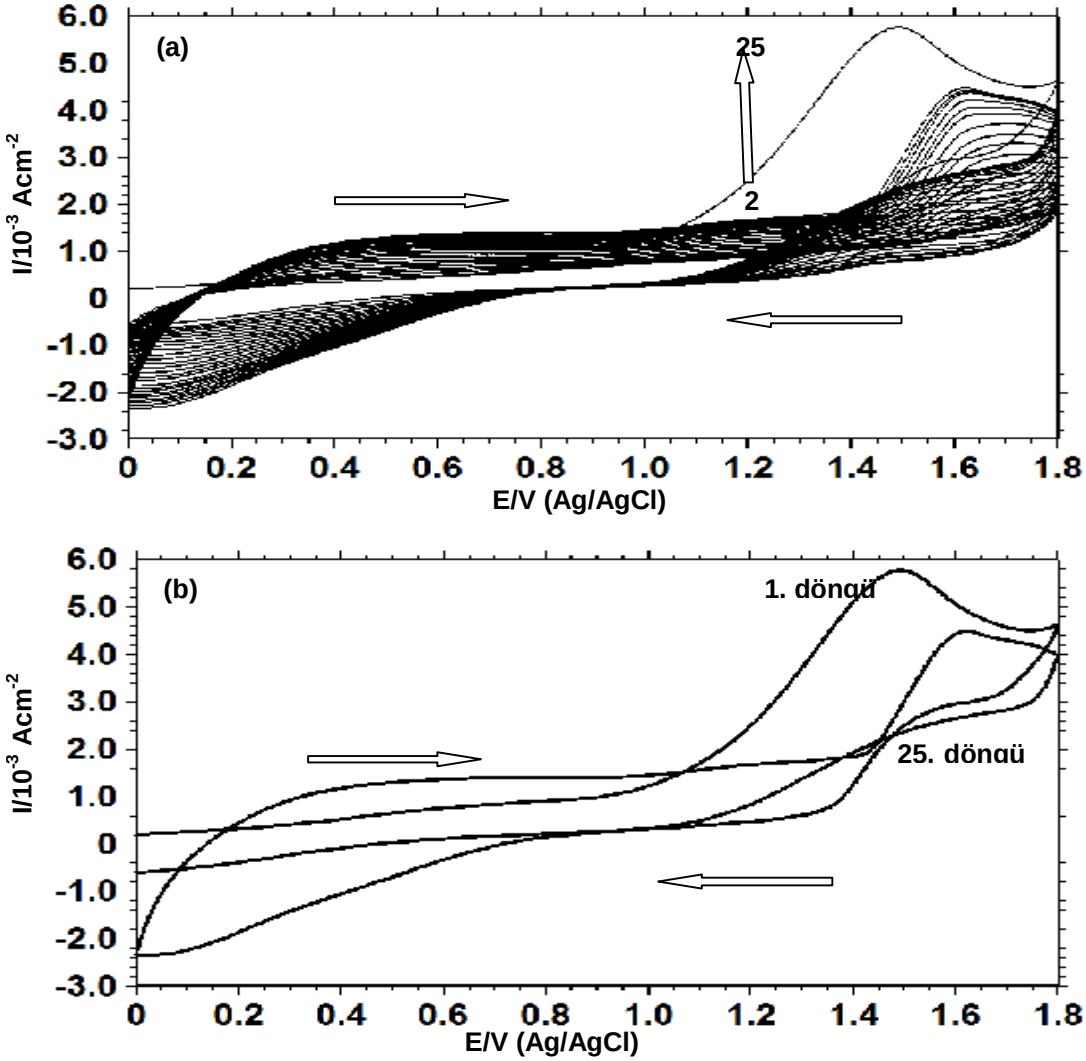
4.3. Elektrokimyasal Kopolimer Sentezi

4.3.1. Paslanmaz Çelik Elektrot

Şekil 4,19.a ve b'de paslanmaz çelik elektrot için 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisine karıştırılan 0,05 M indol ve 0,05 M anilin monomerlerinin 50 mV/s tarama hızında 0,00-1,80 V potansiyel aralığında 50 döngü olarak alınmış dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Birinci döngüde 1,00 V kadar anodik akım yoğunluğu sıfıra sabit kalmıştır. Bu potansiyelden sonra monomerin oksidasyonuyla birlikte ani bir akım artışı gerçekleşmiştir. Geri yönlü taramada yaklaşık 0,20 V'ta katodik bir pik ortaya çıkmıştır. Bu pik yüzeyde oluşan polimer filmin indirgenmesine aittir. Anodik bölgede, ikinci döngüden sonra iki adet yükseltgenme piki ortaya çıkmıştır. Bu pikler yüzeyde oluşan kopolimerin yükseltgenmesine ve monomer yükseltgenmesine ait piklerdir. Yükseltgenme piklerinin akım yoğunlukları döngü sayısının artmasıyla birlikte artmıştır. Bu yüzeyde kararlı ve yapışkan bir film oluşmasının göstergesidir.



Şekil 4.19. Paslanmaz çelik elektrot için 0,05 M indol-0,05 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b).



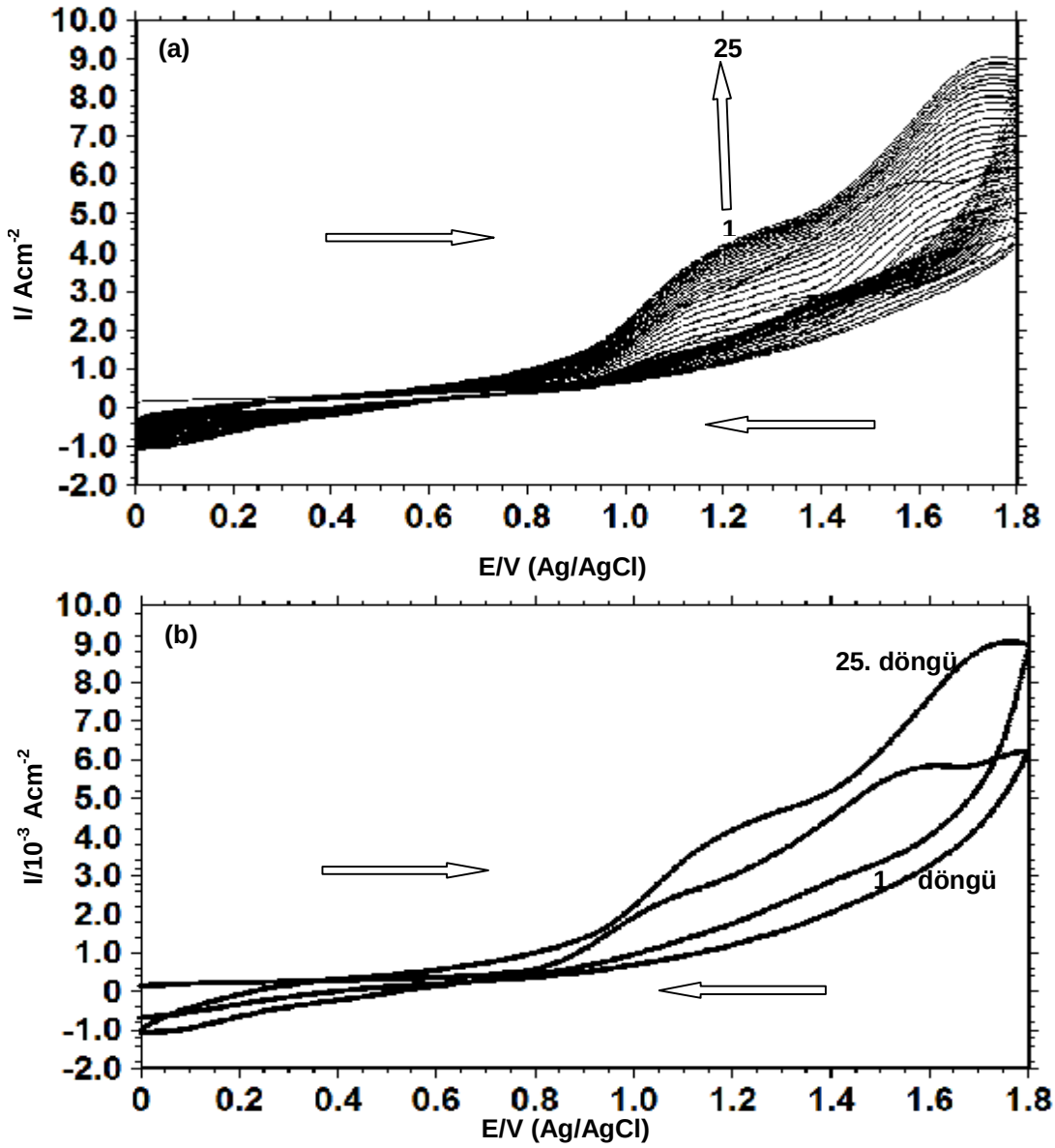
Şekil 4.20. Paslanmaz çelik elektrot için 0,01 M indol-0,09 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve 1. ve 25. döngüsü (b).

Şekil 4.20.'de Paslanmaz çelik elektrot için 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisine karıştırılan 0,01 M indol ve 0,09 M anilin monomerlerinin 50 mV/s tarama hızında 0,00-1,80 V potansiyel aralığında 50 döngü olarak alınmış dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Şekil 4.20.b de açıkça görüldüğü gibi 1,00 V'a kadar akım değeri sıfır dolaylarındadır. Bu potansiyelden sonra monomerin yükseltgenmesiyle birlikte ani akım artışı gerçekleşmektedir. 1,50 V'a kadar akım artışı devam etmektedir. 1,50 V'tan sonra akım azalmaya başlamıştır. Bu azalma geri yönlü taramada da 1,10 V'a kadar devam etmektedir. Geri yönlü taramada 1,70 ve

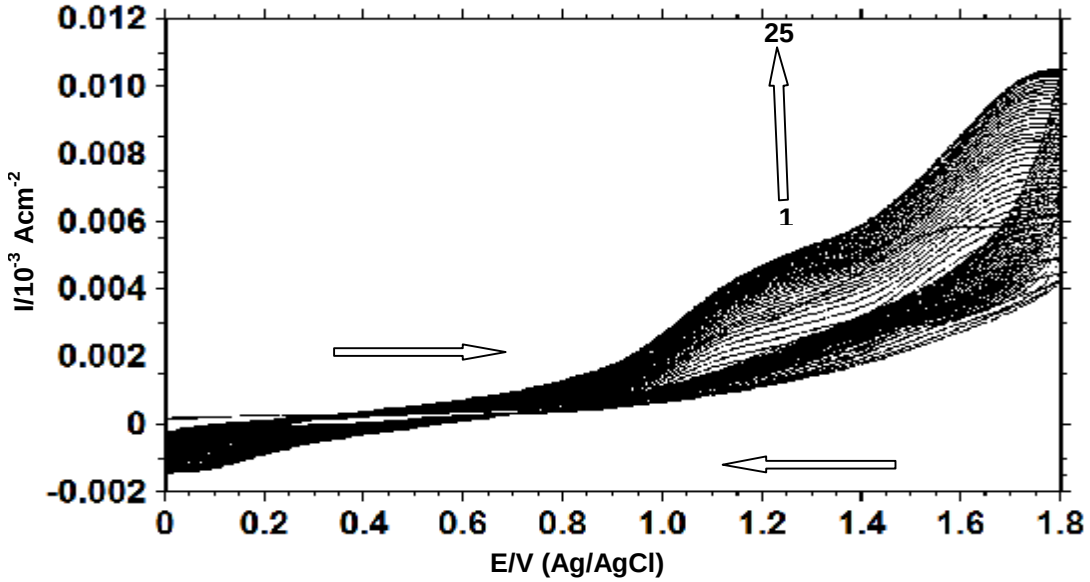
1,40 V'ta iki tane indirgenme piki ortaya çıkmıştır. İkinci döngüden sonra ileri yöndeki yükseltgenme piki daha soy potansiyellere kaymıştır. Ayrıca pik potansiyeli 0,40 V civarında olan yeni bir yükseltgenme piki oluşmuştur. Geri yönlü taramada ise 1,70 V'taki indirgenme piki daha soy potansiyellere kayarken 1,40 V'taki pik kaybolmuştur. Ancak buna ek olarak daha katodik bölgede yeni bir indirgenme piki ortaya çıkmıştır. İleri yöndeki yüseltgenme piklerinin akım yoğunluğu tarama sayısı ile birlikte artmaktadır.

4.3.2. Sol Jel Tekniği ile TiO_2 Kaplanmış Paslanmaz Çelik Elektrot

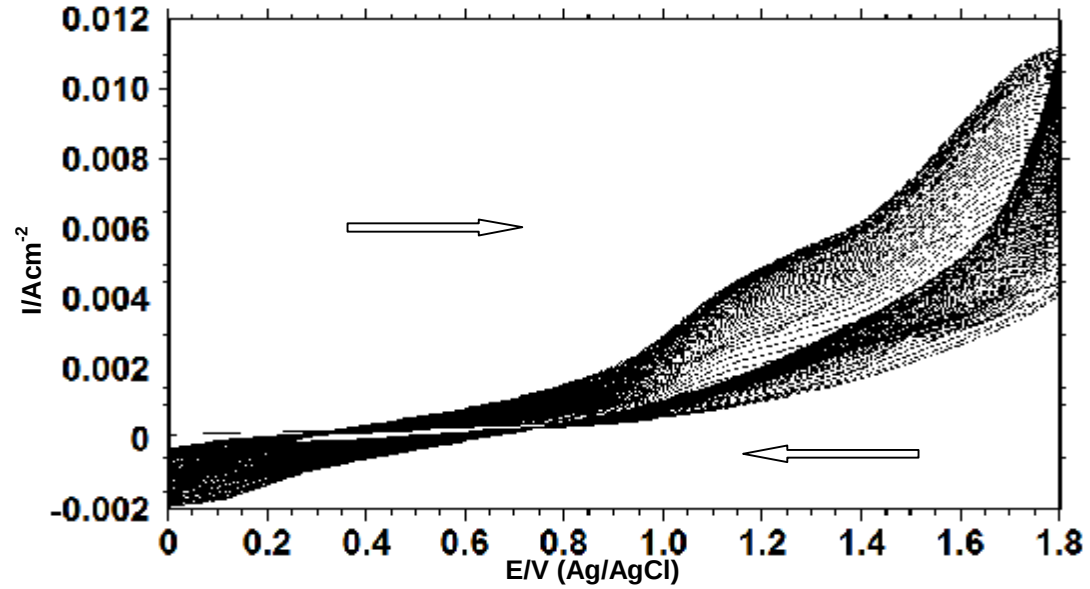
Şekil 4.21., Şekil 4.22. ve Şekil 4.23.'te sol jel yöntemiyle TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisine karıştırılan 0,05 M indol ve 0,05 M anilin monomerlerinin 50 mV/s tarama hızında 0,00-1,80 V potansiyel aralığında alınmış dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Şekil 4.21., 4.22. ve 4.23.'te döngüler sırasıyla 50, 75 ve 100 döngü olarak alınmıştır. Şekil 4.21.b'e görüldüğü gibi 0,00-0,80 V arasında akım yoğunluğu sıfır civarındadır. Daha anodik potansiyellere gidildikçe akım yoğunluğu artmaktadır. Yaklaşık 11,00 ve 15,00 V'ta iki pik gözlenmektedir. Bu piklerin akım yoğunluğu tarama sayısı ile birlikte artmaktadır. Aynı zamanda tarama sayısı arttıkça pik potansiyeli daha anodik potansiyele kaymaktadır. 75 ve 100 döngü olarak alınan döngülerde bu durum aynı şekilde devam etmektedir. Sol jel kaplanmış yüzeyde 50 döngü ile oluşturulmuş kopolimer, TiO_2'i tam olarak kapatmamıştır. Bu nedenle döngü sayısının arttırılmasına karar verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi döngü sayısı arttıkça yüzeyde oluşan kopolimer filmin kalınlığı ve miktarı artmaktadır. 75 ve 100 döngü olarak üretilen kopolimer filmler TiO_2 yüzeyini örtmektedir. Elektrot yüzeyini örtmek için 75 döngü yeterli olmuştur. Çok kalın bir film istenilmediği için 100 döngü film üretiminde kullanılmamıştır.



Şekil 4.21. Sol-jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,05 M indol-0,05 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı

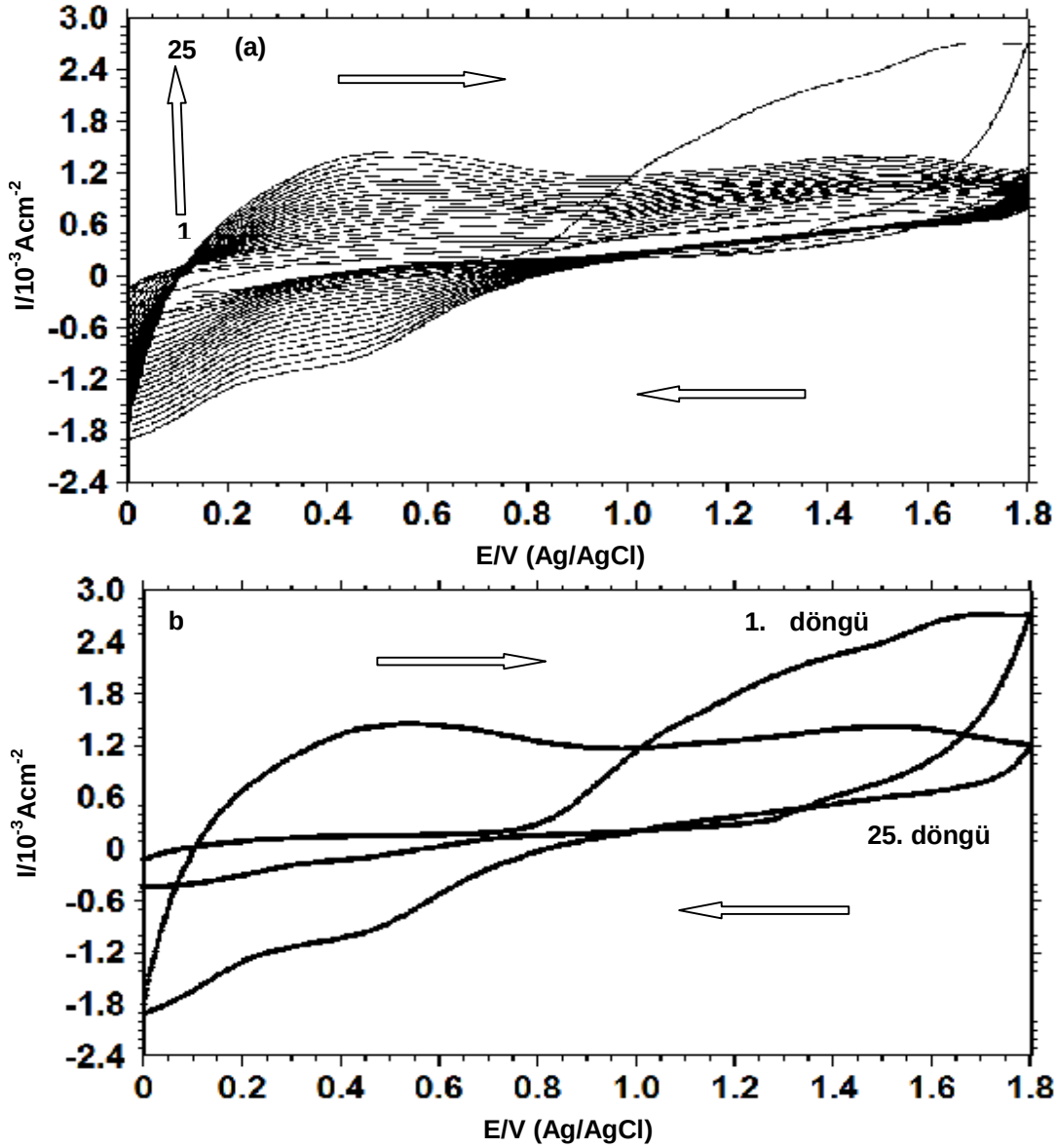


Şekil 4.22. Sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,05 M indol-0,05 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 75 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı

