ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Buket BAŞBİLEN

YÜZEYİ POLİANİLİNLE KAPLANMIŞ PİRİNCİN KLORÜRLÜ ORTAMDAKİ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞI

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2006

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜZEYİ POLİANİLİNLE KAPLANMIŞ PİRİNCİN KLORÜRLÜ ORTAMDAKİ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞI

Buket BAŞBİLEN

YÜKSEK LİSANS

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez ……/……/…2006…… Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği /Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza.....	İmza……..	İmza……..
Yrd.Doç.Dr.Güray KILINÇÇEKER	Prof. Dr.Mehmet ERBİL	Doç.Dr.Hatice GÜVENMEZ
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YÜZEYİ POLİANİLİNLE KAPLANMIŞ PİRİNCİN KLORÜRLÜ ORTAMDAKİ ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞI

BUKET BAŞBİLEN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Güray KILINÇÇEKER
Yıl: 2006 **Sayfa**:50
Jüri: Yrd.Doç.Dr.Güray KILINÇÇEKER
Prof. Dr. Mehmet ERBİL
Doç. Dr. Hatice GÜVENMEZ

Bu çalışmada elektrokimyasal olarak sentezlenen polianilin (PAN) kaplamanın pirincin klorürlü ortamlardaki korozyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda elektrokimyasal üç elektrot tekniği uygulanmıştır. Prinç, korozyon potansiyelinden itibaren önce katodik yönde sonra da anodik yönde polarizlenerek akım-potansiyel eğrileri çizilmiştir. Ayrıca Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisiyle polarizasyon dirençleri belirlenmiştir. Elde edilen elektrokimyasal sonuçlarda, sentezlenen filmin homojen ve yüzeye iyi bağlandığı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Polianilin, Elektrokimyasal Impedans Spektroskopi, Korozyon.

ABSTRACT

Msc THESIS

ELECTROCHEMICALLY BEHAVIOURS
OF BRASS IN CHLORIDE SOLUTIONS
THAT PANİ COATİNG

BUKET BAŞBİLEN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
CHEMISTRY DEPARTMENT

Supervisor: Asst.Prof.Dr.Güray KILINÇÇEKER
Year: 2006 **Pages**:50
Jury : Asst.Prof.Dr.Güray KILINÇÇEKER
Prof. Dr. Mehmet ERBİL
Assoc.Dr.Hatice GÜVENMEZ

In this study, the effects of electrochemically synthesized PAN film on corrosion behaviours of brass based materials investigated in chloride containing solutions. The three electrode technique has been employed as the electrochemical method. The cathodic and anodic current-potential curves of brass were drawn starting from the open circuit potential measured against SCE. Polarization resistances were determined by electrochemical impedance spectrocopy. The obtained results indicate that the synthesized film was found to be very adherent and homogeneous.

Key Words: Polyaniline, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Corrosion.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan, sürekli ilgilenip bilgi aktarımı ve yönlendirme yapan, danışman hocam Sayın Yrd. Doç.Dr.Güray KILINÇÇEKER'e ve saygı değer hocalarım Prof.Dr.Birgül YAZICI'ya, Prof.Dr.Mehmet ERBİL'e , Prof.Dr. İlyas DEHRİ'ye ve Yrd.Doç.Dr.Gülfeza KARDAŞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuar çalışmalarımda her konuda yardımcı olan Arş.Gör.Ramazan SOLMAZ'a, Arş.Gör.Süleyman YALÇINKAYA'ya, Erman MERT'e, Elif ÜLGER'e ve Turgut DOGAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince yardımlarını ve desteğini benden esirgemeyen aileme ve kardeşim Burcu BAŞBİLEN'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ……..I
ABSTRACT…….....II
TEŞEKKÜR…….....III
İÇİNDEKİLER……...IV
ÇİZELGELER DİZİNİ……...VI
ŞEKİLLER DİZİNİ…….....VII
1.GİRİŞ……...1
1.1. Korozyonun tanımı ve Önemi.……..…….1
1.2. Korozyonun Önlenmesi Teknikleri..…….....2
1.2.1. Malzeme Seçimi……...……..2
1.2.2. Ortamın Değiştirilmesi.…….....3
1.2.3. İnhibitörler……..…..…….....3
1.2.4. Dizayn…….....3
1.2.5. Kaplama…….....4
1.2.6. Anodik Koruma …… ..…….. .……...4
1.2.7. Katodik Koruma.…….…….....4
1.3. Polimer Kimyası…….…….....5
1.3.1. Tarihsel gelişim……..5
1.3.2. İletken Polimerler……7
1.3.3. Elektronik İletken Polimerler….……8
1.3.3.1.Sentezi ve Yapısı……..…….....8
1.3.3.2. Kinetik Özellikleri……..……11
1.3.3.3. İletken Polimerlerin Uygulamaları…….……13
1.3.4. Polianilin……...……..16
1.3.4.1. Polianilin Tarihçesi…….……...16
1.3.4.2. Polianilinin yapısı ve Tarihçesi..……..…….17
1.3.4.3. Polianilinin Sentezi…….……..20
1.3.4.3.(1). Kimyasal Sentez.....21
1.3.4.3.(2).Elektrokimyasal Sentez…….22