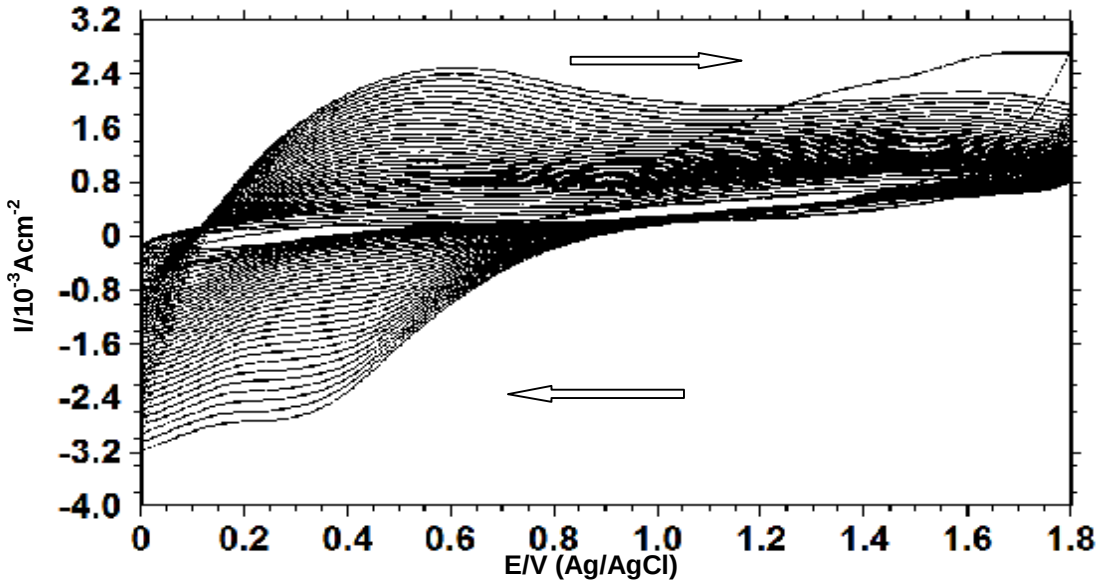


Şekil 4.23. Sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,05 M indol-0,05 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 100 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı

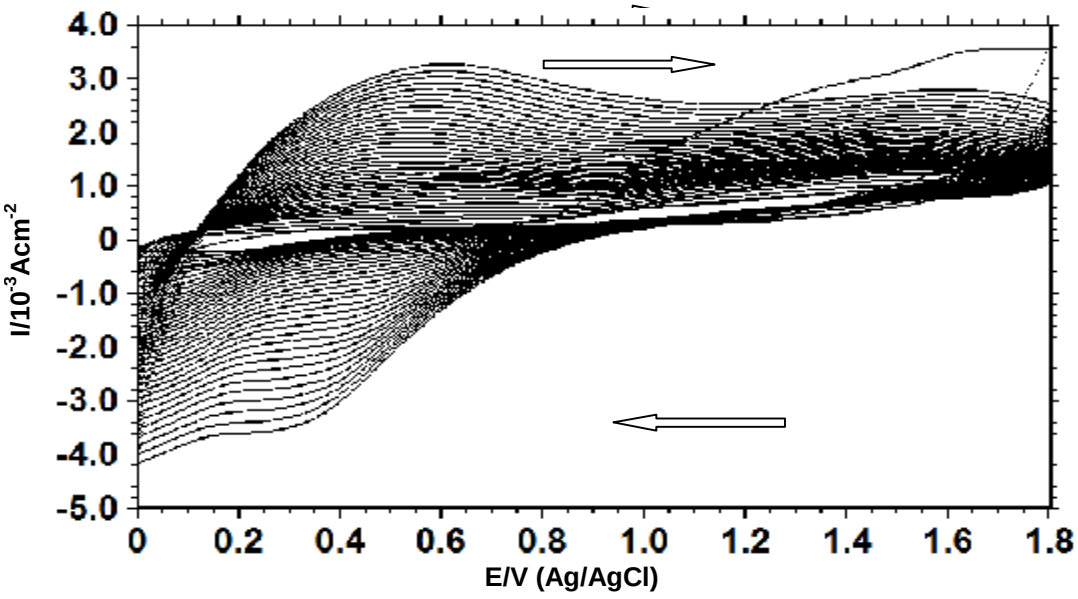
Şekil 4.24., Şekil 4.25. ve Şekil 4.26.'te sol jel yöntemiyle TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisine karıştırılan 0,01 M indol ve 0,09 M anilin monomerlerinin 50 mV/s tarama hızında 0,00-1,80 V potansiyel aralığında alınmış dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Şekil 4.24., Şekil 4.25. ve Şekil 4.26.'te döngüler sırasıyla 50,75 ve 100 döngü olarak alınmıştır. Şekil 4.24.b'e görüldüğü gibi ilk döngüde 0,00-0,80 V arasında akım yoğunluğu sıfır dolaylarındadır. Bu potansiyelden sonra monomerin yükseltgenmesiyle birlikte akım yoğunluğu ani olarak artmıştır. Bu akım artışı 1,80 V'ta kadar devam etmektedir. Geri yönlü taramada ise akım 0,80 V'ta kadar azalmıştır. Daha sonra 0,00 V'ta kadar akım neredeyse sabit kalmıştır. İkinci döngüden sonra döngüler karakter değiştirmiştir. Katodik bölgede geniş bir yükseltgenme piki ortaya çıkmıştır. Bu pikin akım yoğunluğu zamanla artmaya devam etmiştir. Anodik bölgedeki yükseltgenme piki varlığını korumuştur. Ancak akım eğrileri birinci döngüye nazaran yaklaşık 4 kat kadar azalmıştır. Geri yönlü taramada ise anodik bölge indirgenme piki kaybolmuş, bunun yerine katodik bölgede iki adet geniş indirgenme pikleri ortaya çıkmıştır. Yükseltgenme piki gibi bu pikinde zamanla akım değeri değişmektedir. Katodik bölgedeki bu indirgenme yükseltgenme piklerine redoks pikleri adı verilmektedir. Bu piklerin varlığı ve zamanla akımda uyumlu şekildeki değişim pil sistemleri için uygun bir kaplama olduğunu göstermektedir. 75 ve 100 döngü olarak alınan döngülerde pik akımları zamanla artmaktadır. Sol jel kaplanmış yüzeyde 50 döngü ile oluşturulmuş kopolimerin altından halen TiO_2'in görülmesi nedeniyle döngü sayısının arttırılmasına karar verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi döngü sayısı arttıkça yüzeyde oluşan kopolimer filmin kalınlığı ve miktarı artmaktadır. 75 ve 100 döngü olarak üretilen kopolimer filmler TiO_2 yüzeyini örtmektedir. Elektrot yüzeyini örtmek için 75 döngü yeterli olmuştur. Çok kalın bir film istenilmediği için 100 döngü film üretiminde kullanılmamıştır.



Şekil 4.24. Sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,01 M indol-0,09 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı.



Şekil 4.25. Sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,01 M indol-0,09 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 75 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı.



Şekil 4.26. Sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot için 0,01 M indol-0,09 M anilin+0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 100 döngü olarak elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

4.4. Polimerlerin Spektroskopik Karakterizasyonu

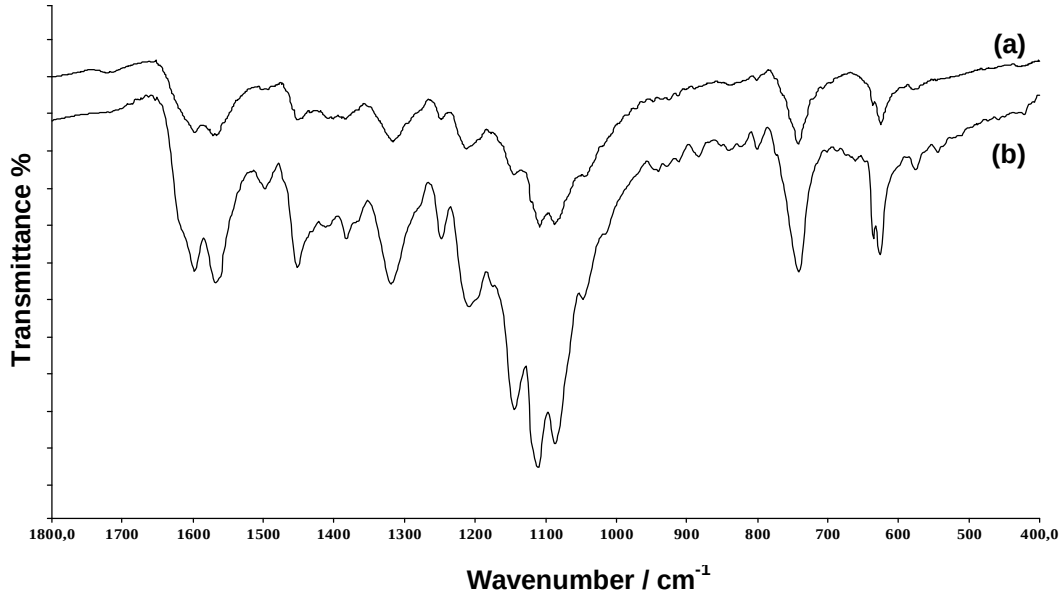
Literatürde indolün polimerleşme mekanizmasını aydınlatmak üzere yapılan çok sayıda spektroskopik inceleme mevcuttur. FT-IR, Raman, EELS (Elektron enerji kaybı spektroskopisi) sonuçlarına göre indol monomerinin 2., 3., ve 6. karbonlarından birleşerek poliindol oluşmaktadır. Yapılan teorik çalışmalarda da C_2 ve C_3 karbonlarının polimerleşme için en uygun uçlar olduğu ve polimer zincirinin düzenli 2,3 yapısı gösterdiği bildirilmektedir (Sareji,1998, Gupta ve ark, 2010, An ve ark, 2008). Sareji'nin 1998 yılında yapmış olduğu çalışmada polimer zincirinin düzenli 2,3 yapısı gösterdiği bildirilmiştir, ancak başka çalışmalarda düzenli veya rastgele olabileceği bildirilmiştir (An ve ark, 2008).

İndol halkasındaki atomlarının aktifliği için yapılan çalışmalarda en aktif atomun 3 numaralı pozisyonda bulunan karbon atomunun olduğu bildirilmiştir. İkinci en aktif atomun ise 2 numaralı karbon atomu olduğu bulunmuştur. İndol molekülündeki her bir pozisyonun aktifliği ise sırası ile 3 > 2 > 4–6 > 1 > 5 > 7 şeklindedir. Buna ek olarak yapılan molekülün halka pozisyonundaki aktiflikle ilgili yapılan molekül orbitali hesaplamalarında neredeyse aynı sonuçlar bulunmuştur.

İndol (C_8NH_7)'ün anodik veya kimyasal oksidasyonu sonucu elektroaktif bir polimer olan poliindol oluşur. Bu polimer ve türevleri elektronik, elektrokataliz ve farmakoloji gibi çeşitli alanlardaki uygulamalar için iyi bir aday olarak görülür. Ayrıca melaninler gibi bazı biyopolimerler için model oluşturur. Ancak indolün ve oligomerlerinden bir kısmının elektropolimerzasyonu ve bağlanma mekanizması ile ilgili pek çok yayın olmasına rağmen polimerizasyon bölgesi hala tartışılmaktadır. Tourillon ve Garnier, N-metilindolün elektrooksidasyonunun iletken bir polimerin yapısında sonuçlanmamasına ve N-H IR absorbsiyon bandının yüklü poliindolde artık bulunmaması sonuçlarına dayanarak momomerlerin 1,1 pozisyonunda bağlandığını önermişlerdir. İkinci bir polimerizasyon bölgesi önermemişlerdir. Waltman ve arkadaşları farklı pozisyonlardaki yan gruplu indolün polimerizasyonunu ve elektron verici olmasının etkileri çalışmasını gerçekleştirmişlerdir ve radikal katyonlar üzerindeki spin yoğunluğu hesaplamaları

sonucu yan grupların 5 pozisyonunda olduğunu kabul etmişlerdir, indolün polimerizasyonunun temelde 1ve 3 pozisyonunda olduğunu önermişlerdir.

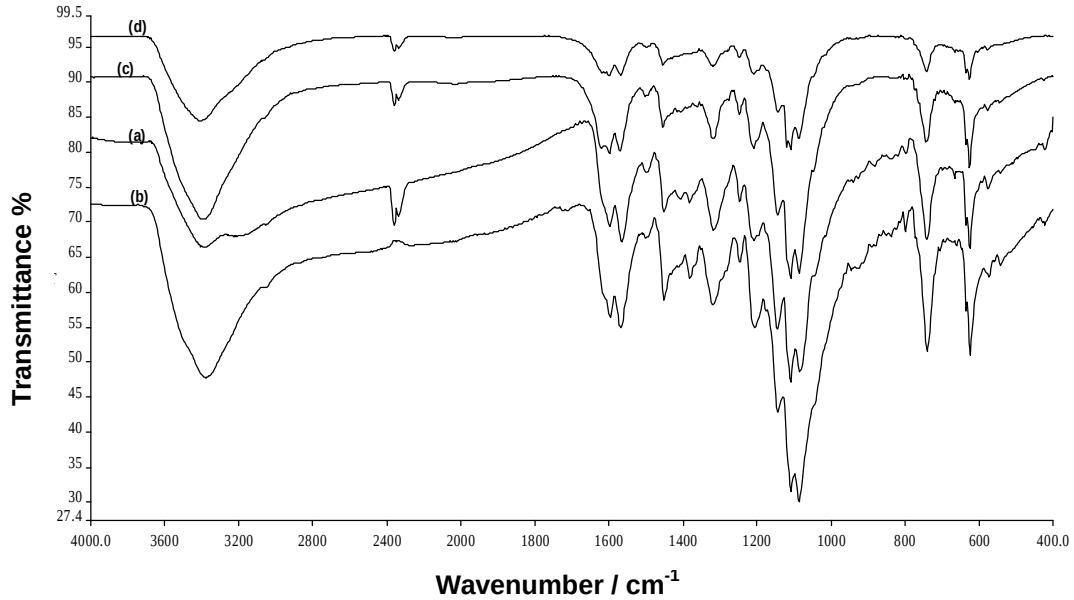
Yakın zamanda Zotti ve arkadaşları biindollerin polimerizasyonu çalışmışlardır, polianilinle benzerlik kurarak 2,2-3,3 pozisyonlarındaki eşleşmeler için stereoregular bağlanmalar önermişlerdir. Sonuç olarak yüklü poliindolün IR ve X.P.S analizi ile polimer yapısının 1,1-3,3 bağlanmalarının düzenli bir sıralamasının sonucu olduğunu önermişlerdir.



Şekil 4.27. SS/PIN (a) ve PSS/PIN (b) elektrotların üzerindeki PIN filmlerinin FT-IR ölçümleri.

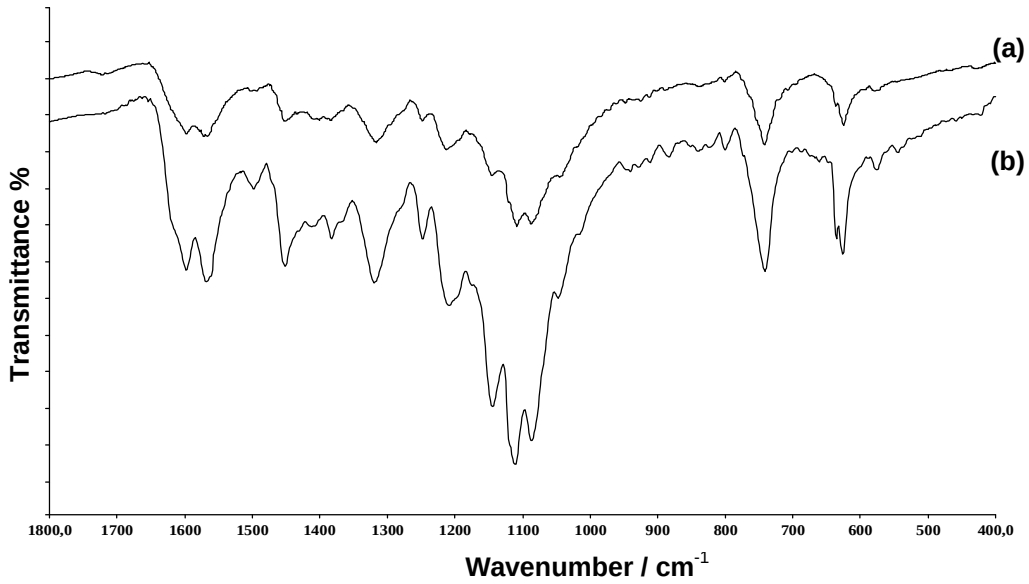
Şekil 4.27'e SS/PIN ve PSS/PIN polimer filmlerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. SS/PIN ve PSS/PIN spektrumlarında 741 cm^{-1} de benzen halkasına ait pik bulunmaktadır. Benzen halkasına ait pikin varlığı, benzen halkasının polimerizasyona katılmadığını göstermektedir (Gupta ve ark, 2010; Kim ve ark, 2008; Talbi ve ark, 1997a,). Bu pikin her iki tarafında bulunan ve sadece indol birimine ait olan C_2-H ve C_3-H bandına ait pik SS/PIN ve PSS/PIN spektrumlarında kaybolmuştur. SS/PIN ve PSS/PIN spektrumlarında N-H pikinin var olması ve C_2-H ve C_3-H piklerinin kaybolması monomer birimlerinin bağlanmasının 2 ve 3 bölgesinden olduğunu kanıtlamıştır. Her iki polimerde de monomerlerin bağlanması aynı bölgeden olmasına rağmen PSS/PIN filminin spektrumunda dikkatten

kaçmaması gereken bir pik ortaya çıkmıştır. SS/PIN filminin spektrumunda gözlenmeyen bu pik, PSS/PIN spektrumunda 1382 cm^{-1} ortaya çıkmıştır. Ortaya çıkan bu pik C=N bağına aittir. Bu pikin varlığı PSS/PIN filmindeki polimerin yükseltgenmiş formda olduğunun göstermiştir. 1108 ve 630 cm^{-1} de ClO_4^- ün *v*3 ve *v*4 titreşim modlarına ait pikler gözlenmektedir. Bu pikler her iki polimer filminde de perklorat anyonunun olduğunu göstermektedir.



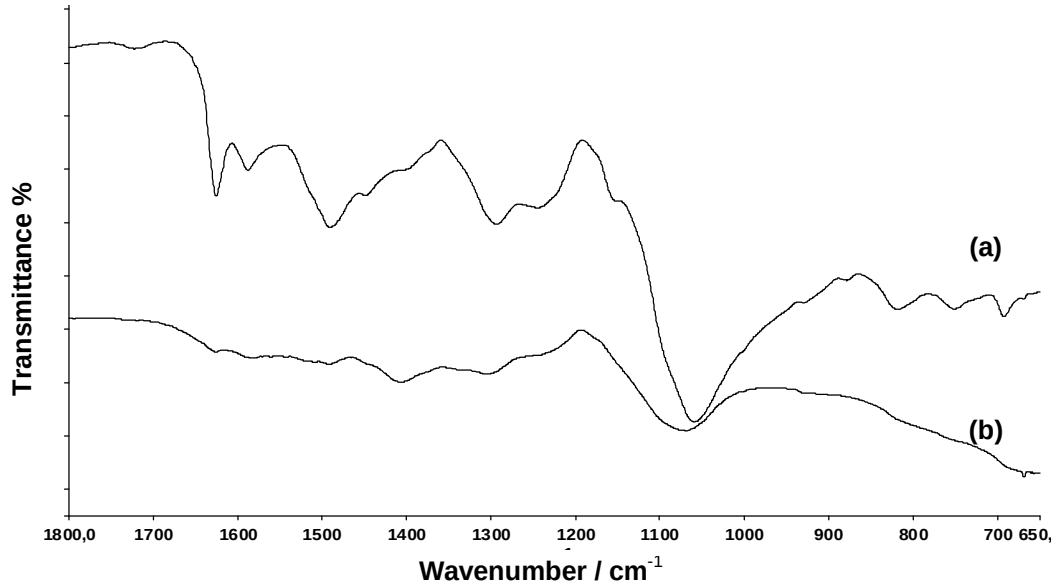
Şekil 4.28. 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 10 (a), 50 (b), 100 (c), 1000 (b) mV/s tarama hızlarında ön işlem yapıldıktan sonra paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde elde edilen poliindol filmin FT-IR ölçümleri.

Önce 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 10 mV/s (a), 50 mV/s (b), 100 mV/s (c) ve 1000 mV/s (d) tarama hızlarında ön işlemden geçirilen paslanmaz çelik elektrotların yüzeyinde oluşturulan poliindolün FT-IR ölçüm sonuçları Şekil 4.28'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi ön işlem esnasındaki değişen tarama hızları polimerin yapısını değiştirecek herhangi bir etkide bulunmamıştır. Farklı ön işlemlerden geçirilmiş elektrot yüzeylerinde aynı özellikte polimer elde edilmiştir.



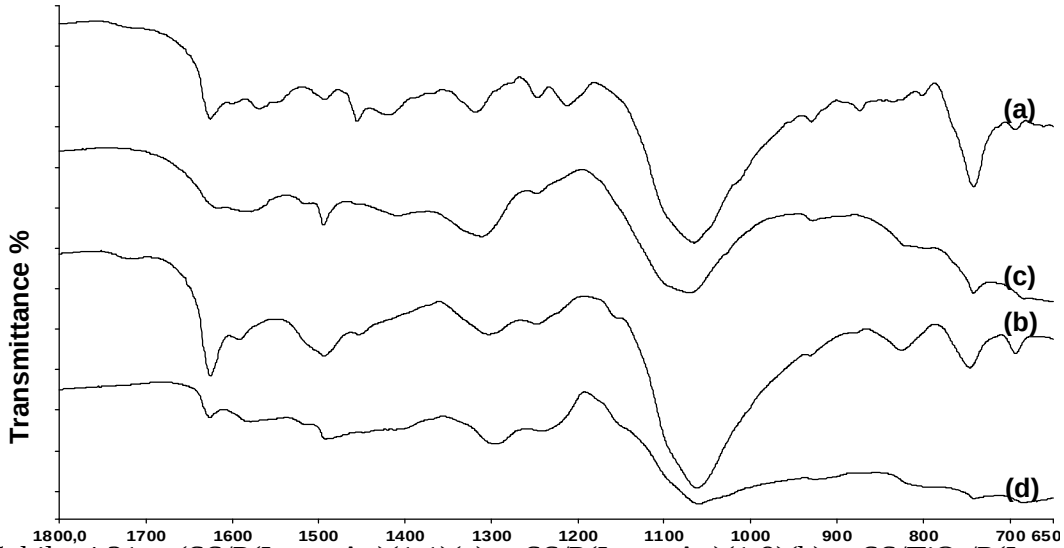
Şekil 4.29. SS/PIN (a), SS/TiO_2/PIN (b) elektrotların FT-IR ölçümleri.

Şekil 4.29'da SS/PIN (a) ve SS/TiO_2/PIN (b) polimer filmlerinin FT-IR spektrumları görülmektedir. TiO_2'li kaplamalarda 1597 ve 1566 da bulunan pikler varlığını korurken; SS/TiO_2/PIN kaplamasında 1498 de yeni bir pik ortaya çıkmıştır. SS/PIN ve SS/TiO_2/PIN spektrumlarında 1451, 1409 ve 1317 cm^{-1} de aynı pikler mevcuttur. SS/TiO_2/PIN spektrumunda C=N titreşimine ait pik 1384 cm^{-1} de şiddetli hale gelmiştir. 1300 ile 400 cm^{-1} arasında SS/PIN ve SS/TiO_2/PIN kaplamalarına ait spektrumlarda hemen aynı noktalarda aynı piklerin ortaya çıktığı gözlenmektedir. ClO_4^- un *v*3 ve *v*4 titreşim modlarına ait pikler SS/PIN film spektrumunda 1108 ve 625 cm^{-1} de, SS/TiO_2/PIN film spektrumunda 1111 ve 626 cm^{-1} de gözlenmektedir. Bu pikler her iki polimer filminde de perklorat anyonunun var olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.30. SS/PAN (a) ve SS/TiO_2/PAN (b) elektrotların FT-IR ölçümleri.

Şekil 4.30'da SS/PAN (a) ve SS/TiO_2/PAN (b) polimer filmlerinin FT-IR spektrumları görülmektedir. Şekil 4.30.a'da SS/PAN spektrumunda yaklaşık 1610 ve 1590 cm^{-1}'de N=Q=N halkasına ve N-B-N halkasına ait gerilim titreşimi pikleri görülmektedir. 1300 cm^{-1}'de C–N gerilim titreşimiyle alakalı pik bulunmaktadır. 1050 ve 800 cm^{-1}'de B-NH-Q veya B-NH-B bağlarının ve benzendeki düzlem dışı C-H gerilmesidir (B benzenoid halkayı, Q qunonid halkayı temsil eder). Yüzeyi TiO_2 ile kaplanmış paslanmaz çelik elektrot üzerinde sentezlenen polianilinin spektrumunda şiddetler düşük olmakla birlikte yukarıda bahsi geçen pikler bulunmaktadır (Şekil 4.30b). Bu sonuçlar doğrultusunda her iki yüzeyde oluşturulan filmin yapısının benzer olduğu görülmektedir. Her iki yüzeyde de polianilin filminin oluşturulduğu görülmektedir. Bu spektrumlarda elde edilen veriler literatür ile uyum içerisindedir.



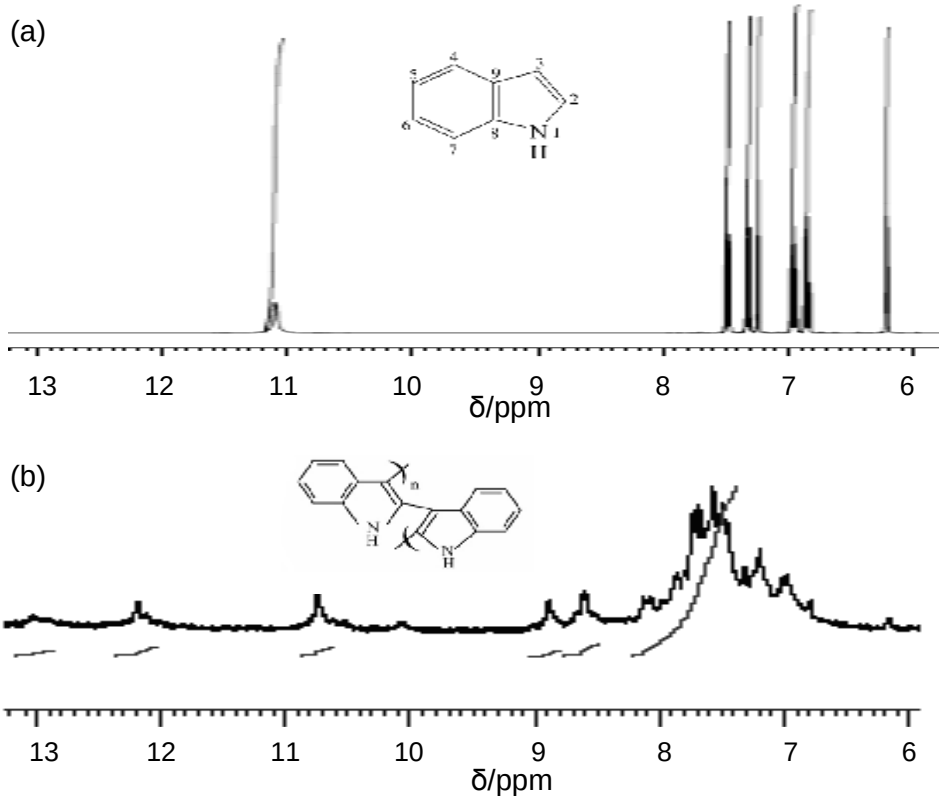
Şekil 4.31. (SS/P(In-co-An)(1:1)(a), SS/P(In-co-An)(1:9)(b), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1)(c) and SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:9)(d) elektrotların FT-IR ölçümleri.

Şekil 4.31.'de (SS/P(In-co-An)(1:1)(a), SS/P(In-co-An)(1:9)(b), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1)(c) and SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:9)(d) kopolimer filmlerinin FT-IR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlar 1800–600 cm^{-1} aralığında verilmiştir. 1566 cm^{-1} de görülen pik N-H bandının bozunması ve gerilme titreşiminin pikidir (Zhijiang ve Guang, 2010; Talbi ve ark, 1997b), bu ayrıca indolün azot üzerinden polimerleşmediğini göstermektedir. Kopolimer spektrumlarında, indol monomerinin yapısında bulunan benzen ve pirol halkalarının indirgenme ve yükseltgenmesine ait –C=C– gerilmelerine ait pikler 1500 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} görülmektedir (Şanlı Aşık ve ark, 2010) . Kopolimer spektrumlarında 1450 ve 1495 cm^{-1} arasında –C–N– gerilmesi görülmektedir. 1319 cm^{-1}'de pirol halkasının gerilim piki ortaya çıkmıştır. 1300 cm^{-1} dolaylarındaki pik pirol halkasındaki –C–H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1100 cm^{-1} civarındaki pik düzlem dışı –C=C–H gerilmesine aittir, bu pik protonasyon süresince oluşmaktadır. Bu pik hem SS yüzeyine hem de SS/TiO_2 yüzeyinde sentezlenen kopolimerlerde bulunmaktadır. 741 cm^{-1} dolaylarındaki pik benzen halkası titreşimine aittir. Buna ek olarak, C–H gerilim piki 850-600 cm^{-1} arasında görülmektedir (Talbi ve ark, 1998a; Talbi ve ark, 1998b). Anilin birimindeki –C=C– gerilim titreşimine ait pik 1625 ve 1588 cm^{-1} dolaylarında görülmektedir (Oh ve Kim, 2012). Bu –C=C– bağı hem

N=Q=N halkasına hem de N-B-N halkasına var olmaktadır. B ve Q sırasıyla benzenoid ve kininoid halkasını ifade etmektedir (Tang ve ark, 2000; Jamadae ve ark, 2010).

Her bir kopolimer için pek çok karakteristik pikin hala var olduğunu FT-IR spektrumları göstermektedir. Bu sonuçlar paslanmaz çelik elektrot ve TiO_2 kaplı paslanmaz çelik elektrot üzerinde kopolimerlerin sentezlendiğini göstermektedir.

4.5. Polindolün NMR Ölçümü Sonuçları



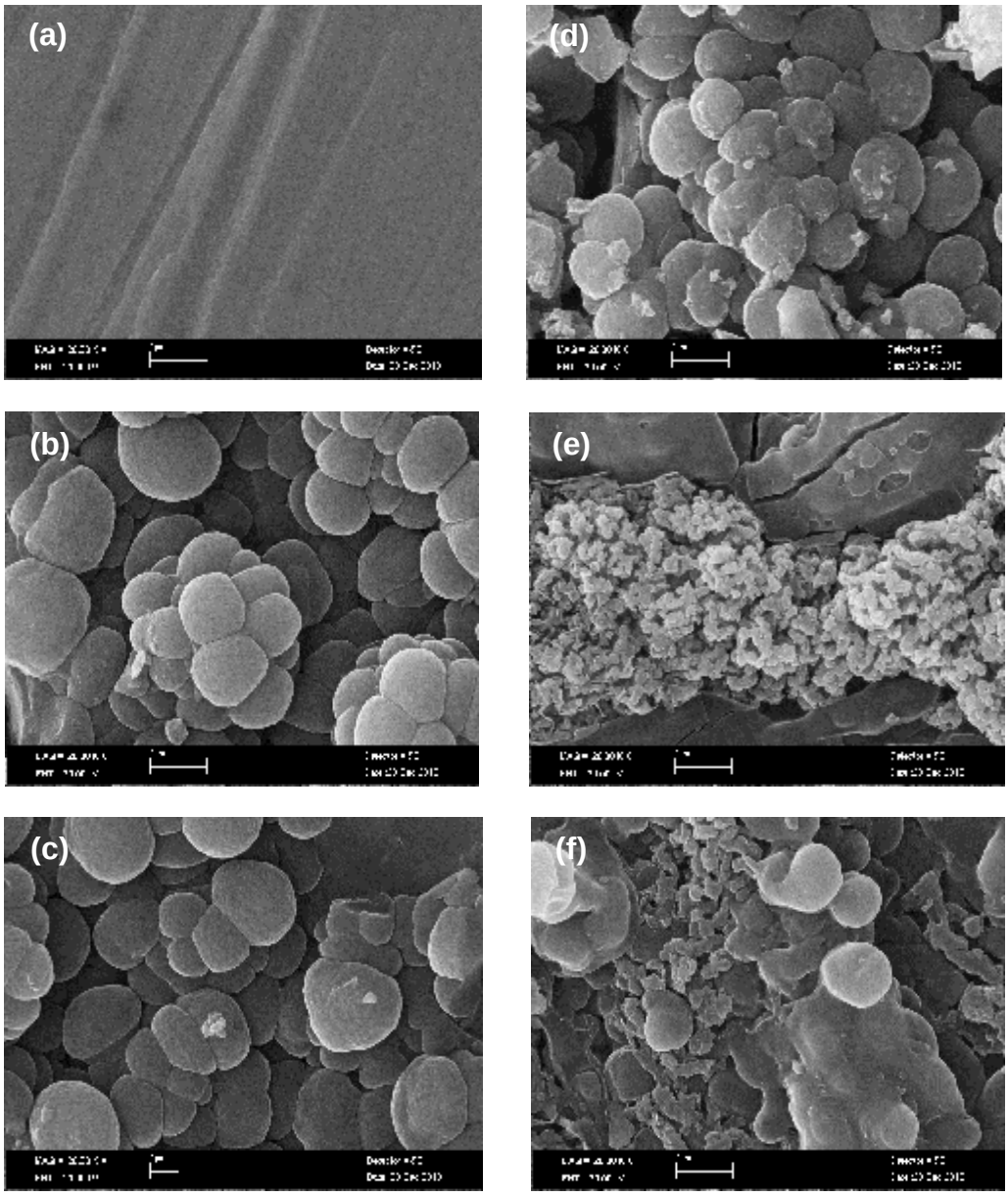
Şekil 4.32. İndol ve Poliindolün ^1H NMR ölçümleri.

İndol ve poliindolün ^1H NMR spektrumu Şekil 4.32.a ve b'de sırasıyla verilmektedir. Polimerleşmeyle birlikte atomun çevresi tamamen değişmektedir. poliindolün proton çizgilerinin indolün proton çizgilerine göre daha kalın olmasının nedeni poliindoldeki hidrojen sayısının, indolden daha fazla olmasına bağlı olarak ağırlığının artmasıdır. Polimerin karmaşık ve büyük moleküler ağırlığa sahip olması

dir (Doğru Mert ve Yazıcı, 2011). İndolün ^{1}H kimyasal kaymaları H-1 (δ 11, N-H), H-2 (δ 7), H-3 (δ 6,4), H-4 (δ 7,5), H-5 (δ 7,3), H-6 (δ 7,3) ve H-7 (δ 7,4) Şekil 4.32.a'da görülmektedir. Şekil 4.32.b de poliindolün kimyasal kaymalarının daha düşük alana kaydığı görülmektedir, bunun nedeni polimer zincirindeki yüksek konjüge zincirlerin bulunmasıdır (Xu ve ark, 2006a; Nie ve ark, 2008). Şekil 4.32.b de H-4 (δ 8,9), H-5 (δ 8,6), H-6 (δ 8,2- 7,3), H-7 (δ 7,3-6,8) polindoldeki benzen halkasının varlığını göstermektedir. Ancak H-2 ve H-3 kimyasal kaymaları kaybolmuştur. N-H bandının kimyasal kayması δ 13, δ 12 ve δ 10,8 görülmektedir. Bu sonuçlar poliindolün yapısında N-H bandının hala var olduğunun kanıtıdır. Sonuç olarak N-H bağı polimerin yapısında bulunmaktadır ve polimerleşme C_2 ve C_3 pozisyonunda gerçekleşmektedir [Nie ve ark, 2007b; Xu ve ark, 2006b].

4.6. Polimerlerin Yüzey Morfolojisi

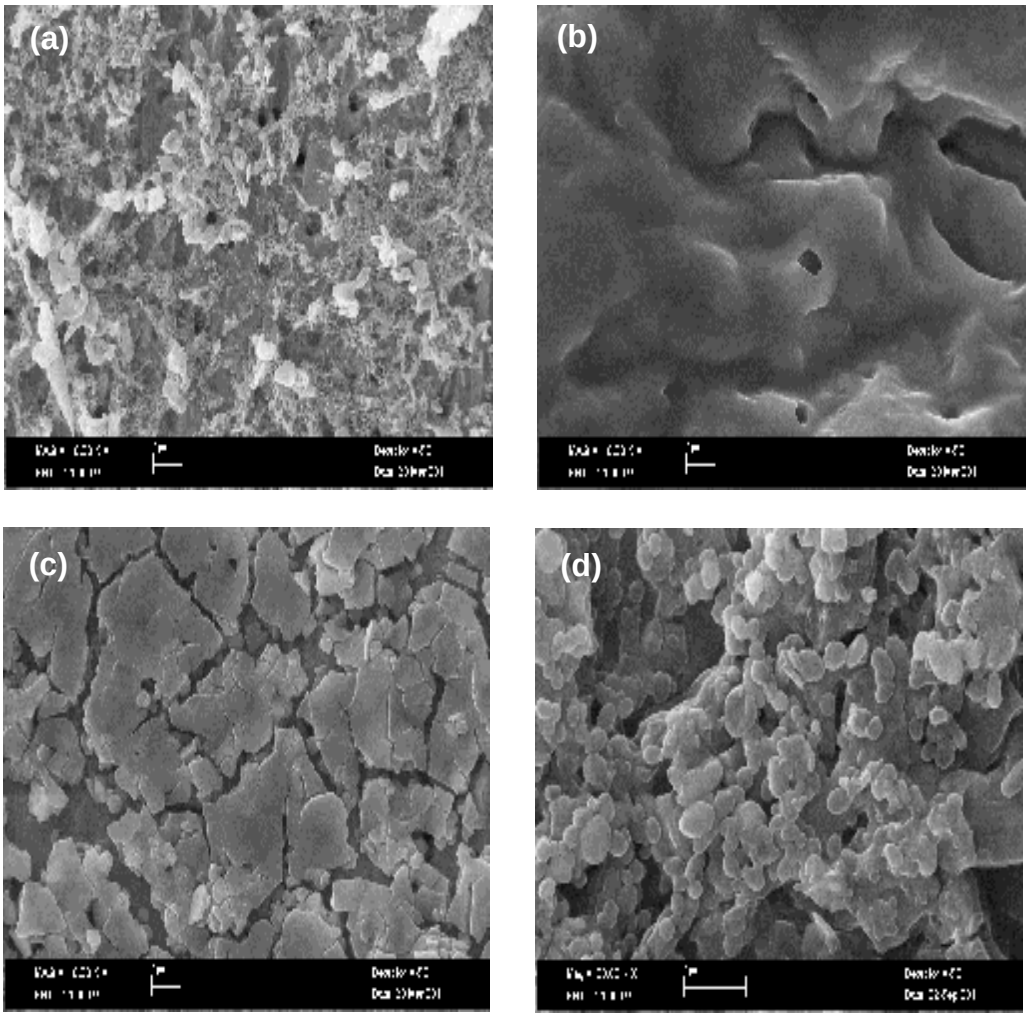
İletken polimerlerin 1970'lerin sonlarında keşfedilmesinden bu güne kadar çok fazla ilerleme kaydedilmiştir. İletken polimerlerin bilim ve mühendislik alanlarında pek çok uygulaması bulunur. İletken polimerler (yüklü hal) metallerle benzer iletkenliğe sahiptir. Ancak iletken polimerlerin iletkenliği metalik iletkenlerden farklıdır çünkü akım iletken polimerlerde elektron akışı ile sağlanmaz. Bu nedenle metaller için kullanılan özdirenç hesaplaması iletken polimerlerde uygulanabilirliği yoktur. İletken polimerlerin kesit alanı ve direnci arasındaki ilişkiyi gösteren bir allometrik ölçüm yasası önerilmiştir (Gubta ve ark, 2010). Buna ek olarak, yüzey geometrisine bağlı yük taşıyıcılarının hareketi nedeniyle oluşan yüzey konveksiyon akımı vardır. Bu nedenle, yapılan çalışmalarda iletken polimerlerin özellikleri ve uygulama alanları üzerinde yüzey morfolojisinin çok güçlü etkisinin olduğu bulunmuştur. Bu nedenle iletken polimerlerin morfolojisi daha çok dikkat çekmeye başlamıştır ve son zamanlarda şablonlar ve serbest şablon teknikleri kullanılarak tane, çubuklar (Gupta ve ark, 2010), iğne, ve küre gibi morfolojilere sahip polimerlerin elde edildiği bildirilmiştir.



Şekil 4.33. SS(a), SS/PIN(b), PSS/PIN (50mV/s)(c), PSS/PIN (10mV/s)(d), PSS/PIN (100mV/s)(e), PSS/PIN (1000mV/s)(f),elektrotların SEM görüntüleri.