1.3.5. Polianilinin Oluşum Mekanızması……...22
1.3.6. Polianilinin Kullanım Alanları…….24
1.3.6.(1).Şarj Olabilen Pillerde……...24
1.3.6.(2). Elektrokromik Cihazlarda.....24
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR …….....25
3. MATERYAL VE METOD ……34
3.1. Materyal…….....34
3.1.1. Prinç…….....34
3.1.2.NaCI……...34
3.1.3. NaOH…….. …….……34
3.1.4. HCI……..…….....34
3.1.5. HCI 1:1...……...34
3.1.6. CHI604 Electrokimyasal Analiz Cihazı……..……...34
3.1.7. Metal Parlatıcı…….……..34
3.1.8. Zımpara kağıdı……...34
3.1.9. Pt Elektrot……..34
3.1.10.Gümüş gümüş klörür elektrot……...34
3.1.11.Manyetik Karıştırıcı ve Magnet……34
3.1.12.Ph Metre……34
3.2. Metod……...35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA …….36
4.1. Siklik Voltametre Tekniği…….……..36
4.1.1. Platinin kaplanması.…….36
4.1.2. Pirincin kaplanması……..…….……...38
4.2. İmpedans Grafikleri ……40
4.3. Akım –Potansiyel Eğrilerinin Değerlendirilmesi……43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER …….....……..47
KAYNAKLAR ……48
ÖZGEÇMİŞ …….....……50

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. Çeşitli Korozif ortamlar için önerilen malzemeler……. 2
Çizelge 1.2. Polimerlerin krondojik gelişimi…..…… ……... 6
Çizelge 1.3. Oksidasyon Basamağı ile Polimer Özelliklerinin Değişimi…..……..13
Çizelge 1.4. Bazı polimerlerin iletkenlikleri……...14
Çizelge 4.1. Princin farklı ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen Polarizasyon direnci……...43

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 4.1. Pt elektrot için 0,3M okzalik asit (a) ve 0,3M okzalik asit + 0,1M anilin (b) çözeltisinde elde edilen siklik voltammogramlar……..37
Şekil 4.2. Pirinç elektrotu için 0,3M okzalik asit + 0,1M anilin çözeltisinde elde edilen siklik voltamogramlar. ……...38
Şekil 4.3. Pirincin birinci siklik sonrası elli tarama siklik voltamogram.....39
Şekil 4.4. Pirincin 0,3M okzalik asit içerisindeki impedans grafiği……..40
Şekil 4.5. Pirincin 0,3M okzalik asit +0,1M anilin çözeltisi içerisindeki İmpedans grafigi……41
Şekil 4.6. Pirincin 0,3M okzalik asit + 0,1M anilin ve %3,5 NaCI çözeltisinin impedans grafigi ……42
Şekil 4.7. Pirincin 0,3M okzalik asit ve %3,5 NaCI çözeltisindeki impedans grafigi42
Şekil 4.8. Pirincin 0,3M okzalik asit çözeltisindeki tafel eğrisi……..……..43
Şekil 4.9. Pirinçin 0,3M okzalik asit ve 0,1M anilin çözeltisindeki tafel eğrisi…....44
Şekil 4.10. Pirinçin 0,3M okzalik asit (a) ve 0,1M anilin ve 0,3M okzalik asit çözeltisindeki tafel eğrisi…….44
Şekil 4.11. Pirincin 0,3M okzalik asit, 0,1M anilin ve %3,5 NaCI çözeltisindeki Tafel eğrisi……..45
Şekil 4.12. Pirincin; 0,3M okzalik asit + 0,1M anilin +%3,5 NaCI (a) ile 0,3M Okzalik Asit + 0,1M anilin çözeltilerinin tafel grafikleri……45

1.GİRİŞ

1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi

Metallerin çevreleriyle kimyasal veya elektrokimyasal tepkimeye girerek bozunmasına korozyon adı verilmektedir(Üneri,1998). Metallerin çarpma, sürtme, gerilme gibi fiziki nedenlerle bozulmalarına ise erezyon denilmektedir. Metalik malzemelerin korozyonuna elektrokimyasal bir olay olarak bakılabilir. Ticari önemi büyük olan demir gibi metaller gerilim sırasındaki yerlerine göre aktiftirler yani yükseltgenme eğilimindedirler. Bu metallerin bir tuz ya da oksit oluşturmak üzere iyon haline geçişleri enerji vererek meydana geldiğinden, uygun koşullarda(yeterli nem, çözünmüş oksijen vb.) anodik olarak çözeltiye geçerler(Üneri, 1998). Metalik malzemelerin korozyonu bir pil sistemine benzetilebilir, metalin yapısında yer alan ve kendisinden daha soy karakterli safsızlıklar katot görevi üstlenirken, malzemenin kendisi anot gibi davranarak yükseltgenir (Bockris ve Reddy, 1976). Korozif ortam olarak adlandırılan malzemenin içinde bulunduğu ortamın özellikleri korozyonun başlangıcında ve yayılmasında oldukça önemli bir role sahiptir.

Korozyonun başlangıcındaki temel neden malzemenin, metalık halde iken, karalılığının düşük olmasıdır. Metaller, korozyona uğrayarak kendi doğal hallerine (çeşitli oksitler ve/veya tuzlar) dönüşme eğilimi gösterirler. Demir esaslı malzemelerin korozyona uğraması sonucu yüzeylerinde biriken pas analiz edildiğinde demirin çeşitli değerliklerde oksitleri olduğu görülür(Erbil, 1984a).

Bilindiği üzere bir elektrolit, içinde çeşitli iyonlar bulunduran sıvı çözeltilerdir. Asit, baz ve tuz çözeltileri çok fazla sayıda iyon bulundururlar ve bu iletkenlikleri oldukça iyidir. Korozyon olayının başlaması ve yayılması için mutlaka böyle bir elektrolit çözeltiye ihtiyaç vardır. Tıpkı bir pil sisteminde olduğu gibi, bir elektrolit ve bunun içinde anot ve katot dediğimiz iki elektrot bulunmalıdır. Bu elektrotlar iki ayrı metal ya da aynı metal üzerinde birbirinden farklı elektrokimyasal karaktere sahip iki ayrı bölge olabilir. Her iki halde de iki elektrot ya da iki bölge arasında bir potansiyel farkı oluşur ve elektronlar bir yerden başka bir yere aktarılırken metalin çözünmesi gerçekleşir(Erbil, 1984b). Anot, iyonların meydana

getirmek üzere çözünürse metal üzerinde kalan fazla elektronlar, katot yüzeyine iletilirler ve burada indirgenme tepkimesinin gerçekleşmesini sağlarlar. Bu nedenle korozyon anot ve katotta birlikte oluşan olaylarla ilerler.