Şekil 4.33.'te paslanmaz çelik elektrotun (a), paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen poliindolün (b), 50 mV/s tarama hızıyla ön işlem görmüş paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen poliindolün (c), 10 mV/s tarama hızıyla ön işlem görmüş paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen poliindolün (d), 100 mV/s tarama hızıyla ön işlem görmüş paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen poliindolün (e), 1000 mV/s tarama hızıyla ön işlem görmüş paslanmaz

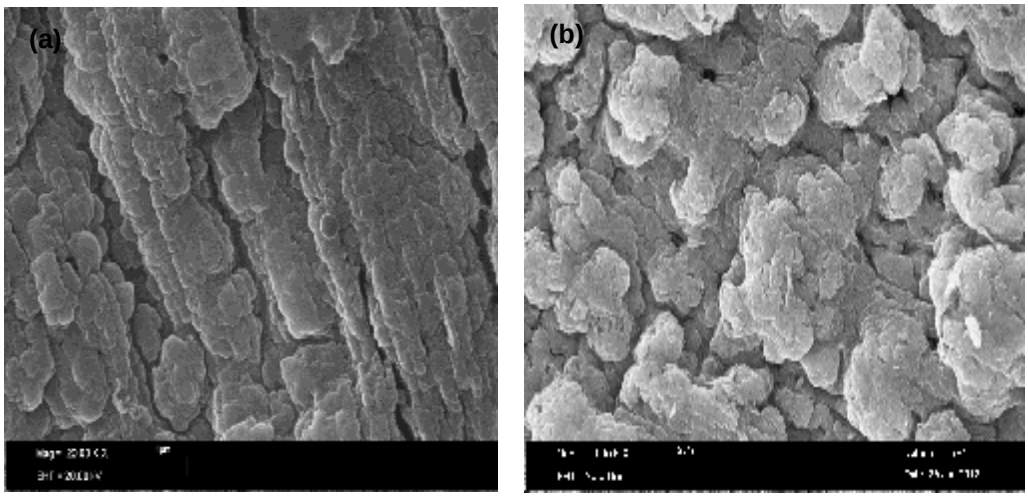
çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen poliindolün SEM görüntüleri verilmiştir. Farklı tarama hızındaki ön işlemlerin yüzeyde farklı morfolojide polimer filmin oluşmasına neden olduğu şekilde açıkça görülmektedir. Şekil 4.33.a'da paslanmaz çelik elektrotun SEM görüntüleri verilmektedir. Paslanmaz çelik elektrotun yüzeyi 1200 derece zımpara kâğıdı ile temizlenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi metal yüzeyinde sadece zımpara izleri bulunmaktadır. Şekil 4.33.b'de paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde elde edilen poliindolün SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerinde taneciklerin irili ufaklı ve belirli bölgelerde kümelenmiş olduğu görülmektedir. Ayrıca oluşan filmin tabakalar halinde oluştuğu açıkça görülmektedir. Poliindolün taneciklerine içi boş küre, balık pulu, mikro moleküler tanecik ve damlacık gibi isimler verilmektedir. Bu taneciklerin damlalara benzemesinden dolayı bizim elde ettiğimiz yapıya damlacık ismi verilebilir. Şekil 4.33.c'de 50 mV/s tarama hızında ön işlemden geçirilen paslanmaz çelik yüzeyinde elde edilen poliindolün (PSS/PIN) SEM görüntüleri verilmektedir. Poliindolün morfolojisi küreler şeklindedir. Filmdeki tanecikler boyut olarak birbirine daha yakın, daha homojen ve düzenli yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 4.33.d'de 10 mV/s tarama hızında 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde ön işlemden geçirilen paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde oluşturulan poliindol film belirgin şekli olmayan, birbiri ile bağlı ve baloncuk şekilli bir yapıda oluşmuştur. Şekil 4.33.e'de 0,3 M okzalik asit içerisinde 100 mV/s tarama hızında ön işlemden geçirilen paslanmaz çelik elektrotun SEM görüntüsünde üst üste gelmiş mikro tabakalar gözlenmektedir. Şekil 4.33.f'de ise 1000 mV/s tarama hızında ön işlemden geçirilmiş paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde elde edilen poliindolün tabakalar halindeki yapısı görülmektedir. Bu taneciklerin şekli Şekil 4.33.d ve e'ye göre daha düzenli ve belirgin olmasına rağmen birbiri ile tam olarak ayrılmamıştır.



Şekil 4.34. PSS (a), SS/TiO_2 (b) ve SS/PSS/TiO_2 (c) ve SS/TiO_2/PIN (d) elektrotların SEM görüntüleri

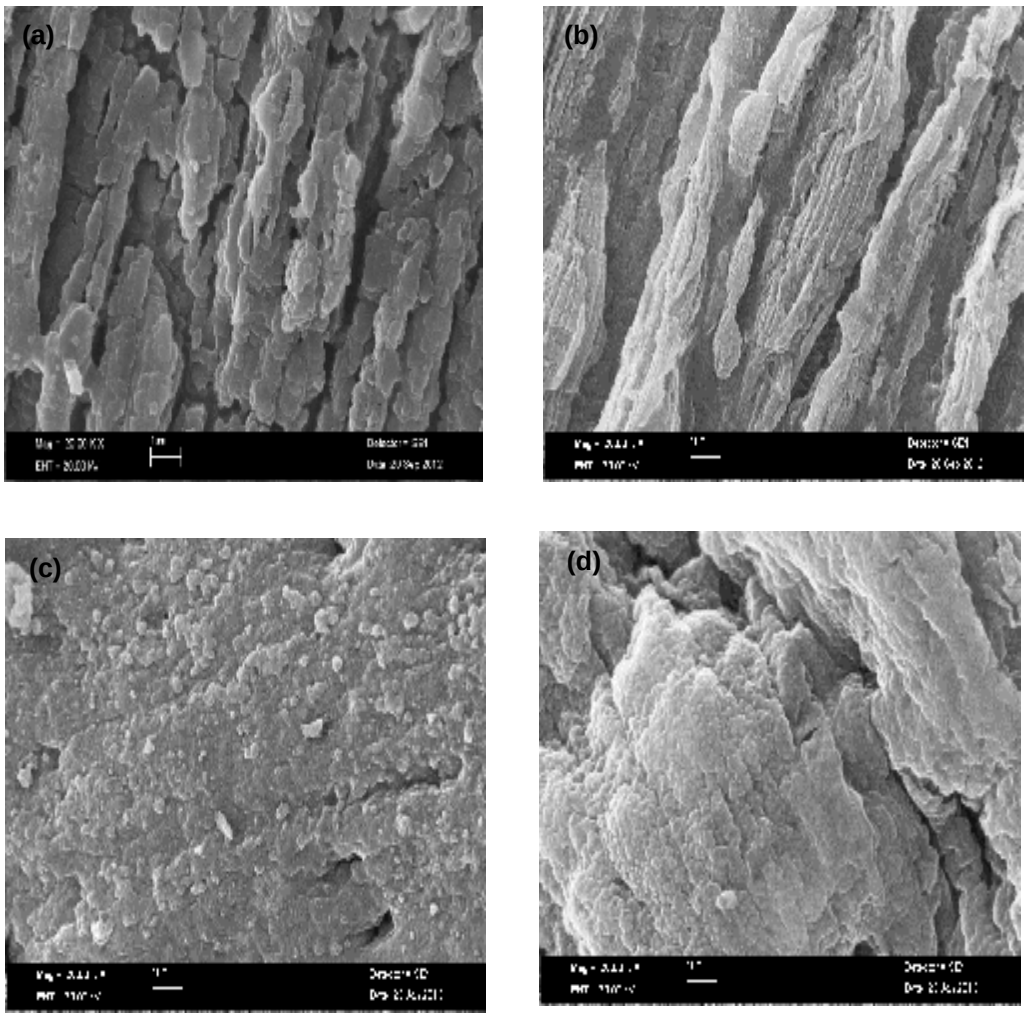
Şekil 4.34.'te ön işlem görmüş (PSS) (a), TiO_2 ile kaplanmış (b), önce ön işlem görmüş daha sonra TiO_2 ile kaplanmış (c) ve önce sol jel ile TiO_2 kaplanmış, daha sonra poliindol kaplanmış (d) paslanmaz çelik elektrotların SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.34.a'da 0,3 M okzalik asitle muamele edilen yüzeyde ağsı bir görüntü ve bu ağın aralarına serpiştirilmiş halde bulunan kristal tanecikleri şeklinde bir yapı görülmektedir. Ağ şekli ve kristal yapısı yüzeyde dağınık bir şekilde bulunmaktadır. Şekil 4.34.b'e ise kristal olmayan bir yapıda ve yüzeyi tamamen kapatan bir film gözlenmektedir. Şekil 4.34.c'de ise altta kristal yapılı demir okzalat ve onun üstünde çatlaklar ve yarıklar halinde TiO_2 filmi bulunmaktadır. Şekil 4.34. d' de TiO_2 üzerinde poliindolün sentezlendiği açıkça görülmektedir. Yüzeyde

poliindol damlacıkları bulunmaktadır. Bu damlacıklar yüzeyin her noktasında gözlenmektedir.



Şekil 4.35. SS/PAN (a) ve SS/TiO_2/PAN elektrotların SEM görüntüleri

Şekil 4.35.'de paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle oluşturulan (a) ve TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde (b) oluşturulan polianilinin SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.35.a'da görüldüğü gibi polianilin morfolojisi yüzeyi tamamen kapatan, sık istiflenmiş, katmanlardan oluşan, şeritler halinde ve ağaç kabuğunu andıran bir yapıdadır. TiO_2'in yüzeyde oluşan polianilinin morfolojisini değiştirdiği açıkça görülmektedir. Oluşan polimer film yüzeyde dağınık kümeler halinde bulunmaktadır. Film, yüzeyde tabakalar halinde sentezlenmektedir. Yer yer küçük çatlaklar ve delikler görülmektedir. Ancak metal yüzeyi görülmemektedir. Oluşturulan film katmanlar halinde oluştuğu için yüzeyin tamamen kapatıldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.36. SS/P(In-co-An)(1:1) (a), SS/P(In-co-An)(1:9) (b), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) (c) ve SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:9) (d) SEM görüntüleri.

Şekil 4.36.'da paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle oluşturulan kopolimer filmlerin SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.36.a ve b'de sırasıyla SS/P(In-co-An)(1:1) ve SS/P(In-co-An)(1:9) elektrotlarının SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4,36.a'da yüzey morfolojisine indolün, b de ise anilinin daha fazla katkı yaptığı açıkça görülmektedir. Her iki kopolimer katmanlar halinde oluşmuştur. Ancak a'daki kopolimerin katmanları daha belirgin haldedir. Oluşan kopolimere her iki monomerin de katkı yaptığı bilinmektedir. Kopolimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri monomerin özelliklerinin arasında bir özelliktedir. Bu durum kopolimerin yüzey görüntülerinde açıkça görülmektedir. Şekil 4.36. c ve d'de

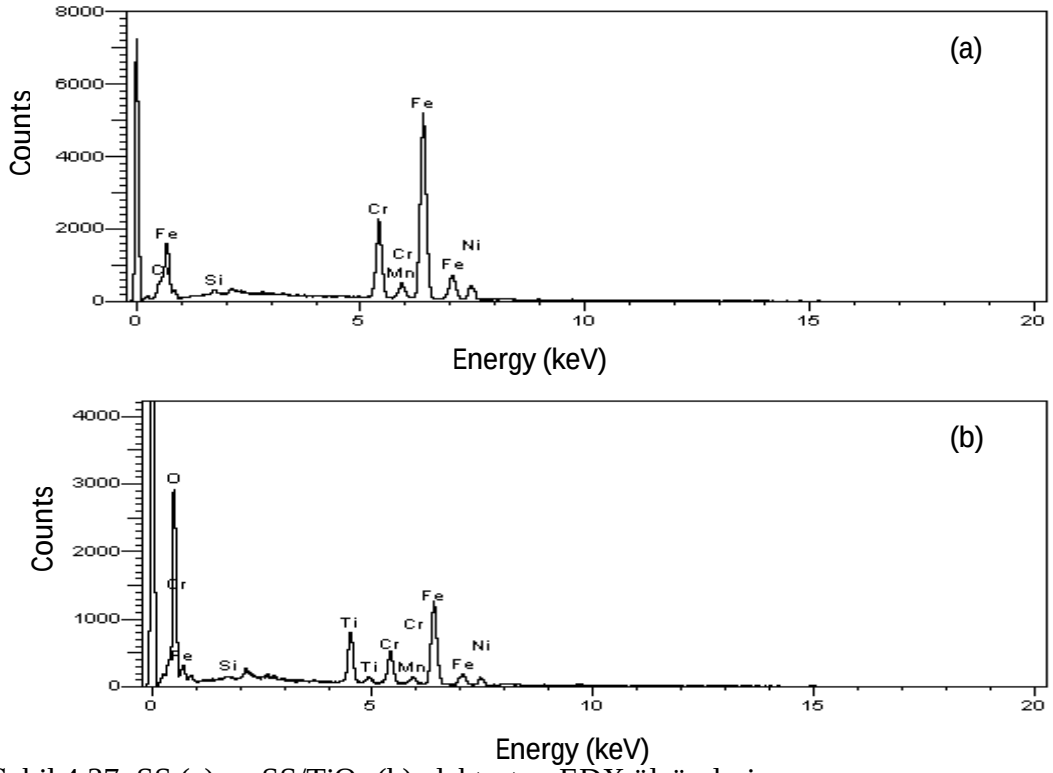
TiO_2 ile kaplanmış paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde oluşturulan kopolimer filmlerin yüzey görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.36. a ve b ile c ve d karşılaştırıldığında TiO_2'in kopolimerin morfolojisi üzerine etkisi açıkça görülmektedir. TiO_2 yüzeyinde oluşturulan filmler sık istiflenmiş, dağınık ve çok küçük moleküllerden oluşmaktadır.

4.7. SS ve TiO_2'in Yüzey Bileşimleri

Çizelge 4.2. Elektrot yüzeylerinin EDX yöntemi ile belirlenen yüzey bileşimleri

Elektrotlar	**Atomlar**						
	Fe	**Cr**	**Mn**	**Si**	**Ni**	**Ti**	**O**
SS	70,46	19,08	1,90	0,93	7,63	-	-
SS/TiO_2	11,10	3,00	0,52	0,37	1,45	3,72	79,84

Şekil 4.37.'de SS (a) ve SS/TiO_2 (b) elektrotların yüzeylerinden alınmış olan EDX ölçümleri verilmektedir. Paslanmaz çelik ve TiO_2 kaplı paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde bulunan her metale ait pikler görülmektedir. Yüzeyde metal kaplamaların başarıyla oluşturulduğu açıkça görülmektedir. Çizelge 4.2.'de EDX analizlerinden elde edilen metallerin bileşimleri verilmektedir. Çizelge 4.2. incelendiğinde paslanmaz çelik yüzeyinde TiO_2 kaplamanın oluştuğu görülmektedir.

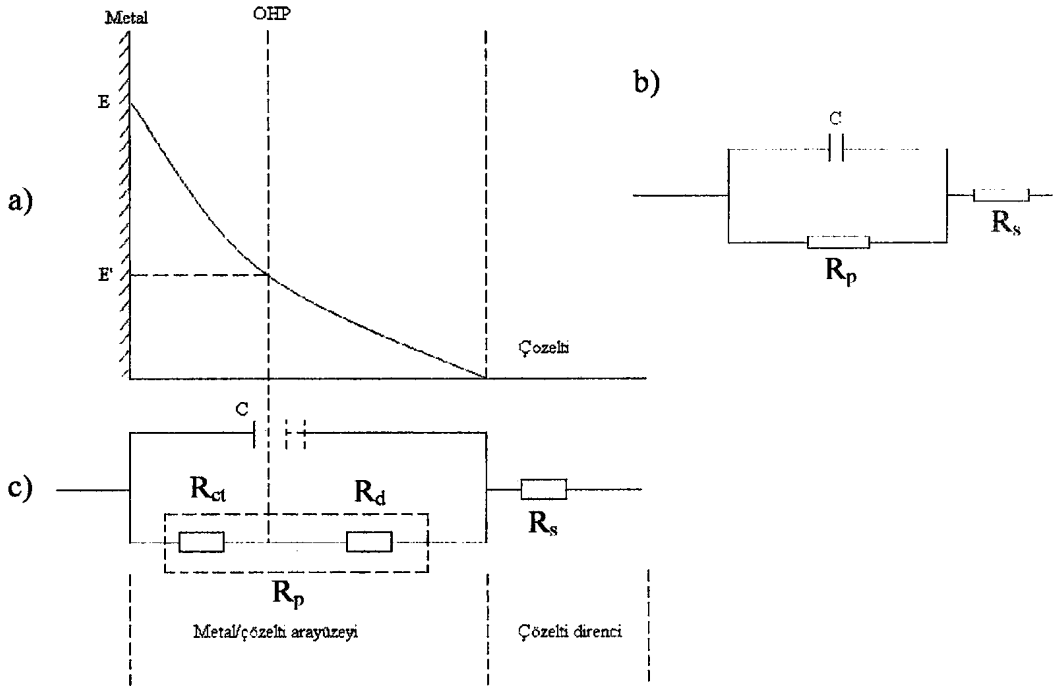


Şekil 4.37. SS (a) ve SS/TiO_2 (b) elektrotun EDX ölçümleri.

4.8. Polimerlerin % 3,5 NaCl İçerisindeki Korozyon Davranışları

AC impedans yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmediğinden daha doğru sonuç verdiği düşünülmektedir. Metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakadaki, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözelti derinliklerinde meydana gelen dirençlerin oluşturduğu "elektronik eşdeğer devre " tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenebilmektedir.

Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabaka ve onun eşdeğer devreleri Şekil 4.38.'de verilmektedir.

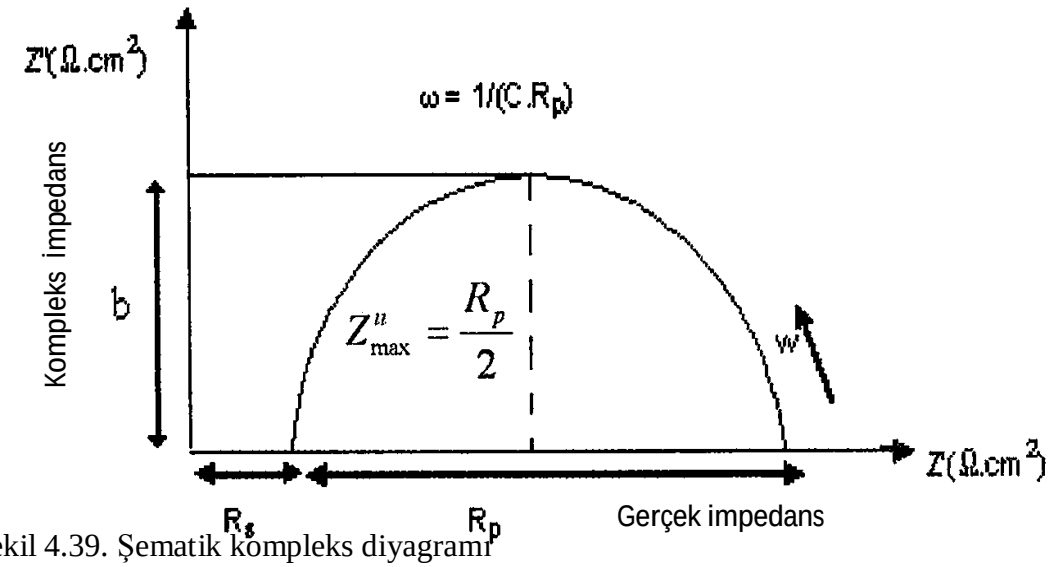


Şekil 4.38. a) Metal/çözelti ara yüzeyindedeki potansiyel dağılımı b) ve c) arayüzeyin elektronik eşdeğer devreleri (iki farklı yaklaşım)

Metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın C kapasiteli bir kondansötere eşdeğer olduğu düşünülerek Şekil 4.38.b de görülen eşdeğer devreye göre toplam impedans (Z) aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanır:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + jwCR_p} \qquad (4.16.)$$

Bu bağıntıda R_s çözelti direncini,ω alternatif akım frekansını (ω=2πf), j=√-1i ve R_p polarizasyon direncini göstermektedir.



Şekil 4.39. Şematik kompleks diyagramı

Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde metal/çözelti arayüzeyinde elde edilen direncin, yük transfer direncine karşılık geldiği bilinir. AC impedans yöntemiyle ise Şekil 4.39.'da görüldüğü gibi elde edilen polarizasyon direncinin sadece yük transfer direncini ifade etmesi olanaksızdır. Şekil 4.38.c'de görüldüğü gibi eşdeğer devrede R_p direnci iki bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenlerden biri metal/çözelti ara yüzeyindeki yük transfer direnci (R_{ct}), diğer bileşen ise çift tabaka içinde yük transferinin olmadığı bilinmesine karşın zeta potansiyeli etkisi ile iyon hareketlerine karşı bir direncin olacağı dikkate alındığında;

$$R_p = R_{ct} + R_d \qquad (4.17.)$$

yazılabilir. R_d difüz tabaka direncini göstermektedir. Böylece difüz tabaka direncini (R_d) beliryebilmek için teorik olarak elde edilen yarım daire ile deneysel olarak elde edilen eğriler arasındaki sapmanın kaynağına inmek gerekmektedir.

AC impedans yöntemiyle değişik ortamlarda elde edilen eğriler incelendiğinde yarım daireden sapmalar sonucu koniklerin elde edildiği görülmüştür. Sapma daha çok düşey eksen (Z'') boyunca gösterilen kompleks impedans üzerinde yoğunlaşmaktadır. Kuramsal eğriden sapmaların keyfi düzeltme faktörü ile düzeltilmesine ilişkin çalışmalar olmasına karşın korozyon hızını belirlemede

kullanılabilecek gerçek yük transfer direncinin hesaplanmasını sağlamamaktadır. Erbil tarafından yapılan çalışmalar sonucu teorik eğriden sapmalar şu şekilde açıklanmaktadır.

Yapay hücrelerde gerçek kondansatör kullanılmakta, metal yüzeyinde oluşan ince oksit filmi gibi gerçek bir kondansatöre yakın özellik gösteren sistemlerde ince oksit filmi dışında kalan poröz oksit ve difüz tabakanın toplam kapasiteye katkısı önemsiz kalmaktadır. Oysa herhangi basit bir sistemde, örneğin Fe/çözelti sisteminde difüz tabakanın etkisi önemli olmakta ve metal/çözelti ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek bir kondansatörden farklı davranmaktadır. Gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken, metal/çözelti ara yüzeyinde metal tarafını elektronlar, çözelti tarafını ise iyonlar denetlemektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıkları, teoriden beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır.

Bu açıklamalar ışığında Erbil, deneysel verilere uyarlamak için çift tabakanın kondansatör eşdeğerini, buna bağlı olarak da AC impedans diyagramının bir faktörle düzeltilmesi gerektiğini belirtmiştir.

Erbil'e göre,

1. Yarım daireden sapma, uygulanan alternatif akımın orta frekans bölgesindedir (Z''_{max}). Bu bölgede maksimum sapma görülmesinin hiçbir açıklaması yoktur.
2. Yarım elipsten sapmanın maksimum olduğu bölge yüksek frekans bölgesidir. Yüksek frekanslarda çift tabakanın bozulduğu ve sadece çözelti direncinin ölçülebildiği ω yerine $2\pi f$ yazılırsa f in sonsuza gideceği düşünüldüğünde çözelti direncine ulaşılır. Bu durumda sözü edilen Şekil 4.38.b'deki eşdeğer devrenin geçersiz olduğunu belirtmiştir.
3. Ayrıca düşük frekans bölgesinde difüz tabaka etkisinin daha çok artacağı ve ölçüm sırasında saçılmaların olacağını belirtmiştir.
4. Yarım elips modelinden genel sapmaların metal yüzeyinin pürüzlülüğü ve frekans saçılmalarıyla ilgili olacağını ifade etmiştir.

Yarım daireden değişik boyutlu yarım elipslere doğru dönüşümü, elips odaklarının merkezden uzaklaşmalarıyla beraber yürümektedir. Yani yarım elips biçimindeki karmaşık diyagramların odakları arasındaki uzaklık, ölçülen R_p direnci içindeki difüz tabaka katkısını (R_d) temsil ediyor olmalıdır. Bir elipsin yatay ekseni, ölçülen toplam R_p direncini verdiğine göre, Erbil tarafından ileri sürülen yarım elips modelinden yük transfer direnci (R_{ct}) aşağıdaki bağıntıdan hesaplanabilir:

$$R_{ct} = R_p - 2\left[\left(\frac{R_p}{2}\right)^2 - \left(Z''\right)^2_{\max}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (4.18.)$$

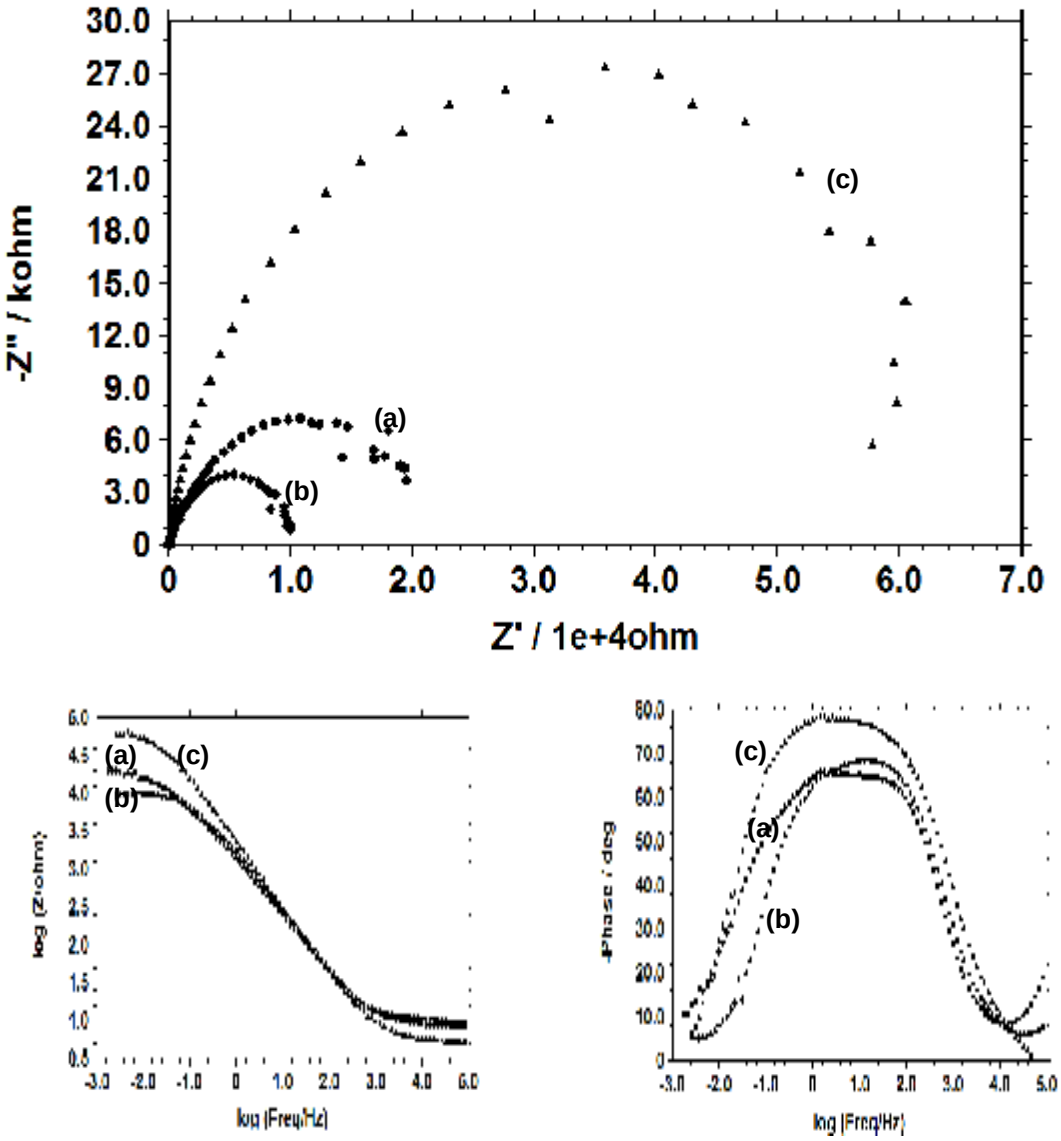
Böylece Erbil, AC impedans yöntemi ile hem yük transfer direnci (R_{ct}), hem de difüz tabakanın ölçülen toplam dirence katkısının ne olacağını önermiştir. Ayrıca 4.16. nolu eşitlikten de yararlanarak korozyon hızının aşağıdaki şekilde hesaplanacağını belirtmiştir.

$$i_{kor} = \frac{b_a b_c}{2{,}3\left(b_a + b_c\right)}\left\{R_p - 2\left[\left(\frac{R_p}{2}\right)^2 - \left(Z''\right)^2_{\max}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}^{-1} \qquad (4.19)$$

Çalışmamızda elde ettiğimiz Nyquist eğrilerini açıklamak için Erbil tarafından ileri sürülen yarım elips modeli en uygundur. Erbil çalışmalarında şu bilgileri vermektedir. Nyquist eğrileri yorumlanırken gerçek impedans ekseninde en düşük ve en yüksek frekanslar arasındaki fark genellikle yük transfer direnci olarak kabul edilir. Ancak metal/çözelti ara yüzeyi incelendiğin de, yük transfer direncinin metal/OHP (dış Helmholtz tabakası) arasındaki dirence karşılık gelmelidir. Bununla birlikte difüz tabaka direnci (R_d), film direnci (R_f) yüzeydeki birikintilerin direnci (R_a), çözelti direnci (R_s), vb gibi metal/çözelti ara yüzeyindeki bütün dirençlerin de göz önüne alınması gerekmektedir. Dolayısı ile gerçek impedans ekseninde en düşük ve en yüksek frekanslar arasındaki fark bütün bu dirençlerin katkısı olan

polarizasyon direnci (R_p) olarak düşünülmelidir. Bu nedenle bizde çalışmamızda Nyquist eğrilerini açıklarken bu bilgilerden faydalanacağız.

Şekil 4.40'da SS (a), SS/PIN (b) ve PSS/PIN (c) elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 24 saat bekledikten sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir. Korozyon reaksiyonu, metal/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen yük transferi kontrolünde olduğu zaman elde edilen eğrinin gerçek impedans eğrisinde en düşük ve en yüksek frekans bölgeleri arasındaki fark (eğrinin çapı) yük transfer direncine karşılık gelir. Ancak korozyon sırasında metal/çözelti ara yüzeyinde iyon difüzyonundan kaynaklanan dirençlerin de (difüzyon direnci) dikkate alınması gerekmektedir. Bununla birlikte yüzeydeki birikintilerin direnci (korozyon ürünleri, iyonlar gibi), yüzeyde oluşan filmin direnci gibi diğer dirençlerin katkısı da unutulmamalıdır. Dolayısı ile gerçek impedans ekseninde en düşük ve en yüksek frekanslar arasındaki fark bütün bu dirençlerin katkısı olan polarizasyon direnci (R_p) olarak düşünülmelidir. Çift tabakada metal tarafında yükü oluşturan elektronların çapı, çift tabakanın çözelti tarafında yükü oluşturan iyonlardan çok daha düşüktür. Dolayısı ile çift tabakadaki yükü dengelemek için iyonlar dış helmholtz tabakasından çözelti içerisine doğru sıralanmakta ve bu ideal bir kapasitör oluşumunu engellemektedir. Elde edilen Nyquist eğrisinin yarım daireden sapmasının nedeni de bu olmalıdır. Kaplamasız elektrotlar için alınan Nyquist diyagramında iki farklı bölge gözlenmiştir. Toplam direnç (R_p), düşük frekans bölgesinde film direnci R_f (nikel ve krom oksit tabakası) ve yüksek frekans bölgesinde oksit tabakasının porlarının korozyona karşı gösterdiği R_{po} direncinin toplamıdır. R_{po} yük transfer direnci (R_{ct}) yanında difüz tabaka dirence R_d dirençlerine karşılık gelir. Korozyonun gelişimi difüzyon kontrollüdür.

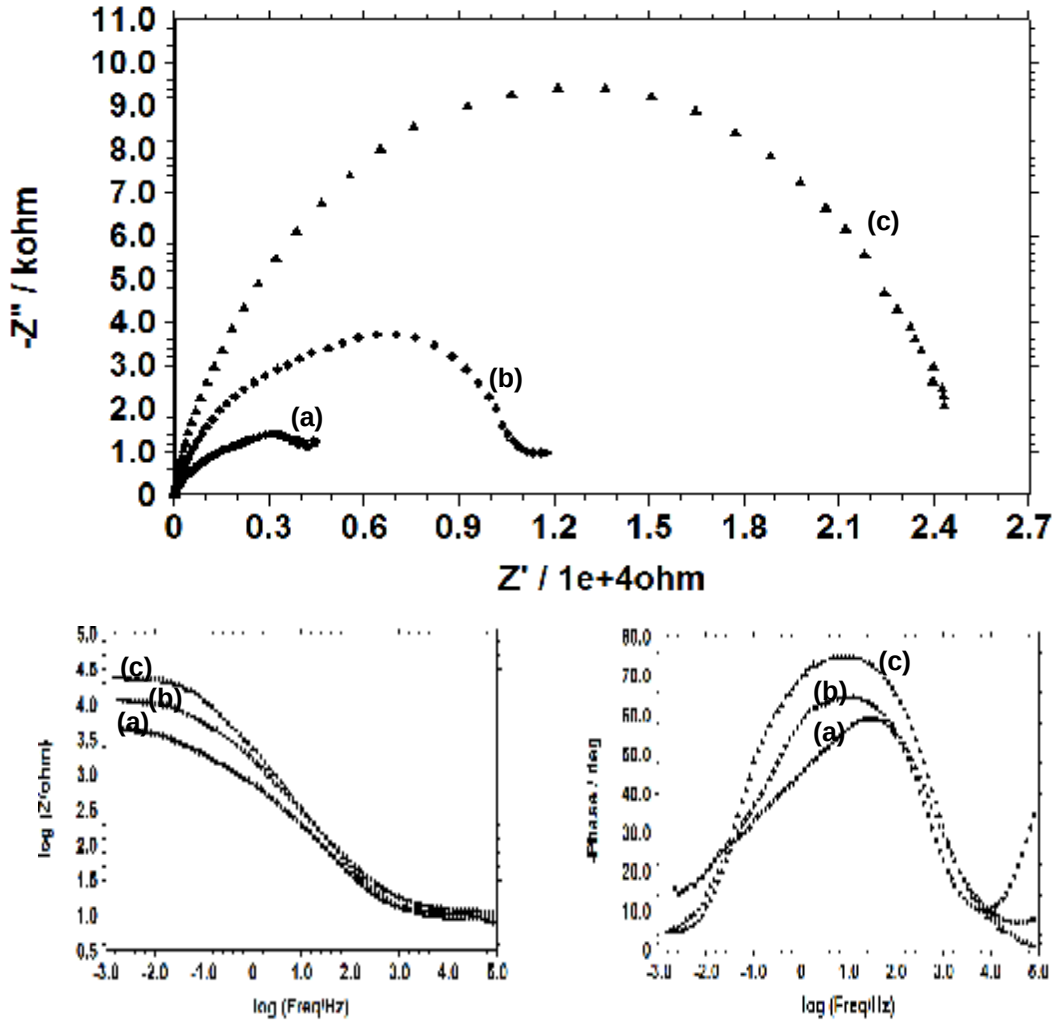


Şekil 4.40. SS (a), SS/PIN (b) ve PSS/PIN (c) elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 24 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı.

Nyquist eğrilerinde direnç değerlerini tam olarak belirlemek zor olduğu için reel direncin frekansla değişimini gösteren Bode diyagramlarından da yararlanılır. Özellikle yüksek frekans bölgesinde metal yüzeyi hakkında bilgi edinmek için faz açısı-frekans değişimlerini veren Bode çizimlerinden de yararlanılır. Bu nedenle elektrotların korozyon davranışlarını incelerken Nyquist ve Bode eğrileri birlikte verilmektedir.

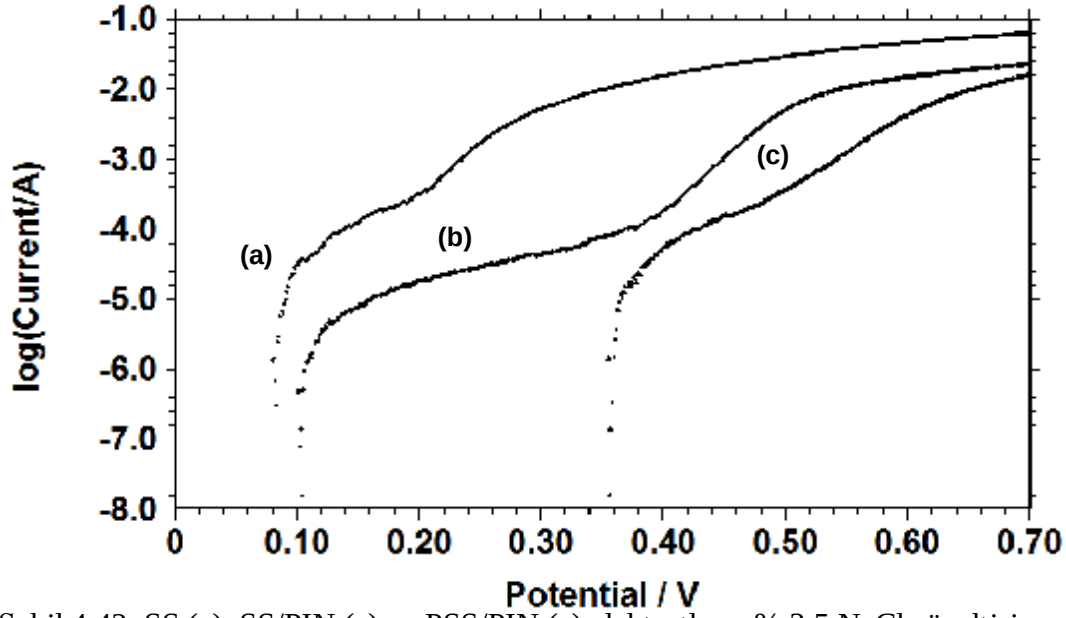
Şekil 4.40.'da görüldüğü gibi her üç elektrotun Nyquist diyagramı tekli yarım daire şeklindedir. Bu yarım dairelerin çapları SS, SS/PIN ve PSS/PIN için sırasıyla yaklaşık $1x10^4$, $2x10^4$, $6x10^4$ ohm'dur. Bode diyagramında orta frekans bölgesinde en düşük faz açısının paslanmaz çeliğe, en yüksek faz açısının ön işlem görmüş paslanmaz çelik elektrota ait olduğu görülmektedir. Bilindiği gibi çeliğin yüzeyinde bulunan doğal krom(III) ve nikel oksit tabakası metali koruyucu bir etki sağlamaktadır. Ancak, bu tabaka oldukça poröz bir yapıya sahip olduğundan özellikle Cl^- gibi aktif iyonlar zamanla çukurcuk korozyonuna sebep olmakta ve metalin bozunmasına yol açmaktadır. Bu nedenle en düşük polarizasyon direnci paslanmaz çeliğe aittir. Elektrot yüzeyini kaplayan polimer film, çözeltide bulunan korozif ürünlerin metale ulaşmasını engellemektedir. Okzalik asitle ön işlem uygulanan elektrot yüzeyinde kararlı ve yapışkan bir film oluşmaktadır. Nyquist ve Bode diyagramından PSS/PIN elektrotun korozyona karşı dayanımının en yüksek olduğu görülmektedir.

Şekil 4.41. SS (a), SS/PIN (b) ve PSS/PIN (c) elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisinde 144 saat bekledikten sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi 144. saatte elektrotların polarizasyon direnci düşmüştür. Bu azalma elektrot yüzeyinde bulunan filmlerin su absorblayarak bozulduğunu ve metal yüzeyinin korozyona uğradığını göstermektedir. Yinede 144. saatin sonunda en kararlı elektrot PSS/PIN elektrottur.



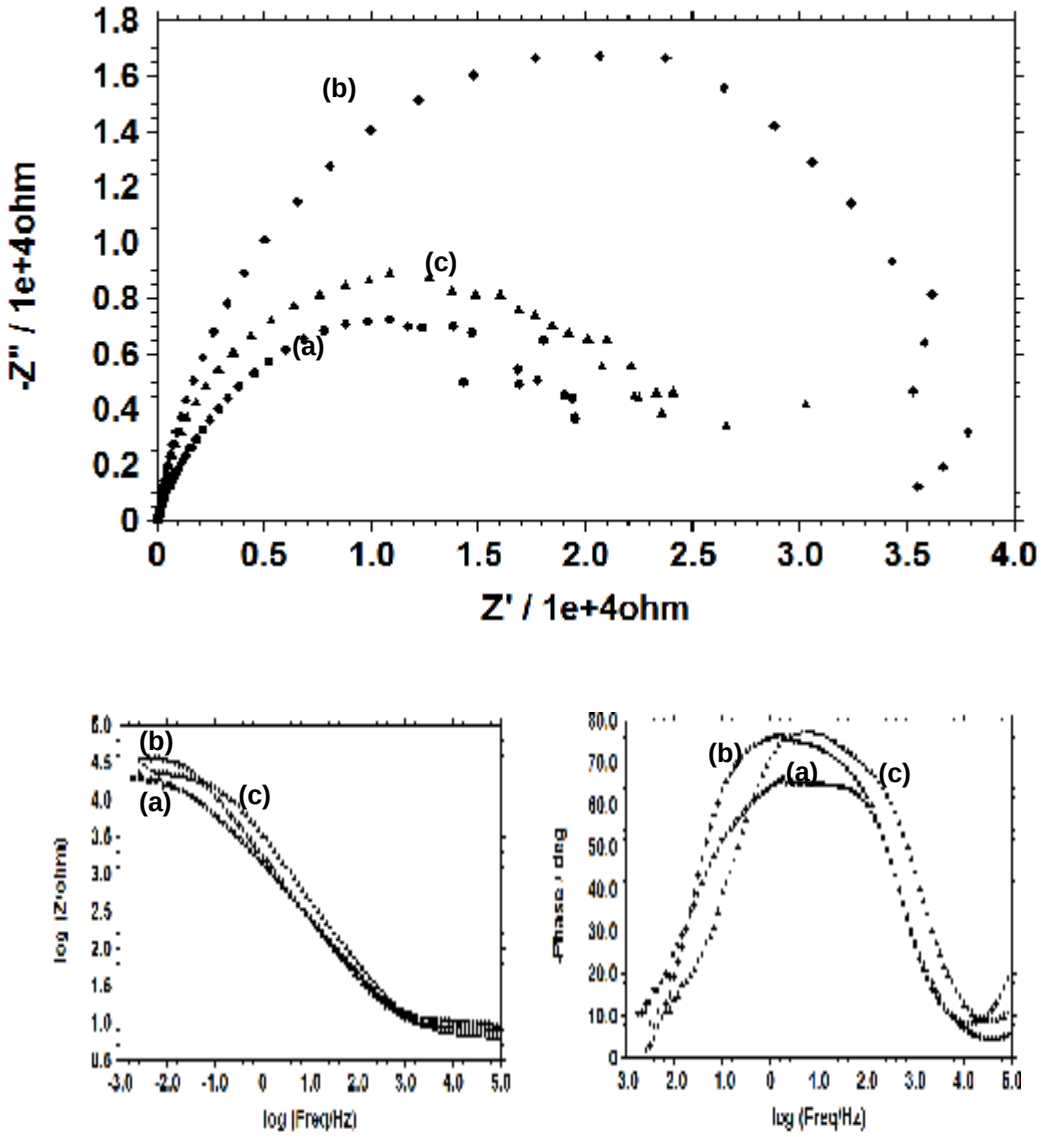
Şekil 4.41. SS (a), SS/PIN (a) ve PSS/PIN (c) elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı.