1.2. Korozyonun Önlenmesi Teknikleri

1.2.1. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Aşağıda hangi korozif ortamlarda hangi malzemelerin kullanılabileceği özetlenmiştir(Üneri,1998).

Çizelge 1.1 Çeşitli korozif ortamlar için önerilen malzemeler

Korozif Ortam	Metal
Nitrik Asit	Paslanmaz Çelik
Kostik	Nikel ve Nikel alaşımları
Sulu sülfürik asit	Kurşun
Hava	Alüminyum
Damıtık su	Kalay
Sıcak kuvvetli oksitleyici çözeltiler	Titan
Derişik sülfürik asit	Çelik

1.2.2 Ortamın Değiştirilmesi

Ortamın değiştirilmesine etki eden etmenler:

Sıcaklığın değiştirilmesi

Hızın azaltılması

Oksijenin ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması

Derişimin değiştirilmesi sayılabilir.

1.2.3. İnhibitörler

İnhibitör korozif ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan ya da önleyen kimyasal bir maddedir(Rozenfeld, 1981).

1.2.4. Dizayn

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

1.2.5. Kaplama

1.2.5.1. Metalik Kaplamalar

Metali kendisinden daha soy (Nikel ve Krom gibi) bir metal ya da katodik koruma sağlayabilecek bir metal (Çinko gibi) ile kaplama işlemidir. Bazı metal kaplama yöntemleri; elektrolizle kaplama, püskürtme, giydirme ve difüzyondur (Üneri, 1998).

1.2.5.2. Kimyasal Dönüşüm ile Kaplama

Fosfatlama ve kromatlaştırma gibi çeşitli işlemlerle malzemelerin yüzeyinde koruyucu bir kaplamanın oluşturulmasıdır(Erbil, 1984)

1.2.5.3. Organik Kaplamalar

Bu tip kaplama metal ve korozif ortam arasında oldukça ince bir koruyucudur. Boya, vernik, lak ve benzeri polimerik esaslı kaplamalar büyük yapılardaki birçok metalleri korozyona karşı korumada diğer yöntemlerden daha iyi bir sonuç verir(Üneri, 1998).

1.2.5.4. Anodik Koruma

Demir, nikel, krom, titan ve bunların alaşımları gibi aktif- pasif geçişi gösteren metallere özenle denetlenen anodik akım uygulanırsa belirli bir potansiyelden sonra metaller pasifleşir ve çözünme hızı azalır (Pourbaix, 1974). Bir metali anodik olarak korumak ancak potansiyostat kullanarak olanaklıdır.

1.2.5.5. Katodik Koruma

Bir dış kaynaktan yapının bütün yüzeyine akmak üzere katodik doğru akım uygulanır. Eğer akım miktarı uygun olarak uygulanırsa yapı üzerindeki bütün anodik bölgelerden boşalan korozyon akımını yenecek ve bu noktalardan yapı yüzeyine net bir akım akacaktır. O zaman bütün yüzey katodik olacaktır ve katodik koruma tamamlanacaktır(Erbil, 1984)

Katodik koruma iki yöntem ile uygulanır.

a)Dıştan akım uygulanarak

b)Galvanik anot(tepkir ya da kurban anot) kullanarak

1.3. Polimer Kimyası

1.3.1. Tarihsel Gelişim

Sentetik polimerler bulunmadan önce, doğal kauçuk, selüloz, nişasta, vb. gibi doğal polimerik maddeler endüstride kullanılmaktaydı. Doğal polimerlerin kullanımı, çok eski tarihlere uzanır. Güney Amerika toplumlarından olan Aztekler, esnek nesnelerin ve su geçirmez kumaşların yapımında doğal kauçuğu kullandılar. Doğal polimerlerin endüstriyel kullanımında ortaya çıkan problemlerin başında hammaddenin işlenmesindeki zorluklar ile ürünlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin yetersiz olması sayılabilir. Bu ve diğer sakıncaları nedeniyle doğal polimerler, yerlerini tarihsel gelişim içinde yarı-sentetik polimerlere bırakmışlardır.

1770 yılında, Priestley'in kağıt üzerindeki işaretleri silindiği için "rubber" dediği doğal kauçuk, ancak 1839 yılında İngiltere'de Macintosh ve Hancock, Amerika'da C.Goodyear tarafından kükürt ile sertleştirilerek(vulkanizasyon) kullanışlı hale getirilebilmiştir. Böylece su geçirmez ürünlerin üretimi başlamıştır. Doğal kauçuğun bu yarı-sentetik formlarının kullanımı, otomotiv endüstrisindeki hızlı gelişime paralel olarak artmıştır.

Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü, 1868 yılında Amerika'da J.W.Hyatt tarafından üretilen sellüoid'tir. Araştırmacı, pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor(kafuru) ile etkileştirerek, plastik teknolijisinin ilk ürünü olan bu yarı-sentetik polimerleri hazırlamıştır.

Amerikalı bilim adamı L.H.Baekeland, 1907'de tamamen sentetik olan fenolformaldehit reçinelerinin(bakalit) üretimini başarmıştır Bunu 1917 yılında, Alman kimyacılar tarafından dimetil bütadien'den suni kauçuğun keşfi takip eder. Bütün bu buluşlar polimerlerin yapıları hakkında kesin bilgiler olmadan yapılmıştır.

1920 yılında H.Staudinger, yaptığı büyük çaptaki incelemeler sonucu olarak, polimerlerin zincir şeklinde makromoleküllerden oluştuğunu ve bu moleküllerin birbirleriyle kovalent bağlarla bağlanan küçük birimlerden meydana geldiğini göstermiştir. Bu kuramın ileri sürülmesini izleyen yıllarda polimer kimyasında büyük gelişmeler olmuştur.