Şekil 4.42.'de SS (a), SS/PIN (b) ve PSS/PIN elektrot için % 3,5 NaCl içerisinde 144 saat daldırıldıktan sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrisi verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi en soy korozyon potansiyelinin PSS/PIN elektrota ait olduğu görülmektedir. Ayrıca, SS/PIN elektrotun akım değerinin diğer iki elektrota göre daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. PSS/PIN elektrotun korozyona karşı dayanımı SS ve SS/PIN elektrota göre daha fazladır.

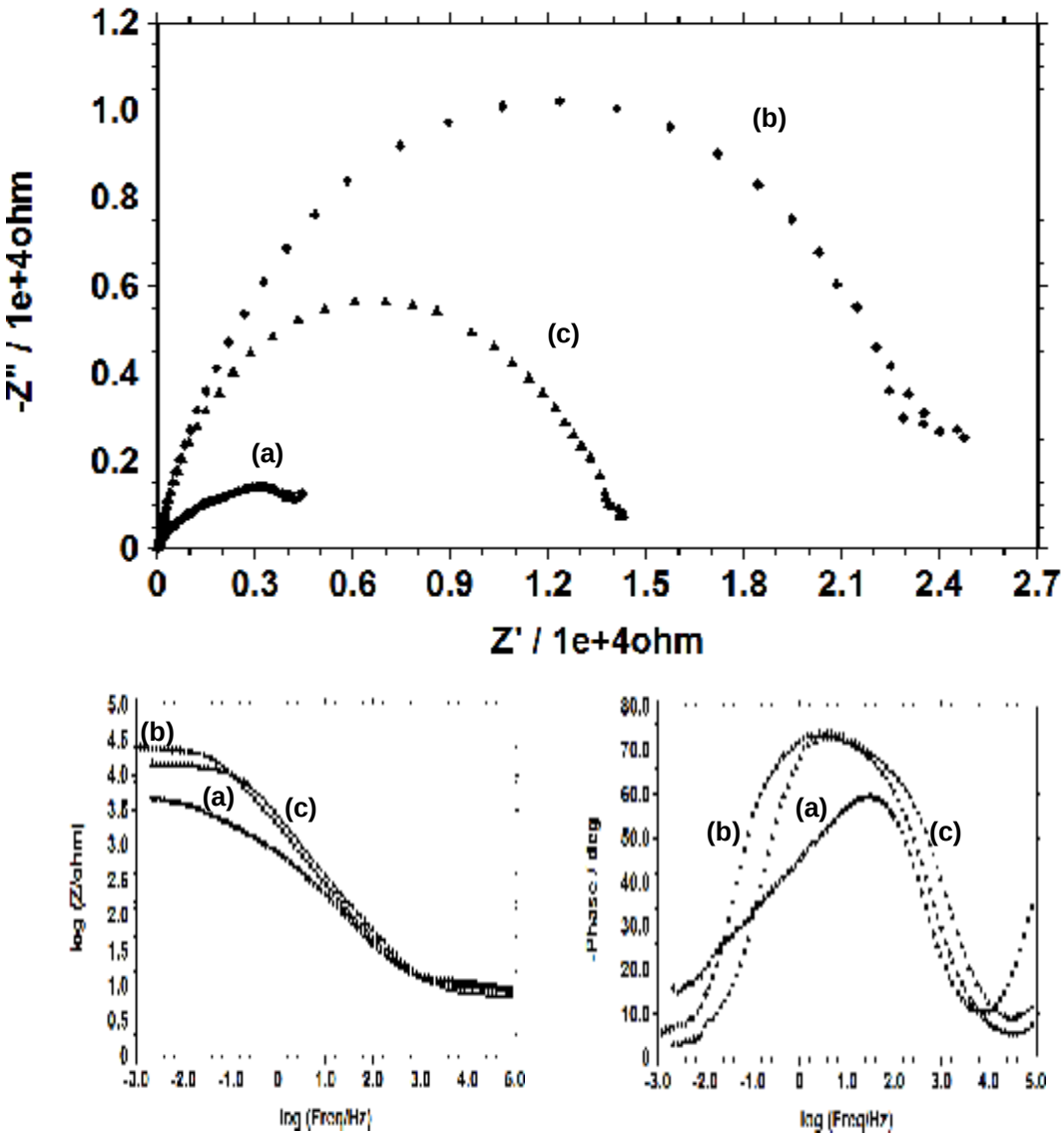


Şekil 4.42. SS (a), SS/PIN (a) ve PSS/PIN (c) elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki anodik polarizasyon eğrileri.

Şekil 4.43.'te SS (a), SS/TiO_2 (b) ve SS/TiO_2/PIN (c) elektrot için % 3,5 NaCl içerisinde 24 saat daldırıldıktan sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir. Her bir eğrinin Nyquist eğrisi tekli yarım daire şeklindedir. Bu yarım dairelerin yarıçapı polarizasyon dirençlerini vermektedir. Polarizasyon direnci en yüksek olan SS/TiO_2 elektrottur. Bode eğrileri incelendiğinde en yüksek faz açısı olan SS/TiO_2'tir. SS/TiO_2/PIN elektrotun polarizasyon direnci çıplak elektrottan yüksektir ve faz açısı ise orta alanda SS/TiO_2 elektrotun faz açısına çok yakındır. Şekil 4.43.'te görüldüğü gibi en az geçirgenlik ve en fazla kararlılık SS/TiO_2 elektrottadır. Paslanmaz çelik elektrotun korozyona karşı dayanımı TiO_2 kaplama ile artmıştır.



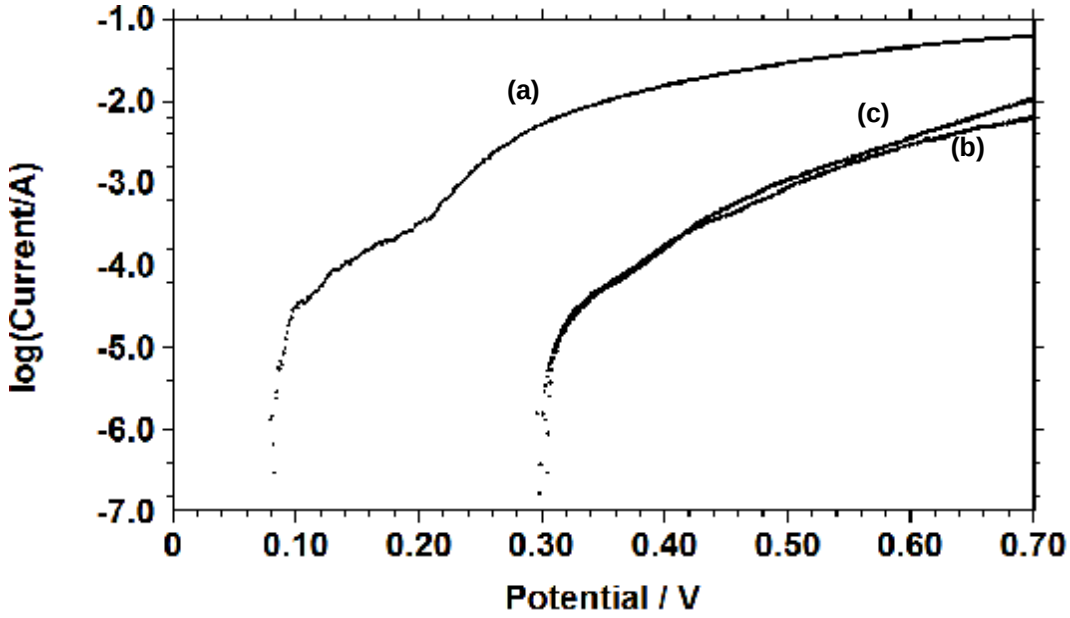
Şekil 4.43. SS (a), SS/TiO_2 (b) ve SS/TiO_2/PIN (c) elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 24 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı



Şekil 4.44. SS (a), SS/TiO_2 (b) ve SS/TiO_2/PIN (c) elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı

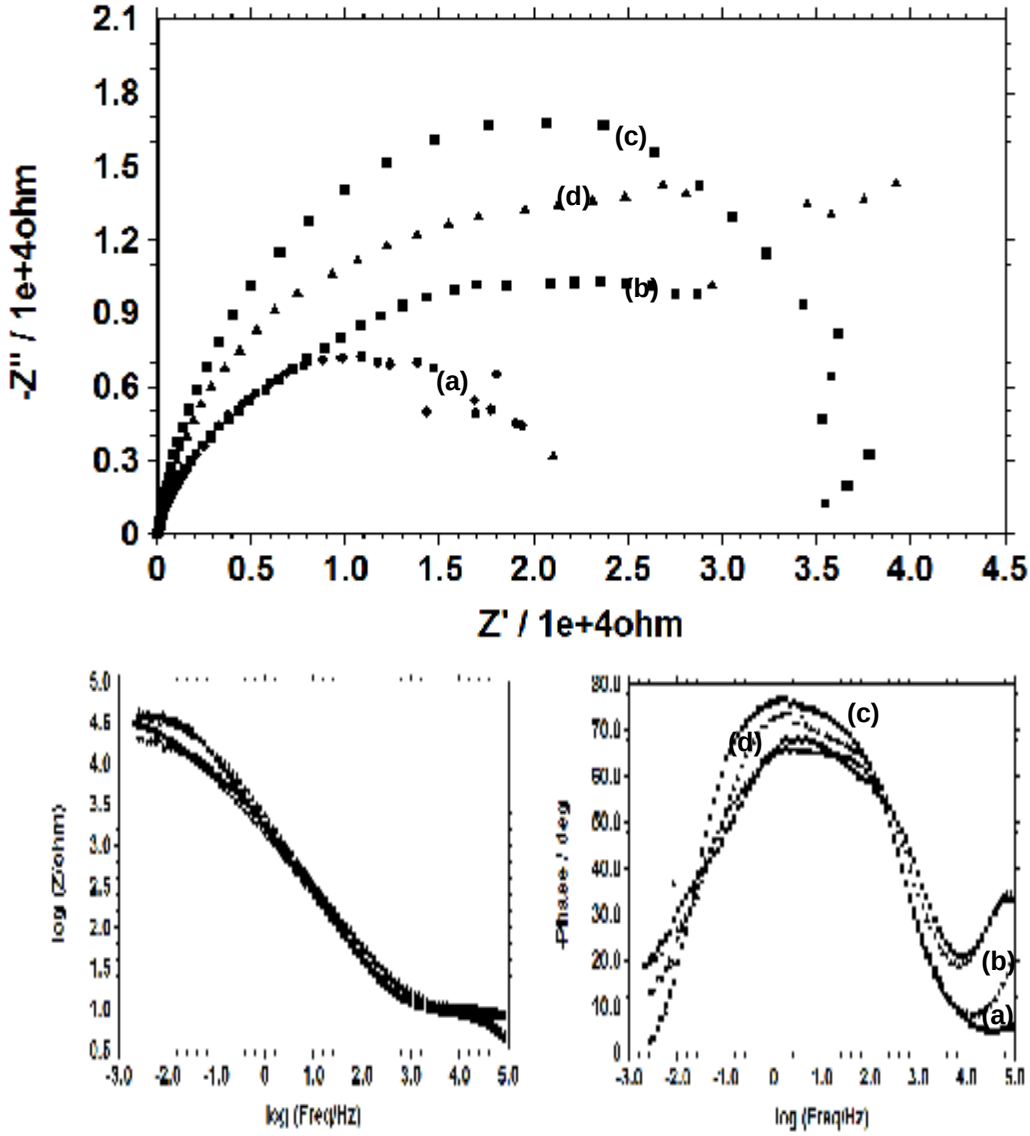
Şekil 4.44.'te SS (a), SS/TiO_2 (b) ve SS/TiO_2/PIN (c) elektrot için % 3,5 NaCl içerisinde 144 saat daldırıldıktan sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir. Elektrotlar yarım daire şeklini korumaktadır. Bu yarım dairede; gerçek direnç ekseni, polarizasyon direncini vermektedir. Polarizasyon direnci zamanla azalmaktadır. Bu azalma yüzeyde oluşan filmin su alarak şiştiğini ve bozunduğunu göstermektedir. Ancak ikinci bir bölgenin oluşmaması yüzeydeki filmin tamamen bozunmadığını ve halen elektrotun korunduğunu göstermektedir. 144. saatin sonunda

en yüksek kararlılığı TiO_2 filmi göstermektedir. Bode eğrileri de bu durumu desteklemektedir. Orta alanda faz açıları azalmıştır. Ancak, TiO_2 film kaplı elektrot hala orta alanda yüksek faz açısına sahiptir.



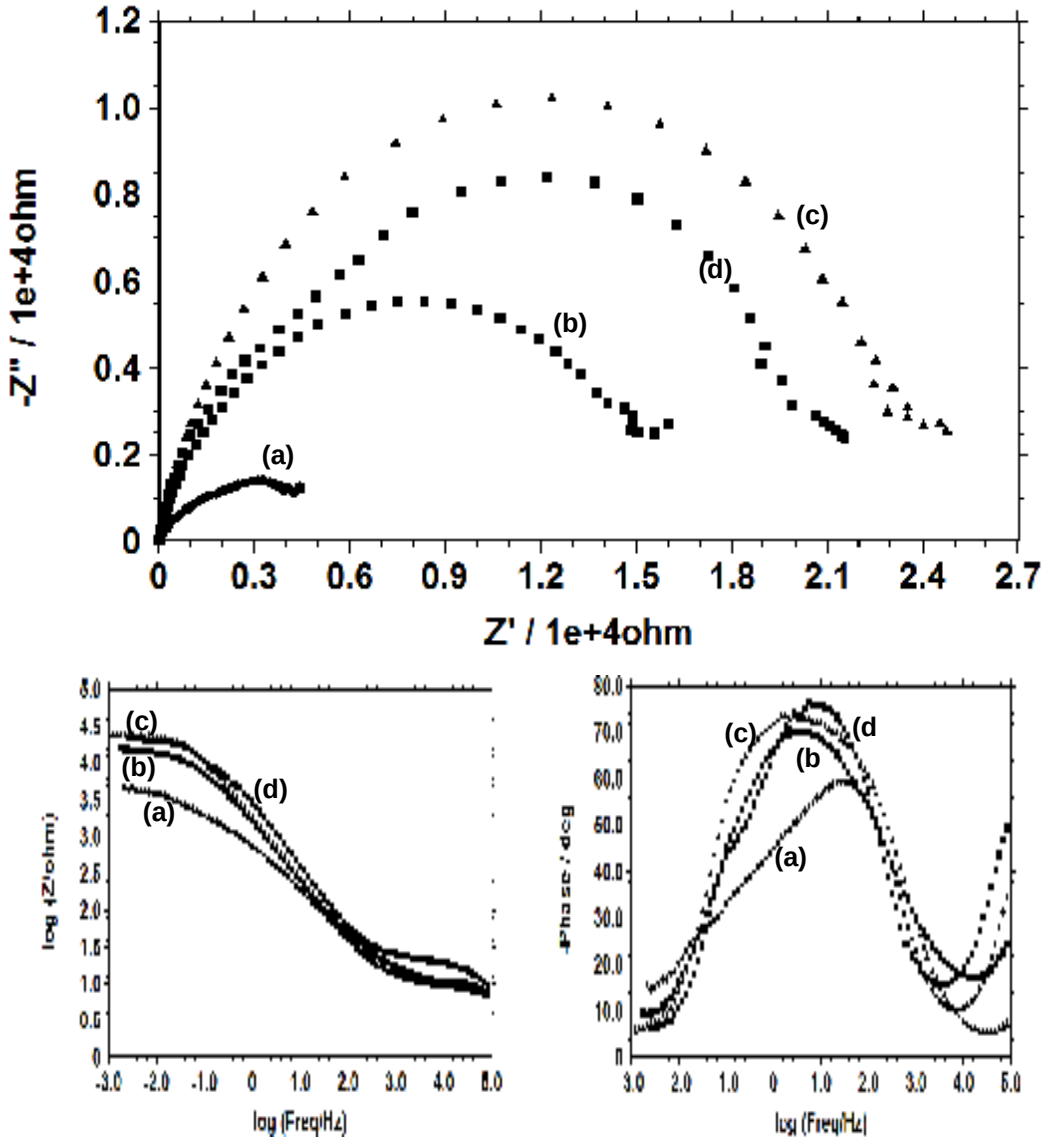
Şekil 4.45. SS (a), SS/TiO_2 (b) ve SS/TiO_2/PIN (c) elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki anodik polarizasyon eğrileri.

Şekil 4.45.'te SS (a), SS/TiO_2 (b) ve SS/TiO_2/PIN elektrot için % 3,5 NaCl içerisinde 144 saat daldırıldıktan sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrisi verilmektedir. Elektrot yüzeyi TiO_2 ile kaplandığında açık devre potansiyeli daha soy değerlere kaymaktadır. Ayrıca TiO_2 kaplamanın akım artışı daha azdır. Aynı durum üzerine poliindol sentezlenmiş TiO_2 kaplı elektrot için de geçerlidir. Poliindol gözeneklerinden çözelti geçmekle birlikte TiO_2 çözeltinin daha derinlere ilerleyip metale ulaşmasını engellemektedir.



Şekil 4.46. SS (a), SS/PAN (b), SS/TiO_2 (c) ve SS/TiO_2/PAN (d) elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 24 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı.

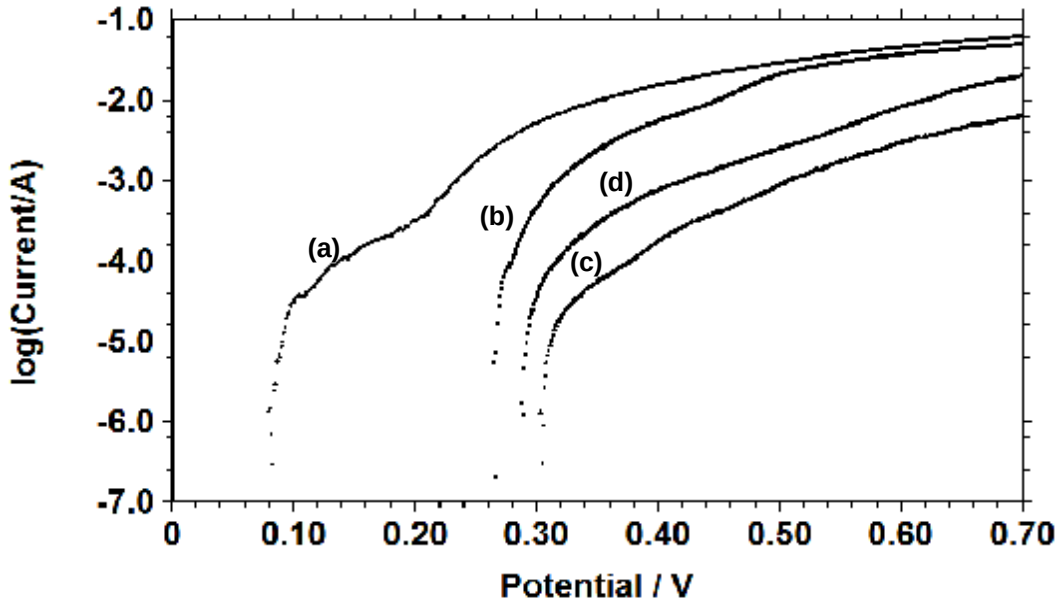
Şekil 4.46.'da SS (a), SS/PAN (b), SS/TiO_2 (c) ve SS/TiO_2/PAN (d) elektrot için % 3,5 NaCl içerisinde 24 saat daldırıldıktan sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir. Nyquist ve Bode eğrilerinden görüldüğü gibi Polianilin film, paslanmaz çelik elektrotun yüzeyini kapatarak korozyona karşı korumaktadır. TiO_2 üzerine sentezlenen polianilin filmin koruyuculuğu paslanmaz çelik üzerine sentezlenen polianilin filmden daha fazladır. Nyquist eğrilerinden polarizasyon dirençleri ve Bode eğrilerinden faz açıları bu durumu desteklemektedir.



Şekil 4.47. SS (a), SS/PAN (b), SS/TiO_2 (c) ve SS/TiO_2/PAN (d) elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı.