II.Dünya Savaşı'na kadar birçok önemli polimerler sentez edilmiştir. II.Dünya Savaşı, polimerler teknolojisinde inanılmayacak kadar hızlı bir gelişmeye neden olmuştur. Savaş sonrası yıllarda yeni polimerlerin sentezi daha da hızlanarak devam etmiştir. 1952'de K.Ziegler, bazı alüminyum alkil bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir.

Son yıllarda, özellikle yüksek ısıl ve mekanik dayanıklılığa sahip poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilimidler, vb. gibi önemli polimerik maddeler geliştirilmiştir. Polimerlerin gelişim tarihçesindeki önemli sentezler kronolojik olarak Çizelge 1.2. de sunulmuştur

Çizelge 1.2.Polimerlerin kronolojik gelişimi

Yıl	**Materyel ve Çalışmacı**
1880 den önce	**P**amuk, keten,yün,selülozik kağıt,doğal kauçuk
1839	Kauçuğun vulkanizasyonu(C.Goodyear)
1851	Ebonit(sert kauçuk)(N.Goodyear)
1868	Selüloid(Hyatt)
1890	Suni ipek lifler(Despaisses)
1892	Viskoz suni ipek lifler(Cross,Bevan,Beadle)
1907	Fenol-formaldehit reçineleri(bakalit)(Baekland)
1908	Selüloz asetat fotoğraf filmi
1926	Alkid poliester(Kienle)
1927	Poli(vinil klorür)(PVC)duvar kağıdı
1931	Poli (metilmetakrilat)(PMMA)plastikleri
1936	Poli(vinil asetat)
1937	Poli(vinil bütinal)kırılmaz bardak
1938	Polistiren
1939	Naylon -66 lifleri(Carothers)
1940	Melamin-formaldehid reçineleri
1941	İzobütilen-İzopren elastomeri(Sparks ve Thomas)
1943	Düşük yoğunluklu polietilen(LDPE)
1943	Fluorokarbon reçineleri(teflon)(Plunkett)

1943	Silikon
1947	Poliüretan(Baeyer)
1950	Epoksi reçineleri
1957	Poliester lifleri(Whinfield ve Dickson)
1957	Polipropilen
1957	Polikarbonat

1.3.2. İletken Polimerler

Uzun yıllar boyunca polimerlerin elektriksel iletkenlikleri üzerinde pek durulmamış ve çeşitli amaçlarla izolasyon maddeleri olarak kullanılmışlardır. Oldukça zayıf iletkenliğe sahip oldukları bilinen çeşitli polimerlerdeki bu durum polimerin üç boyutlu ve gözenekli yapısı (polimer matriks) içerisinde zayıfça tutunmuş olan protonlarla (H) açıklanmaktaydı. Sonraki yıllarda, yükseltgenmiş halde iken (dopinglenmiş) yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan yeni bir polimer türünün keşfedilmesi ile iletken polimerlere bir ilgi ve merak ortaya çıkmıştır(Hyodo ve McDiarmid,1985). Elektronların taşınması, redoks polimerleri üzerinde yer alan birbirine komşu redoks bölgeleri arasında elektron alışverişi şeklinde gerçekleşirken iletken polimerler olarak adlandırılan (polianilin, polipirol gibi) yapılarda konjuge sistemler arasında delokalize elektronların hareketi ile sağlanır(Lyons , 1994).

Bu yeni materyallerin hazırlanmasında ve karakterize edilmelerinde elektrokimyanın ve elektrokimyacıların önemli rolü vardır. Bu metaryallerin kontrollü olarak sentezlenmeleri ve belli bir oksidasyon basamağına getirilmeleri elektrokimyasal tekniklerle kolayca sağlanabilmektedir. Elektriksel iletkenliğe sahip polimerik malzemelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulama alanlarına yönelik araştırmalar halen elektrokimyanın en çok çalışılan konularındandır. İletken polimerlerin yapısına çeşitli katkıların (dopingleme) eklenmesi ile iletkenliklerinin çok daha artırabildiği bilinmektedir. İletken polimerlerin yapısına çeşitli kullanım alanları şöyle sıralanabilir; enerji depolama, elektrokataliz, organik elektrokimya,

biyoelektrokimya, fotoelektrokimya, yarı iletkenler, çeşitli sensorlar, çeşitli görüntü sistemleri, mikrodalga görüntüleme teknikleri ve korozyon önlenmesi.

1.3.3. Elektriksel İletkenliğe Sahip Polimerler

1.3.3.1. Sentezi ve Yapısı

Sentetik polimerler kimyasının amacı; çeşitli kullanım alanlarına yönelik, istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip polimerlerin sentezlenmesi ve niteliklerinin geliştirilmesidir. İletken polimerlerin çoğunu kimyasal ya da elektrokimyasal tekniklerden herhangi birisi ile hazırlamak olanaklıdır. Redoks polimerlerin (indirgenme ve yükseltgenme özelliğine sahip) büyük çoğunluğu kimyasal yolla sentezlenirler. İster kimyasal isterse elektrokimyasal yolla elde edilsin, polimerin eldesi genellikle monomerin yükseltgenmesi ile başlayan ve zincirleme devam eden bir yükseltgenme polimerizasyonudur. Eğer polimerin bol miktarda elde edilmesi gerektiyse kimyasal polimerizasyon tercih edilen yöntemdir.

Ancak polimerik ürünün; polimer film elektrot, ince tabakalı bir sensor ya da mikro teknolojiye yönelik bir kullanımı amaçlanıyorsa elektrokimyasal sentez tercih edilir. Çünkü yükseltgenme için uygulanan potansiyelin kontrol edilebilir olması, sentezin her aşamasının kontrol edilmesine olanak sağlar ve bu özellik kaliteli bir film elde etmenin ön koşuludur. Ayrıca elektrokimyasal sentezde, yükseltgenme anot olarak seçilen bölgede gerçekleştiğinden, ürün de aynı bölgede birikir ve böylelikle ürünün istenilen noktada oluşması sağlanabilmektedir. Kimyasal sentezle elde edilen polimerler yükseltgenmiş durumda olduğundan, yüksek iletkenliğe sahiptir ve sentezin gerçekleştirildiği çözeltiden bazı iyonları içerir. Polimerin oksidasyon basamağı elektrokimyasal yöntemlerle kolayca değiştirilebilir. Öte yandan polimerle etkileşen çözeltinin (ya da temas halindeki gazın) bileşiminin değişmesi polimerin iletkenliğinin değişmesine yol açabilir. Örnek olarak çözeltinin pH'sının yükselmesi ya da gaz fazında NH_3 gibi bir elektron verici molekül bulunması polianinilin (PANI) ya da polipirol (PPy) filmlerinin iletkenliklerinin

değişmesine yol açmaktadır. Diğer bazı kimyasal tepkimelerle yapının ve iletkenliğinin değişmesi sağlanabilmektedir(Chandresekhar,1999).

Elektropolimerizasyonun kinetiği ve mekanizması özellikle polianilin ve polipirol için birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Çalışılan bileşiklerin çok çeşitli olması nedeniyle genel bir şema verilememektedir. Bununla birlikte, hemen hepsi için ilk basamak bir katyon radikalinin oluşmasıdır. Oldukça reaktif olan bu radikallerin davranışları, çalışma koşullarına, sıcaklığa, potansiyel değişim hızına, akım yoğunluğuna, elektrodun cinsine ve yüzeyin yapısına bağlı olarak değişir. Radikal oluşumundan sonra; iki radikal iyonun birleşmesi ya da bir katyon radikali ile nötral bir monomerin birleşmesi üzerinden polimer zinciri oluşmaya başlar. Bu aşamada, farklı ürünlere ya da bozuk yapıda zincir oluşmasına neden olan paralel dimerizasyon reaksiyonları da gerçekleşir. Çözeltideki inaktif iyonlar radikal iyonların stabilizasyonu için önemli rol oynarlar(Iwao ve ark.,2001). Elektrot çevresinde katyon radikali konsantrasyonunun her an yüksek olması sağlanmalıdır. Radikal katyon ve dimerler elektrot yüzeyinden difüzyon yoluyla uzaklaşabilirler. Genellikle şiddetli karıştırma yapmak polimer üretimi verimini düşürür. Radikal katyonlar elektrot ile ya da çözücü molekülleri gibi nükleofilik moleküllerle yan reaksiyonlar vererek verimliliğinin düşmesine yol açabilir(Imanishi,1988). Genellikle monomerin oksidasyonu tersinmez bir proses olup polimerin tersinir redoks reksiyonlarının gerçekleştiği potansiyellerden çok daha pozitif (anodik) potansiyellerde meydana gelir(Inzeltve ark. ,2000). Platin üzerinde anilinin oksidasyonu ve polimerizasyonu otokatalitik bir prosestir. Spesifik etkileşmeler, çekirdekleşmenin ve film gelişiminin hangi doğrultularda, hangi boyutlarda (fiziksel gelişiminin)gerçekleşeceğini belirler. Polimerizasyonunun genellikle iki ya da daha çok aşamadan meydana geldiği bilinmektedir. PANİ için ilk aşama; potansiyelden bağımsız çekirdeklenme ve iki boyutlu PANİ odacıklarının gelişmesi ile elektrot yüzeyinde yaklaşık 200nm kalınlığında sıkı bir tabakanın oluşmasıdır. İleri aşamada ise polimerin açık yapısına neden olan sürekli bir dallanma ile üç boyutlu bir gelişim meydana gelir. Metal yüzeyinden polimer/çözeltisi ara yüzeyine doğru gidildikçe polimer katmanın yoğunluğu azalır, diğer deyişle film kalınlığı arttıkça yoğunluğu düşer. Çünkü dallanmış yapı ile üçüncü boyut gelişirken (kalınlık artarken)

gözenekler meydana gelir. Oluşan filmin morfolijisi (sıkılığı, şişmesi, kabarması) çözeltinin bileşimi ile çözeltide bulunan iyonların türü ve çözücü moleküllerinin plastikleştirici etkisi ile doğrudan ilişkilidir. 1 mol anilinin polimerizasyonu için yaklaşık 2mol elektron harcanması gereklidir ve film oluşum hızı anilin konsantrasyonuna göre 1.derecedendir. Elektropolimerizasyonun otokatalitik özelliği bulunduğundan 2-10 çevrim sonrasında döngünün üst pozitif potansiyel sınırını aşağı çekmek suretiyle yükseltgenmiş PANI (pernigranilin form)'in hidrolizi sonucunda polimerin bozunması önlenebilir. Bozunma prosesi benzer şekilde tüm polimerler için düşünülebilir, ancak elektrokimyasal olarak kontrol edilebilir ve önlenebilir. Eğer koşullar dikkatlice ayarlanmazsa genellikle, iletken ve elektrokimyasal aktifliğe sahip bir kısım ile aktif olmayan ve iletken olmayan bir kısım içeren karma bir materyal elde edilir(Kraljie ve ark. ,2003)

Genellikle galvanostatik (sabit akım yoğunluğu uygulanarak) yöntemle gerçekleştirilen polipirol (PPy) sentezi sırasında akım yoğunluğu çok önemlidir ve düşük akım yoğunluklarında iki boyutlu mikroskobik yapılar meydana gelir. Polimerin yapısı iletkenliğe etki eder, iki boyutlu yapının iletkenliği daha yüksektir ve sıcaklık değişimlerinden pek etkilenmez. İletkenliğin sıcaklıktan etkilenmemesi özellikle pratik amaçlı uygulamalarda istenilen bir özelliktir. Bu yapı üzerine yapılan ayrıntılı çalışmalar göstermiştir ki, iletken iki boyutlu yapının odacıkları kısa ve tek boyutlu zincirler ile birbirlerine bağlanmışlardır (Bazzaoui ve ark. , 2002)