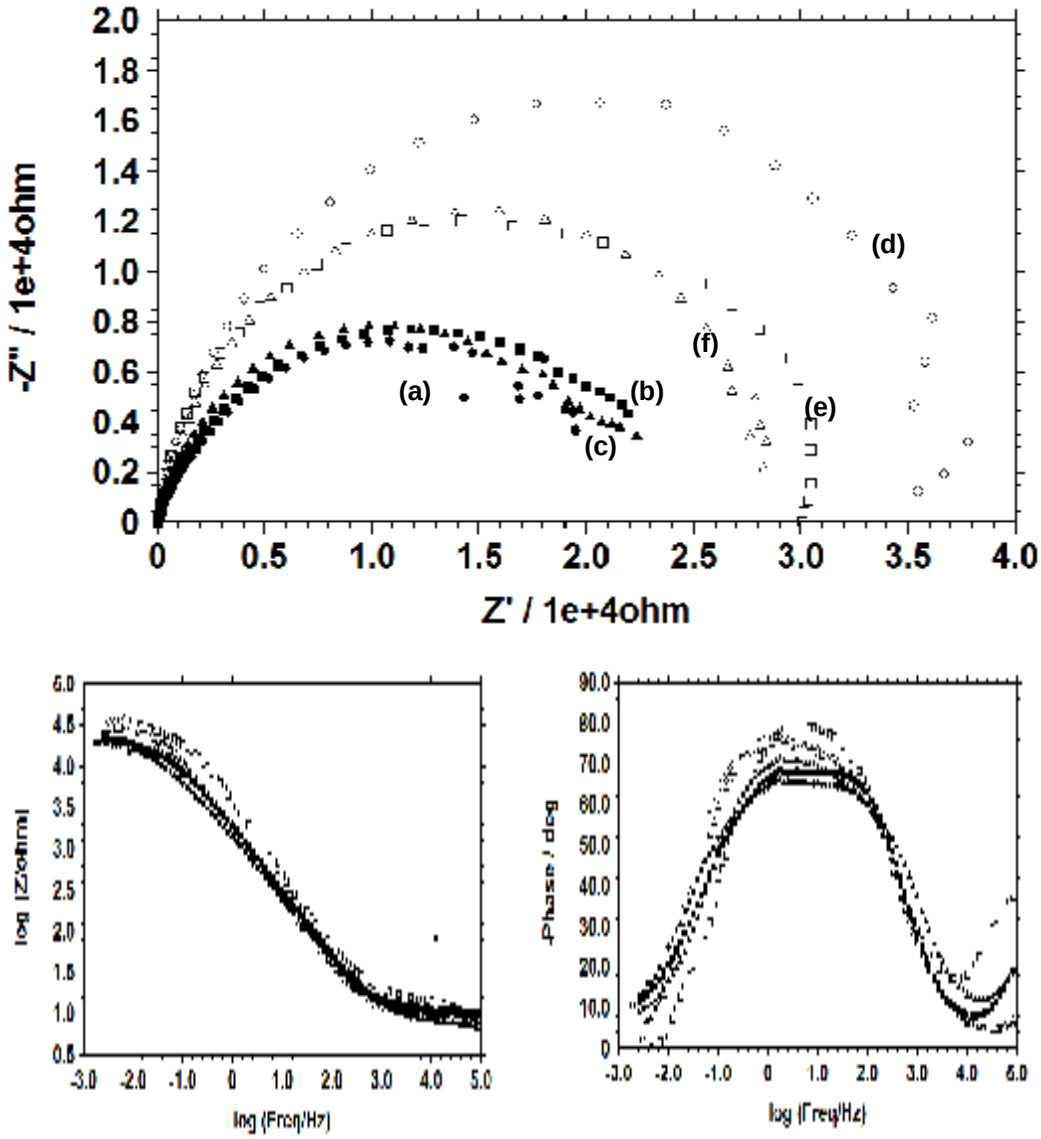
Şekil 4.47.'de SS (a), SS/PAN (b), SS/TiO_2 (c) ve SS/TiO_2/PAN (d) elektrot için % 3,5 NaCl içerisinde 144 saat daldırıldıktan sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir. Nyquist eğrilerinden polarizasyon dirençlerinin azaldığını görmekteyiz. Bunun nedeni elektrot yüzeyinde bulunan filmin çözelti ile temas

ederek bozunmasıdır. Ancak ikinci bir bölgenin oluşmaması yüzeydeki filmin halen korunduğunu göstermektedir. 144. saatin sonunda SS/TiO_2/PAN elektrotun polarizasyon direnci SS/PAN elektrotun polarizasyon direncinden fazladır. Bu durum SS/TiO_2/PAN elektrot yüzeyindeki filmin korozyona karşı daha iyi performans gösterdiğini belirtmektedir. Bode eğrileride bu durumu desteklemektedir.



Şekil 4.48. SS (a), SS/PAN (b), SS/TiO_2 (c) ve SS/TiO_2/PAN (d) elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki anodik polarizasyon eğrileri.

Şekil 4.48.'de SS (a), SS/PAN (b), SS/TiO_2 (c) ve SS/TiO_2/PAN (d) elektrot için % 3,5 NaCl içerisinde 144 saat daldırıldıktan sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrisi verilmektedir. Her iki yüzeyde kaplanan polianilin filmlerin açık devre potansiyelleri paslanmaz çelikten daha soy değerlere kaymıştır. Akım değerleri ise paslanmaz çeliğe göre azalmıştır. Anodik polarizasyon eğrilerinden görüldüğü gibi SS/TiO_2/PAN elektrotun korozyon dayanımı SS/PAN elektrottan daha fazladır.

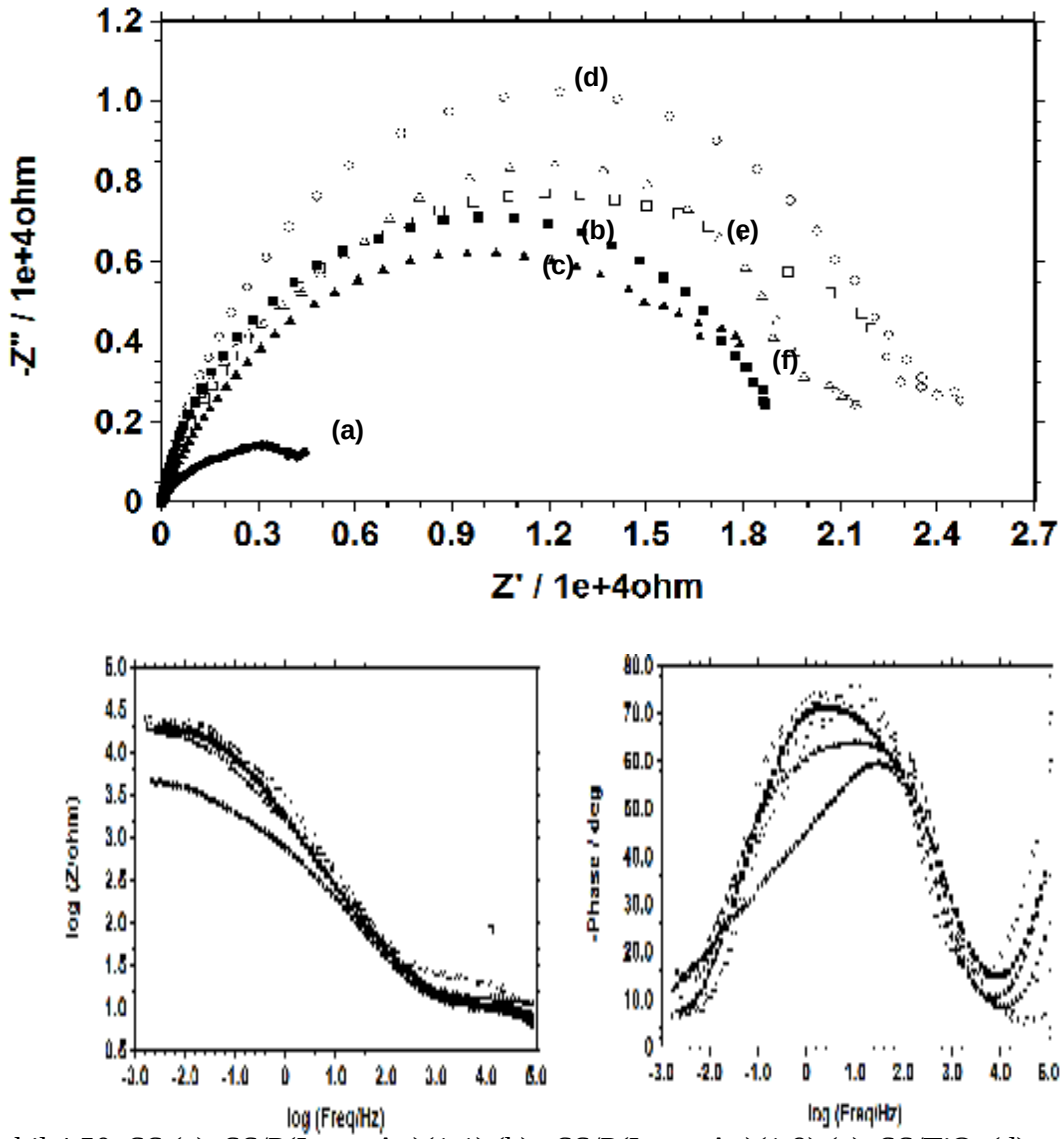


Şekil 4.49. SS (a), SS/P(In-co-An)(1:1) (b), SS/P(In-co-An)(1:9) (c), SS/TiO_2 (d), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) (e), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:9) (f) elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 24 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı.

Şekil 4.49.'da SS (a), SS/P(In-co-An)(1:1) (b), SS/P(In-co-An)(1:9) (c), SS/TiO_2 (d), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) (e), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) (f) elektrot için % 3,5 NaCl içerisinde 24 saat daldırıldıktan sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde TiO_2 kaplı yüzeyde sentezlenen kopolimer filmlerin polarizasyon direnci paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen kopolimer filmlerin polarizasyon dirençlerinden fazladır.

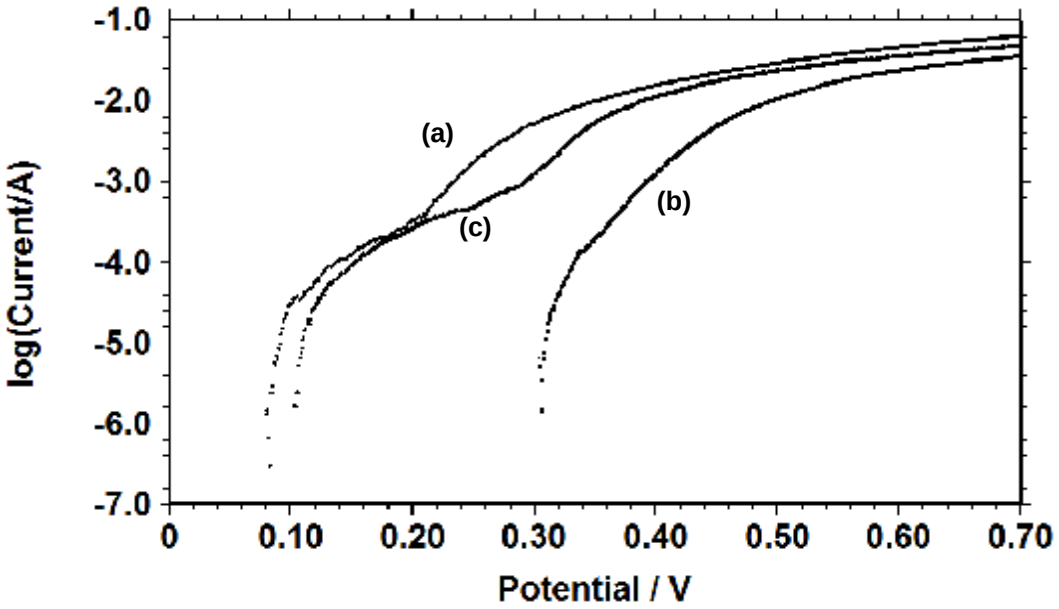
(1:1) oranında sentezlenen kopolimer filmlerin polarizasyon direnci (1.9) oranında sentezlenen kopolimer filmlerin polarizasyon dirençlerinden daha fazladır. Artan polarizasyon dirençlerine göre SS/P(In-co-An)(1:9), SS/P(In-co-An)(1:1), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:9), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) şeklinde sıralayabiliriz. Bode eğrileri incelediğimizde Nyquist eğrilerini desteklediğini görmekteyiz. Görüldüğü gibi korozyona karşı en etkin film SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) olarak isimlendirilen kopolimer filmdir.

Şekil 4.50.'de SS (a), SS/P(In-co-An)(1:1) (b), SS/P(In-co-An)(1:9) (c), SS/TiO_2 (d), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) (e), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) (f) elektrot için % 3,5 NaCl içerisinde 144 saat daldırıldıktan sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir. Nyquist eğrilerine bakıldığında polarizasyon direncinin azaldığı görülmektedir. Ancak paslanmaz çelik elektrotun polarizasyon direnci çok daha fazla azalmıştır. Paslanmaz çelik elektrotla kopolimer kaplı elektrotlar arasındaki bu büyük direnç farkı elektrot yüzeyinde polimer filmin bozunmadan kaldığını göstermektedir. Kopolimer film metal ile çözelti arasındaki etkileşimi engellemektedir. Bunun sonucu metal korozyona karşı korunmaktadır. Kopolimer film çözeltinin metal oksit tabakasına ulaşmasını engelleyerek metali korumaktadır. Hala en etkin film SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) olarak isimlendirilen filmdir.



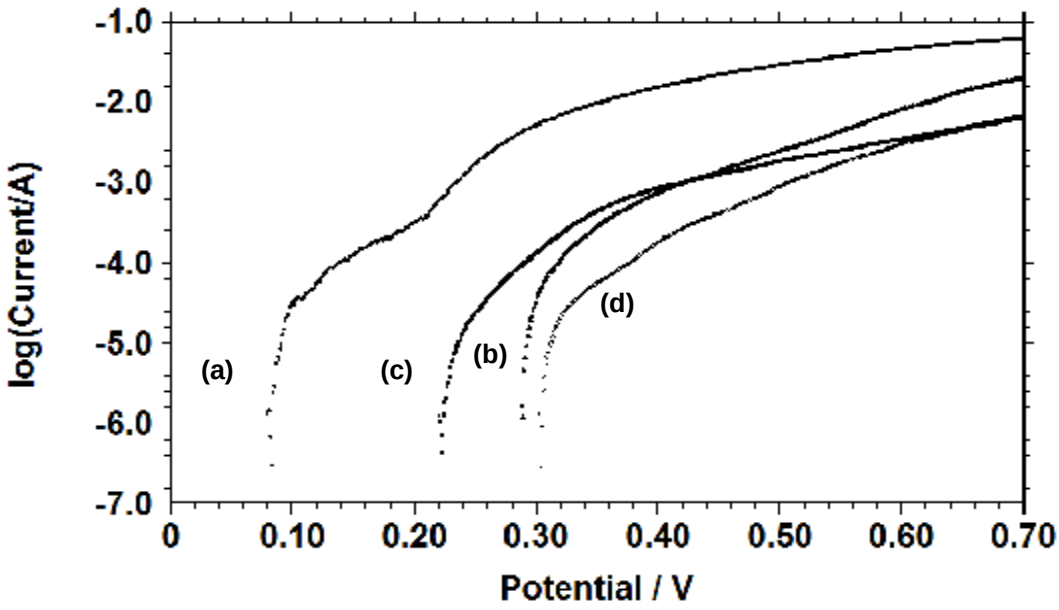
Şekil 4.50. SS (a), SS/P(In-co-An)(1:1) (b), SS/P(In-co-An)(1:9) (c), SS/TiO_2 (d), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) (e), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:9) (f) elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki elektrokimyasal impedans davranışı.

Şekil 4.51.'de SS (a), SS/P(In-co-An)(1:1) (b) ve SS/P(In-co-An)(1:9) (c) elektrot için % 3,5 NaCl içerisinde 144 saat daldırıldıktan sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi (1:1) oranında sentezlenen kopolimer daha soy açık devre potansiyeline ve daha düşük akım yoğunluğuna sahiptir. (1:1) oranında sentezlenen kopolimer film yüzeye bariyer etkisi yaparak korozif maddelerin metale ulaşmasını engellemektedir.



Şekil 4.51. SS (a), SS/P(In-co-An)(1:1) (b) ve SS/P(In-co-An)(1:9) (c), elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki anodik polarizasyon eğrisi.

Şekil 4.52. SS (a), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) (b), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:9) (c) ve SS/TiO_2 (d) elektrot için % 3,5 NaCl içerisinde 144 saat daldırıldıktan sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi TiO_2 kaplanmış elektrot üzerinde (1:1) oranında sentezlenen kopolimer (1:9) oranında sentezlenen kopolimerden daha soy açık devre potansiyeline ve daha düşük akım yoğunluğuna sahiptir. (1:1) oranında sentezlenen kopolimer film daha az gözenek yapısına sahip olması nedeniyle daha iyi bariyer etkisi yapmaktadır.



Şekil 4.52. SS (a), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:1) (b), SS/TiO_2/P(In-co-An)(1:9) (c) ve SS/TiO_2 (d), elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 144 saat daldırma süresi sonundaki anodik polarizasyon eğrisi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuç ve önerilere ulaşılmıştır.

1. İndol monomerinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi; 0,1 M indol monomeri içeren 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 0,00-1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltamogramda döngü sayısı arttıkça akımın azaldığı görülmüştür. Oluşan filmin sarı renkte oluştuğu görülmüştür. Bu veriler oluşan filmin yalıtkan olduğunu göstermiştir. FT-IR ölçümleri poliindolün paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlendiğini açıkça göstermektedir. NMR ölçümleri ile FT-IR ölçümleri birbirini desteklemektedir. Monomer, 2 ve 3 numaralı C atomları üzerinden bağlanarak polimerleşmektedir. SEM görüntülerinden oluşan polimerin katlı, yüzeyi örten içi boş küreler şeklinde oluştuğu görülmüştür. Korozyon davranışları incelendiğinde ise yüzeyde oluşan filmin paslanmaz çeliği koruduğu görülmüştür.
2. Poliindolün özelliklerinin değişip değişmediğini anlamak amacıyla ön işlem uygulanmıştır. Ön işlem, 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 0,00-1,80 V potansiyel aralığında 50mV/s tarama hızında 6 döngü olarak gerçekleştirilmiştir. Ön işlemin tarama hızı değiştikçe dönüşümlü voltamogram değişmektedir. Ön işlem uygulanan yüzeyde sentezlenen poliindolün voltamogramında döngü sayısı arttıkça akım yoğunluğu artmaktadır. Ayrıca, ön işlem uygulanmış yüzeyde oluşan poliindol filmin yeşil renkte ve iletken özellikte olduğu tespit edilmiştir. FT-IR ölçümleri oluşan filmin poliindol filmi olduğunu göstermektedir. SEM görüntüleri tarama hızı değiştikçe filmin morfolojisinin değiştiğini göstermiştir. 50 mV/s tarama hızındaki ön işlem sonucunda en iletken, en yapışkan ve homojen morfolojiye sahip film elde edilmiştir. Ön işlem uygulanmış yüzeyde oluşan poliindolün korozyon dayanımı, ön işlem uygulanmamış yüzeyde oluşturulan poliindolün korozyon dayanımı daha fazladır.

3. Titanyum bütoksitin hidrolizi sonucu TiO_2 sol jel çözeltisi hazırlanmıştır. Paslanmaz çelik elektrotlar, sol jel çözeltisi içerisine daldırılarak, beyaz renkli TiO_2 ile kaplanmıştır. Kaplanan bu elektrotlar, 24 saat oda sıcaklığında tutularak çözeltide bulunan uçucu maddeler uzaklaştırılmıştır. EDX ölçümleri sonucunda paslanmaz çelik yüzeyinin başarıyla TiO_2 ile kaplandığı görülmüştür. SEM görüntüleri de yüzeyin TiO_2 ile kaplanmış olduğunu göstermektedir. Korozyon ölçümleri sonucu TiO_2 kaplı çalışılan elektrotlar arasında en yüksek polarizasyon direncine ve en fazla dayanıma sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca anodik polarizasyon eğrilerinden en soy açık devre potansiyeline ve en düşük akım yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur.
4. Sol jel yöntemiyle kaplanmış olan elektrot yüzeyinde sentezlenen poliindolün dönüşümlü voltamogramında döngü sayısı arttıkça akım yoğunluğunun arttığı görülmüştür. FT-IR ölçümlerinde pik şiddetleri zayıflamıştır. Ancak poliindolün yapısı net şekilde görülmektedir. SEM görüntülerinde poliindolün morfolojisinin değişmiş olduğu ve yüzeyi tamamen kapatmış olduğu görülmektedir. Korozyon davranışları incelendiğinde ise TiO_2 kaplanmış yüzeyde sentezlenen poliindolün kararlılığının paslanmaz çelik elektrot üzerinde sentezlenenden daha fazla olduğu görülmektedir.
5. Anilin monomerinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi; 0,1 M anilin monomeri içeren 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 0,00-1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltamogramına bakıldığında döngü sayısı arttıkça akım yoğunluğu azalmıştır. Yüzeyde oluşan film koyu kahve renktedir. Paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde yalıtkan yapıda polianilin film sentezlenmiştir. FT-IR ölçümleri paslanmaz çelik yüzeyinde polianilin sentezlendiğini göstermiştir. SEM görüntülerinden polianilinin yüzeyi tamamen kapatan, sık istiflenmiş, katmanlardan oluşan, şeritler halinde ve ağaç kabuğunu andıran bir morfolojide olduğu görülmüştür.