Politiofen ve poliditiofen filmlerinin polimerizasyonu için de deney koşulları önemlidir. Bu monomerlerin yükseltgenmeleri ve polimerleşmeleri için yüksek potansiyellerin gerekli olması, bu polimerlerin ancak soy metaller yüzeyinde sentezlenebilmelerine olanak sağlar. Dallanmış tiofen ve tiofen oligomerlerin elektrokimyasal oksidasyonu daha düşük potansiyellerde gerçekleştirilebilir ve iletken polimerler elde edilebilmektedir(Wang ve ark.,2001)

1.3.3.2. Kinetik Özellikleri

Elektriksel iletken polimerler elektrokimyasal ya da kimyasal yollarla kolaylıkla yalıtkan hali ile iletken hali arasındaki formlarından birisine getirilebilir. Bu özellik elektriksel iletkenliğe sahip materyaller arasında bir tek polimerlere mahsustur ve bu materyallerin cazibesini arttırmaktadır. Polimerlerin oksidasyon basamağı değiştirildiğinde yalnızca iletkenliği değil aynı zamanda renk gibi başka özellikleri de değişir. Polimerin renginin yükseltgenme basamağına bağlı değişmesi bir çok pratik uygulama da yararlanılabilecek bir özelliktir(Mitsuhiro ve ark.,2001). Yük transfer hızının ve yük taşınması prosesinin belirlenmesi amacıyla kullanılan teknikler arasında EIS(Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi) en güvenilir ve uygulaması kolay olan teknik olarak bilinmektedir(Gao ve ark.,1994).

Konjuge çift bağlar içeren polimerler pozitif ya da negatif olarak yüklenebilmelerine rağmen yapılan çalışmalar daha çok p-doping durumunun gerçekleştirdiğini göstermiştir(MacDiarmid ve ark.,2001). Birtakım kimyasal işlemlerle elektron fazlası bulunan katkıların polimer matrikse dahil edilmesi ile n-doping olayı gerçekleştirilmiş olur ve sonuçta polimer negatif yüklenmiş olur. Bazı durumlarda bir yalıtkan polimerin iletkenliğini 1.10^3 $s.cm^{-1}$ aralığına kadar arttırılması mümkün olmaktadır(Lyons,1996). Bu aralıkta bir iletkenlik değeri metallerle kıyaslanabilecek büyüklüktedir. Polimerin elektriksel olarak yüklenmesi sırasında, matriksin yükü arttıkça hareketlilik artar ve iletkenlik daha hızla artmaya başlar. Bu durum genellikle karmaşık elektron-elektron etkileşimleri ile açıklanır. Polimerin yükü yeterince fazla iken, sıcaklık ile iletkenlik arasındaki beklenenin aksine metallerdeki gibi değildir. Kuantum kimyasal beklentilerle uyumlu olarak elektron spin resonans(ESR) ölçümleri de polimer film içerisinde eşleşmemiş spinlerin bulunduğunu göstermiştir.

Polimer filmin elektronik iletkenliğe sahip olduğu potansiyel aralığında, polimer filmin çıplak metale göre bir tepkimeyi katalizlemesine sayısız örnek verilebilir. Örneğin, oksijen indirgenmesi, Fe^{+2}/Fe^{+3}, I^{-1}, Br^{-1}, ferrosiyanür , hidrazin ve hidrokinonun PANI üzerinde yükseltgenmeleri, oksijen ve bromun poliparafenilen üzerinde indirgenmeleri(Soketheim,1986). Öte yandan, bazı diğer

reaksiyonların hızları ise film iletken formda dahi olsa azalmaktadır. Yukarıda sözü edilen polimer etkinliği ve reaksiyon kinetiği üzerine etkisi arasındaki basit ilişki her zaman geçerli değildir. Politiofen üzerinde I_2 indirgenmesi bu polimerin yalıtkan olduğu potansiyel aralığında meydana gelir. Yine oksijenin ve naftokinon-sülfonatın PANI üzerinde indirgenmesi PANI'nin iletken olduğu potansiyel aralığında başlar, ancak daha negatif potansiyelde devam eder.

Genellikle, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip polimer filmler metal bir elektrot gibi düşünülürler ve böyle bir elektrot için ölçülen potansiyel film/çözelti ara yüzeyine atfedilir. Bu görüşe karşı bir görüş olarak, bir polimer filmin yüklenmesi prosesin termodinamik analizinde hem polimerin metal ile yaptığı elektron alışverişi (metal/polimer ara yüzeyi) hem de çözelti ile yaptığı iyon alışverişi (polimer/çözelti ara yüzeyi) dikkate alınır, her iki yüzeyde polarize edilebilir özelliktedir. Bu durumda tepkime sabitleri için türetilen bağıntıların daha karmaşık bir formda olması beklenir ve yüksek yükleme düzeylerinde modifiye edilmiş bir Tafel eşitliğinden yararlanılması öngörülürken daha düşük potansiyellerde ise inorganik yarı iletkenlere benzer bir yapı şeklinde ele alınmaları öngörülmektedir. Mevcut deneysel çalışmalar ve bilgiler bu hipotezlerin birisinin doğruluğuna kesinlik getirmiş değildir ve yükleme prosesi için tatminkar bir açıklama hala mevcut değildir. Bazı durumlarda reaktiflerin film/çözelti ara yüzeyinden tepkimeye girdiği bilindiğinden reaksiyon bölgesinin saptanabilmesi için daha çok sayıda çalışma yapılması gereklidir. Bununla birlikte bir tepkime gerçekleştiriliyorsa tepkimenin polimer/çözelti sınırının içinde (makro gözenekli yapılar) ya da dışında mı gerçekleştiğinin ayırt edilmesi zorunludur. Bu alanda gözde olan diğer bir konuda geçiş metalleri ile modifiye edilen iletken polimerlerdir. Böylelikle katalitik merkezler meydana getirilmiş olur, bu merkezler polimer matrikse çeşitli teknikle dahil edilebilirler. İletken polimerlerde bulunan katalitik merkezler sayısız reaksiyonu, hidrojenin yükseltgenmesi, çeşitli organik moleküllerin yükseltgenmesi veya organik maddelerin elektrohidrojenasyonu gibi sayısız tepkimeyi katalizleyebilir. Böyle fonksiyonel polimer filmlerin diğer bir uygulaması da kimyasal sensörler olarak kullanılmalarıdır.