6. Sol jel yöntemiyle TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde polianilin 0,1 M anilin monomeri içeren 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 0,00-1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 50 döngü olarak sentezlenmiştir. Dönüşümlü voltamogramda döngü sayısı arttıkça akım yoğunluğu artmıştır. FT-IR ölçümlerinde palianilin sentezlendiği belirlenmiştir. SEM görüntülerinde polimer filmin yüzey morfolojisinin değiştiği bununla birlikte yüzeyde homojen ve yüzeyi tamamen kapatan bir film oluştuğu görülmüştür. Korozyon dayanımı paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen polianilinden daha fazladır.
7. Paslanmaz çelik elektrot üzerinde kopolimer sentezi için iki farklı monomer derişim oranı kullanılmıştır. P(In-co-An)(1:1) olarak isimlendirilen kopolimer 0,05 M indol ve 0,05 M anilin monomerlerinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle oluşturulmuştur. P(In-co-An)(1:9) olarak isimlendirilen kopolimer 0,01 M indol ve 0,09 M anilin monomerlerinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle oluşturulmuştur. Polimerizasyon şartları homopolimerler de olduğu gibi 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 0,00-1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 75 döngü olarak gerçekleştirilmiştir. Her iki kopolimerin dönüşümlü voltamogramı, poliindol ve polianilin ile benzerlik taşısa da her iki homopolimerin voltamogramından farklılık göstermiştir. FT-IR ölçümlerinden kopolimerlerin sentezlendiği tespit edilmiştir. SEM görüntülerinde ise yüzeyde kopolimer sentezlendiği ve sentezlenen kopolimerin yüzeyi tamamen kapattığı gözlemlenmiştir. Ancak oluşan kopolimerin morfolojisi homopolimerlerin morfolojisinden farklı görüntüdedir. Kopolimerlerin korozyon davranışları incelendiğinde, polarizasyon dirençlerinin yüksek olduğu, anodik polarizasyon eğrilerinde paslanmaz çeliğe göre daha soy açık devre potansiyeline ve düşük akım yoğunluğuna sahip oluğu görülmüştür. Kopolimerlerin korozyon davranışlarını kendi içerisinde değerlendirdiğimizde, P(In-co-An)(1:1) kopolimerinin korozyona karşı daha kararlı olduğu görülmüştür.

8. Paslanmaz çelik elektrot üzerinde sentezlenmiş olan P(In-co-An)(1:1) ve P(In-co-An)(1:9) kopolimerleri sol jel tekniği ile TiO_2 kaplanmış paslanmaz çelik elektrot üzerinde aynı monomer konsantrasyonları kullanılarak sentezlenmiştir. Kopolimerler 0,15 M $LiClO_4$-asetonitril çözeltisi içerisinde 0,00-1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 75 döngü ile sentezlenmiştir. Kopolimerlerin dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde, kendisini oluşturan monomerlerin homopolimerlerinden ve paslanmaz çelik elektrot üzerine sentezlenen kopolimerlerin voltamogramından farklı oluğu görülmüştür. FT-IR ölçümlerinden kopolimerin başarılı bir şekilde sentezlendiği anlaşılmıştır. SEM görüntülerine bakıldığında ise yüzeyin değişmesiyle birlikte kopolimerin morfolojisinin de değişmiş olduğu açıkça görülmektedir. Korozyon davranışları incelendiğinde polarizasyon dirençlerini paslanmaz çelik elektrottan ve paslanmaz çelik elektrot yüzeyine sentezlenen kopolimerlerden yüksek olduğu görülmektedir. Anodik polarizasyon eğrilerinden de korozyon dayanımlarının yüksek olduğu ortaya çıkmıştır.
9. Tüm bu sonuçlar doğrultusunda; indol-anilin kopolimerinin paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde ve TiO_2 kaplı paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde başarıyla sentezlendiğini söyleyebiliriz. Sahip olduğu kimyasal ve fiziksel özellikleri ve korozyon dayanımı nedeniyle pek çok uygulama alanına sahip olduğunu düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

AN, S., ABDİRYİM, T., DİNG, Y., NURULLA, I., 2008. A comparative study of the microemulsion and interfacial polymerization for polyindole. Materials Letters, 62:935–938.

BAİBARAC, M., BALTOG, I., SCOCİOREANU, M., LEFRANT, S., MEVELLEC, J. Y., 2009. Vibrational properties of the electrochemically synthesized polyindole/single-walled carbon nanotubes composite. Synthetic Metals, 159:2550–2555.

BİALLOZOR, S. KUPNİEWSKA, A.,2005. Conducting polymers electrodeposited on active metals. Synthetic Metals, 155:443–449.

BİLLAUD, D., MAAROUF, E. B., HANNECART, E., 1994. Electrochemical polymerization of indole. Polymer, 35:2010–2011.

BİLLAUD, D., MAAROUF, E.B., HANNECART, E., 1995. Chemical oxidation and polymerization of indole. Synthetic Metals, 69:571–572.

CHEA, X., JİN, Y., LEEB, Y., 2010. Preparation of nano-TiO_2/polyurethane emulsions via in situ RAFT polymerization. Progress in Organic Coatings, 69:534–538.

DİNH, N.N., OANHA, N.TH.T., LONGA, P.D., BERNARDB, M.C., HUGOT-LE GOFF, A., 2003. Electrochromic properties of TiO_2 anatase thin films prepared by a dipping sol–gel method. Thin Solid Films, 423:70–76.

DOĞRU MERT, B., YAZICI, B., 2011. The electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-o-anisidine) on 3102 aluminum alloy and its corrosion protection properties, Mater. Chem. Phys. 125:370-376.

DÜDÜKÇÜ, M., 2004. Paslanmaz çeliğin (316) korozyon davranışları üzerine iletken polimer kaplamaların ve organik inhibitörlerin katkılı etkilerinin belirlenmesi. Ç. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi – Doktora Tezi 141 sayfa.

DUDUKCU, M., KOLELİ, F., 2006. Electrochemical synthesis of polyindole on 304-stainless steel in $LiClO_4$–acetonitrile solution and its corrosion performance. Progress in Organic Coatings, 55:324–329.

DUDUKCU, M., KOLELİ, F., 2008a. Electrochemical synthesis of poly(5-nitroindole) on 316L-stainless steel in $LiClO_4$-acetonitrile solution and its corrosion performance. Progress in Organic Coatings, 62:1–4.

DUDUKCU, M., ARSLAN UDUM, Y., KOLELİ, F., 2008b. Electrochemical polymerization and spectroscopic investigation of 2-methylindole. Reactive & Functional Polymers, 68:861–867.

GARNİER, F., TOURİLLON, G., 1982. New electrochemically generated organic conducting polymers. Journal of Electroanalytical Chem., 135:173-178.

GUPTA, B., CHAUHAN, D.S., PRAKASH, R., 2010. Controlled morphology of conducting polymers: Formation of nanorods and microspheres of polyindole. Materials Chemistry and Physics, 120:625–630.

HEEGER, A. J., MACDİARMİD, A. G., SHİRAKAWA, H., FİNCHER JR., C. R., PEEBLES, D. L., DRUY, M. A., MATSUMURA Y., IKEDA, S., 1978. Anisotropic optical properties of pure and doped polyacetylene. Solid State Communications, 27:489-494.

JAMADADE, V.S., DHAWALE, D.S. LOKHANDE, C.D., 2010. Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behaviour. Synthetic Metals, 160:955–960.

JOHANSSON, E. M. J., PRADHAN, S., WANG, E., UNGER, E. L., HAGFELDT, A., ANDERSSON, M. R., 2011. Efficient infiltration of low molecular weight polymer in nanoporous TiO_2. Chemical Physics Letters, 502:225–230.

KELEŞ, H., SOLMAZ, R., ÖZCAN, M., KARDAŞ, G., DEHRİ, İ., 2009. Copper modified poly-6-amino-m-cresol (poly-AmC/Cu) coating for mild steel protection. Surface & Coatings Technology, 203:1469–1473.

KHALED, K.F., 2008. Application of electrochemical frequency modulation for monitoring corrosion and corrosion inhibition of iron by some indole derivatives in molar hydrochloric acid. Materials Chemistry and Physics, 112:290–300.

KİM, S., MİYAGAWA, N., SEKİ, H., ISHİKAWA, T., HOSHİNO, K., 2008. Novel polyindole film prepared via the Meisenheimer complex of indole with trinitrofluorenone. Journal of Electroanalytical Chem., 615:12–18.

Lİ-QUN, M., QİNG-LİN, L., ZHİ-JUN, Z., 2007. Study on surface states of Pt/TiO_2 thin film in different atmospheres. Solar Energy 81:1280–1284.

ŁUKOWİAK, A., DYLEWİCZ, R., PATELA, S., STREK, W., MARUSZEWSKİ, K., 2005. Optical properties of SiO_2–TiO_2 thin film waveguides obtained by the sol–gel method and their applications for sensing purposes. Optical Materials, 27:1501–1505.

MAAROUF, E.B., BİLLAUD, D., HANNECART, E., 1994. Electrochemical Cycling and Electrochromic Properties of Polyindole. Mater. Res. Bull., 29:637–643.

MAHMOUDİAN, M.R., BASİRUN, W.J., ALİAS, Y., 2011a. Synthesis of polypyrrole/Ni-doped TiO2 nanocomposites (NCs) as a protective pigment in organic coating, Progress in Organic Coatings 71, 56–64.

MAHMOUDİAN, M.R., BASİRUN, W.J., ALİAS, Y., EBADİ, M., 2011b. Synthesis and characterization of polypyrrole/Sn-doped TiO2 nanocomposites (NCs) as a protective pigment, Applied Surface Science 257, 8317– 8325.

MALLAKPOUR, S., SOLTANİAN, S., 2010. Studies on syntheses and morphology characteristic of chiral novel poly(esterimide)/TiO2 bionanocomposites derived from L-phenylalanine based diacid, Polymer 51 ,5369-5376.

MARTYAK, N. M., MCANDREW, P., 2007. Corrosion performance of steel coated with co-polyamides and polyaniline. Corrosion Science, 49:3826–3837.

ME´ZLOVA´, M., AARON, J.J., SVOBODA, J., ADENİER, A., MAUREL, F., CHANE-CHİNG, K., 2005. Novel conducting polymers based on thieno[3,2-b]indoles: Electrochemical properties and molecular structure. Journal of Electroanalytical Chemistry, 581:93–103.

NİE, G., CAİ, T., ZHANG, S., BAO, O., XU, J., 2007a. Electrodeposition of poly(indole-5-carboxylic acid) in boron trifluoride diethyl etherate containing additional diethyl ether. Electrochimica Acta, 52:7097–7106.

NIE, G., HAN, X., HOU, J., ZHANG, S., 2007b. Low-potential electrochemical polymerization of 5-fluoroindole and characterization of its polymers, J. Electroanal. Chem. 604:125-132.

NIE, G., QU, L., XU, J., ZHANG, S., 2008. Electrosyntheses and characterizations of a new soluble conducting copolymer of 5-cyanoindole and 3,4-ethylenedioxythiophene, Electrochimica Acta, 53:8351-8358.

NİE, G., ZHOU, L., GUO, Q., ZHANG, S., 2010. A new electrochromic material from an indole derivative and its application in high-quality electrochromic devices. Electrochem. Commun., 12:160–163.

OCÓN, P., CRİSTOBAL, A.B., HERRASTİ, P., FATAS, E., 2005. Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel. Corrosion Science, 47: 649-662.

OH, M., KIM, S., 2012. Synthesis and electrochemical analysis of polyaniline/TiO_2 composites prepared with various molar ratios between aniline monomer and para-toluenesulfonic acid. Electrochimica Acta, 78: 279– 285.

OUA, J., WANGA, J., ZHANGC, D., ZHANGC, P., LİUA, S., YANA, P., LİUC, B., YANGA, S., 2010. Fabrication and biocompatibility investigation of TiO_2 films on the polymer substrates obtained via a novel and versatile route. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 76:123–127.

ÖZYILMAZ, A.T., 2004. Elektrokimyasal olarak oluşturulacak polianilin (PANI) kaplamanın demirli malzemelerin korozyon davranışları üzerine etkilerinin incelenmesi. Ç. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi – Doktora Tezi, 178 sayfa.

ÖZYILMAZ, A.T., 2005. The corrosion behavior of polyaniline top coat on nickel plated copper from neutral aqueous medium. Progress in Organic Coatings, 54:127-133.

ÖZYILMAZ, A.T., ERBİL, M., YAZICI, B., 2006. The corrosion behaviours of polyaniline coated stainless steel in acidic solutions. Thin Solid Films, 496:431-437.

POPOVA, A., CHRİSTOV, M., ZWETANOVA, A., 2007. Effect of the molecular structure on the inhibitor properties of azoles on mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid. Corrosion Science, 49:2131–2143.

POURBAİX, M., Atlas of Electrochemical Euilibra in Aqeous Solutions, 2nd ed., National Association of Corrosion Engineers, Texas, 1974.

RADHAKRİSHNAN, S., SİJU, C.R., MAHANTA, D., PATİL, S., MADRAS, G., 2009. Conducting polyaniline–nano-TiO_2 composites for smart corrosion resistant coatings. Electrochimica Acta, 54:1249–1254.

RYU, K.S., PARK, N.G., KİM, K.M., LEE, Y.G., PARK, Y.J., LEE, S.J., JOO, J., CHANG, S.H., 2003. The physicochemical properties of polyindole / thiol composites. Synthetic Metals, 135–136:397–398.

SARAJİ,M., BAGHERİ, A., 1998. Electropolymerization of indole and study of electrochemical behavior of the polymer in aqueous solutions. Synthetic Metals, 98:57-63.

SAZOU, D., 2002. The dynamical behavior of the electrochemical polymerization of indole on Fe in acetonitrile–water mixtures. Synthetic Metals, 130:45–54.

SEKİZİNCİ BEŞ YILLIK KALKINMA PLANI, 2001. Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri I (Asbest-Grafit-Kalsit-Fluorit-Titanyum) Çalışma Grubu Raporu.

SILVA, A. J. C., FERREIRA, S. M. F., SANTOS, D. DE P., NAVARRO, M., TONHOLO, RIBEIRO J., A. S., 2012. A multielectrochromic copolymer based on pyrrole and thiophene derivatives. Solar Energy Materials & Solar Cells, 103:108–113.

SYED ABTHAGİR, P., K. DHANALAKSHMİ, K., R. SARASWATHİ**,** R., 1998. Thermal studies on polyindole and polycarbazole. Synthetic Metals, 93:1-7.

SYED ABTHAGİR, P.S., SARASWATHİ, R., 2004. Charge transport and thermal properties of polyindole, polycarbazole and their derivatives. Thermochimica Acta 424:25–35.

ŞANLI AŞIK, N., TAŞ, R., SÖNMEZOĞLU, S., CAN, M., ÇANKAYA, G., 2010. Monomer effect on stability, electrical conductivity and combination of aniline–indole copolymer synthesized with $H5IO_6$. Journal of Non-Crystalline Solids, 356:1848–1853.

TALBİ, H., HUMBERT, B., BİLLAUD, D., 1997a. Polyindole and poly(5cyanoindole) : electrochemical and FT-IR spectroscopic comparative studies. Synthetic Metals, 84:875-876.

TALBİ, H., GHANBAJA, J., BİLLAUD, D., HUMBERT, B., 1997b. Vibrational properties and structural studies of doped and dedoped polyindole by FTi.r., Raman and EEL spectroscopies. Polymer, Vol. 38:2099 2106.

TALBİ, H., BİLLAUD, D., 1998a. Electrochemical properties of polyindole and poly (5-cyanoindole) in $LiC10_4$-acetonitrile and in HC1 and $HC10_4$ solutions. Synthetic Metals, 93:105-110.

TALBİ, H., MONARD, G., LOOS, M., BİLLAUD, D., 1998b. Theoretical study of indole polymerization. Journal of Molecular Structure (Theochem), 434:129–134.

TANG, Z., LIU, S., WANG, Z., DONG, S., WANG, E., 2000. Electrochemical synthesis of polyaniline nanoparticles. Electrochemistry Communications, 2:32–35.

TOPRAK, S., 2007. Malzemeleri (Çelik, Çinko, Kurşun, Pirinç, Alüminyum) Koruyan Koruyucu Yağların Zamanla Değişen Fizikokimyasal Özellikleri, Ç. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi – Yüksek Lisans Tezi, 106 Sayfa.

TOPRAK DÖŞLÜ, S., DOĞRU MERT, B., YAZICI, B., 2013. Polyindole top coat on TiO2 sol–gel films for corrosion protection of steel. Corrosion Science, 66:51–58.

TÜKEN T., YAZICI B., ERBIL M., 2004a. A new multilayer coating for mild steel protection, Progress in Organic Coatings. 50:115-122.

TÜKEN, T., ÖZYILMAZ, A.T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2004b. Electrochemical synthesis of polyaniline on mild steel in acetonitrile–$LiClO_4$ and corrosion performance. Applied Surface Science, 236:292–305.

TÜKEN, T., DÜDÜKÇÜ, M., YAZICI, B., ERBİL, M., 2004c. The use of polyindole for mild steel protection. Progress in Organic Coatings**,** 50: 273-282.

TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBIL, M., 2004d. The use of polythiophene for mild steel protection, Progress in Organic Coatings, 51:205-212.

TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2005. Electrochemical synthesis of polyindole on nickel-coated mild steel and its corrosion performance. Surface & Coatings Technology, 200:2301– 2309.

TÜKEN, T., ÖZYILMAZ, A.T., YAZICI, B., ERBIL, M., 2006a. The corrosion behaviour of polypyrrole coating synthesized in phenylphosphonic acid solution, Applied Surface Science, 252:2311-2318.

TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2006b. The use of polyindole for prevention of copper corrosion. Surface & Coatings Technology, 200: 4802-4809.

TÜKEN, T., TANSUĞ, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2007. Poly(N-methyl pyrrole) and its copolymer with pyrrole for mild steel protection. Surface and Coatings Technology, Volume 202, Pages 146-154.

XU, J., LİU, W., Lİ, H., 2005. Titanium dioxide doped polyaniline. Materials Science and Engineering: C, 25: 444-447.

XU, J., HOU, J., ZHOU, W., NIE, G., PU, S., ZHANG, S. 2006a. ^{1}H NMR spectral studies on the polymerization mechanism of indole and its derivatives. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 63:723-728.

XU, J., ZHOU, W., HOU, J., PU, S., YAN, L., WANG, J., 2006b. Electrosyntheses of high quality poly(5-cyanoindole) films in boron trifluoride diethyl etherate containing additional diethyl ether. Mater. Chem. Phys., 99:341-349.

VENKATACHALAM, N., PALANİCHAMY, M., MURUGESAN, V., 2007. Sol–gel preparation and characterization of nanosize TiO_2: Its photocatalytic performance, Materials Chemistry and Physics, 104:454–459.

WALTMAN, R. C., DİAZ, A. F., BARGON, J., 1984. Substituent Effects in the Electropolimerization of Aromatic Heterocyclic Compounds. The Journal of Physical Chemistry, 88: 4343-4346.

WALTON, R.E., 1993. Titanium Dioxide Pigments. Surface Coatings, 1:435-448.

WANG, B., ZHAO, J., LİU, R., LİU, J., HE, Q., 2011. Electrosyntheses, characterizations and electrochromic properties of a copolymer based on 4,4'-di(N-carbazoyl)biphenyl and 2,2'-bithiophene. Solar Energy Materials & Solar Cells, 95:1867–1874.

WENG, C., HUANG, J., HUANG, K., JHUO, Y., TSAİ, M., YEH, J., 2010. Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive polyimide–TiO_2 hybrid nanocomposite materials. Electrochimica Acta, 55:8430–8438.

ZARRAS, P., ANDERSON, N., WEBBER, C., IRVİN, D.J., IRVİN,J. A., GUENTHNER, A., STENGER-SMİTH, J.D., 2003. Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings. Radiation Physics and Chemistry, 68:387–394.

ZHANG, X., WANG, F., DU, Y., 2007. effect of nano-sized titanium powder addition on corrosion performance of epoxy coatings. surface and coatings technology, 201:7241-7245.

ZHIJIANG, C., GUANG, Y., 2010. Synthesis of polyindole and its evaluation for Li-ion battery applications, Synthetic Metals, 160:1902–1905.

ZHOU, W., DU, Y., REN, F., WANG, C., XU, J., YANG, P., 2010a. High efficient electrocatalytic oxidation of methanol on Pt/polyindoles composite catalysts. İnternational journal of hydrogen energy, 35:3270–3279.

ZHOU, W., DU, Y., ZHANG, H., XU, J., YANG, P., 2010b. High efficient electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt/polyindoles composite catalysts. Electrochimica Acta, 55:2911–2917.

ZOTTİ, G., ZECCHİN, S., SCHİAVON, G., SERAGLİA, R., BERLİN, A., CANAVESİ, A., 1994. Structure of polyindoles from anodic coupling of indoles: an electrochemical approach. Chem. Mater., 6:1742-1748.

ÖZGEÇMİŞ

15/05/1981 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimi Adana'da tamamladı. 1999 yılında başladığı Niğde Üniversitesi, Fen-eebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2003 yılında mezun oldu. 2004 yılında Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilimdalında yüksek lisansa başladı ve 2007 yılında tamamladı. Aynı yıl aynı bölümde doktora çalışmasına başladı. Evli ve bir çocuk annesidir.