1.3.3.3. İletken Polimerlerin Uygulamaları

İletken polimerlerin en cazip ve ilgi çekici özelliği metaller ile kıyaslanabilecek kadar iyi iletkenliğe sahip olmaları ve beraberlerinde korozyon diye bir sorun getirmemeleridir(Chandrasekhar,1999). Tersinir küçük bir etki ile, örneğin yapıya bir çeşit iyonun dahil edilmesi gibi, iletken polimerin özelliklerinde önemli değişikliklere yol açabilmektedir. Katılan iyonun boyutları değiştirilerek, hazırlama tekniği değiştirilerek redoks özellikleri değiştirilebilir.

Çizelge 1.3. Oksidasyon Basamağı ile Polimer Özelliklerinin Değişimi

Oksidasyon Basamağı	İndirgenmiş hal	Yükseltgenmiş hal
Stokiyometri	Katyon içerebilir	Anyon içerir
İçerdiği çözücü miktarı	Düşük	
Hacim	Oksidasyon ile artar	
Renk	Şeffaf ya da parlak	Koyu
Elektronik iletkenlik	Yarı iletken	Metalik
İyonik iletkenlik	Düşük	Yüksek
Suya ilgisi	Hidrofobik	Hidrofilik

Teknik önemi büyük olan bir uygulama alanı spektroskopik cihazlarda elektromanyetik girişimi perdeleme etkisi önleme amacıyla kullanılmalarıdır. Polianilin, polipirol, politiofen ve türevleri bu alanda en çok kullanılan iletken polimerlerdir. Polivinilklorür, polivinilasetat ya da başka bazı çok bilinen polimerik materyellerde, karbon siyahı yerine dolgu maddesi olarak kullanılmaları üzerinde düşünülmektedir. Bir diğer örnek uygulama da sub-mikron düzeyde ve yüksek çözünürlükte direkt yazı yazma metodu olan elektron demeti litografi tekniği için iletken polimerler yük dağıtıcı olarak kullanılmaktadırlar. IBM tarafından PANI'nin bu amaçla kullanıldığı bilinmektedir.

Çizelge 1.4. Bazı polimerlerin iletkenlikleri

Polimer	poliasetilen	polipirol	politiyofen	Polifenilen(vinilen)
İletkenlik(S/m)	$1,5*10^6$	$2,0*10^5$	$1,0*10^4$	$1,0*10^5$

İletken polimerlerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hali arasındaki oksidasyon basamaklarına kolaylıkla getirilebilmesi ve bu işlemin tersinir olması şarj edilebilir bataryalarda kullanımlarına olanak sağlamıştır. İletken polimerlerin kullanıldığı ilk prototipler Varta-BASF firması tarafından geliştirilen Li/polipirol ve Li/polianilindir.

Organik yarı iletkenlerin kullanılmaları özel bir ilgiye sahiptir çünkü düşük maliyetlerle geniş yüzeyleri kaplamak ve özel amaçlara yönelik olarak polimerik materyalin yapısında değişiklikler yaratmak sentez aşamasında yapılacak küçük müdahalelerle mümkün olabilmektedir. Politiofenlerin(PT) fotovoltaik hücrelerde oldukça iyi sayılabilecek bir verimle çalıştıkları bilinmektedir(Zhang v eark.,1997).
İletken polimerler gözenekli yapıda olduklarından membran olarak gaz veya sıvıların ayrılmasında kullanılabilirler. Kimyasal olarak hazırlanan PANİ filmleri gazlar için membran görevi görürler(Adhikari ve Majumdar,2004). Genellikle daha büyük gaz molekülleri daha az geçerler. Öte yandan su ve organikler için geçirgenliğin oksidasyon basamağı ile değiştiği bilinmektedir. İletken polimerler sensor teknolojilerinde seçiciliği arttırmak için elektrot modifikasyonu, girişimleri azaltmak ve sensor molekülleri için destek matriks olarak kullanılmaktadırlar. İletken polimerlerin kullanıldıkları sensorlar birçok farklı madde için mevcuttur. SO_2 ve NO_2, glikoz, üre, hemoglobin ya da nem . İletken polimerlerin yükseltgenme ve indirgenmeleri sırasında hacimlerinin değiştiği bilinmektedir(Suarez and Compton,1999). PPy 'nin genleşme sırasında hacminin %30 oranında değişmesi özelliğinden yararlanılarak, PPy'den yapay kas üretimi gerçekleştirilmiştir.

İletken polimerler korozyonu önlemeye yönelik koruyucu tabakalar olarak metalik yüzeyleri kaplamada kullanılabilirler. PANI, PPy, PT ve bunların türevleri bu amaçla kullanılırlar(Chandresekhar,1999). En çok kullanılan malzeme olduğundan yumuşak çelik üzerine kaplamalar en çok çalışılmış olsa da, diş

hekimliğinde kullanılan materyaller içinde çeşitli denemeler yapılmıştır. Korozyonun önlenmesinin mekanizması ve etkinliği henüz yeterince açık değildir. Ancak polimerler kaplamanın yüzeyde bir tür bariyer gibi davranarak, metalik malzemenin korozif ortamla temasını önlediği bilinmektedir. Öte yandan, demirin yüzeyinde anodik bir koruma sağlandığı düşünülmektedir(Chandrasekhar,1999). Gerçekleşen redoks prosesleri sırasında daha kalın demir oksit tabakaları oluştuğu ve çözünmeye ve indirgenmeye karşı karalı hale geldiği ileri sürülmektedir. Aynı zamanda bir bariyer etkisi ile aktif yüzey alanını küçülterek bir inhibisyon sağladığı da düşünülmektedir.

1.3.3.3.a. Sensorlar

İletken polimerler sensor teknolojilerinde seçiciliği artırmak için elektrot modifikasyonu, girişimleri azaltmak ve sensor molekülleri için destek matriks olarak kullanılmaktadırlar. İletken polimerlerin kullanıldıkları sensorlar birçok farklı madde için mevcuttur. SO_2 ve NO_2, glikoz, üre, homoglobin, Xanthin.

1.3.3.3.b. Yapay Kaslar

İletken polimerler oksidasyon(doping) sırasında şişme özelliği gösterirler. Farklı iyonların polimerlerin yapısına dahil olması ile polimerin iskeletinde yapısal değişiklikler meydana gelebilir ve hacmi %30'lara kadar bazı durumlarda artabilir. Böyle elektromekaniksel özellikler polimer esaslı yapay kasların üretilmesinde olanak sağlar. PPy esaslı bir yapay kas üretilmiştir.

1.3.4. Polianilin

1.3.4.1.Polianilinin tarihçesi

Syed ve Dinesan (1991) ‘ın bildirdiğine göre, polianilin (PANI), ilk olarak 1835 yılında anilinin yükseltgenmesiyle elde edilmiş ve bu şekilde elde edilen her ürün için “anilin siyahı” terimi kullanılmıştır. Bir kaç yıl sonra **Fritzche (1840),** aromatik aminin kimyasal olarak yükseltgenmesiyle elde edilen ürünlerin analizini yapmıştır. Bundan sonra **Lethebey (1862),** sulu sülfürik asit çözeltisiyle elde edilen son ürünün, koyu kahverengi bir çökelek olduğunu bulmuştur. Sonraki araştırmacılar da, sulu HCl içindeki anilinin çözeltisinin benzer bir yükseltgenme gösterdiğini bulmuşlardır **(Gilchris, 1904). Bucherer (1907),** günümüz anlayışına aykırıdır.

Porter ve ark. (1991)’nın bildirdiğine göre, PANI’nin yapısı için aşağıdaki genelleme yapılmıştır.

$$\{[-(C_6H_4)–NH-(C_6H_4)-NH]^{1-y}[-(C_6H_4)–N=(C_6H_4)=N-]^{y}\}n$$

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. **Syed ve Dinesan (1991)** ‘ın bildirdiğine göre, **Gren ve ark. (1913)** anilinin kimyasal yükseltgenmesiyle elde edilen ürün için para-(p-) konumundaki kinon-imin modelinin doğrusal oktamerik yapısını önermişlerdir. Oktamerin temel yapısı, dört farklı yükseltgenme hali gösteren, leucoemeraldin yapısıdır. Ara yükseltgen haller, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir. 1935 yılında, **Yausui** bir karbon elektrot üzerinde, anilinin anodik yükseltgenmesiyle ilgili bir tepkime düzeneği önermiştir**(Syed ve Dinesan, 1991)**

1.3.4.2. Polianilinin Yapısı ve Adlandırılması

PANİ 'nin bulunmasından sonraki yıllarda yapılan araştırmalar, "polianilin siyahı" olarak yapılan adlandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle, o zamandan bu yana olan çalışmalarda, eski görüşlere dayanan adlandırmalar değiştirilmiş, polianilin için yeni bir yapı formüllendirilmiştir. **Syed ve Dinesan (1991)**'ın bildirdiğine göre, **Gren ve Woodhead (1910)**, PANİ için çeşitli adlar vermişler, polimerin yapısını yeterince bilmediklerinden, PANI'nın oktamerlerden oluştuğuna inanmışlardı.

PANI, deneysel koşullara bağlı olarak istenilen molekül ağırlığında elde edilebilir. Polianilin başlıca iki temel birim içerir: Birincisi, tekrarlanan birimi iki

benzenoid halka içeren tamamen **indirgenmiş yapı** (Şekil 1.4b) ve ikincisi, tekrarlanan birimi bir benzenoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen **yükseltgenmiş yapı**dır(Şekil 1.4c). Şekil 1.4a'da gösterildiği gibi tamamen indirgenmiş yapının, tamamen yükseltgenmiş yapıya dönüşmesi için proton ve elektron kaybı gerekir. Her iki yapıda da, tekrarlanan birimdeki azot atomlarının ikisinden biri ya da ikisi, polimer çözeltisinin pH 'sına bağlı olarak protonlanabilir. **Huang ve ark.(1986)** baz yapısını **amin**, protonlaşmış yapıyı ise **tuz** olarak adlandırmışlardır(Şekil 1.4b ve 1.4c).

Şekil 1.4. Polianilin yapıları

PANI'nın adlandırılmasında, eski adlandırmalar temel olarak alınmış, sadeceönceki adlandırmanın önüne "poli" öneki getirilmiştir. Örneğin eski "emeraldin" terimi yerine şimdi "poliemeraldin" terimi kullanılmaktadır. Bununla beraber Şekil 1.3'de gösterilen ve birbirine dönüşebilen **oktamerik yapı** (en küçük

tekrarlanan birim sayısı sekiz olan yapı), **Gren ve ark. (1910)**'nın önerdiği yapıyla tamamen uyum içindedir**(Syed ve Dinesan, 1991).**

Şekil 1.3. Leucoemeraldin ve onun dört yükseltgen hali (protoemeraldin, emeraldin, Nigranilin ve pernigranilin) (Green ve ark., 1913).

1.3.4.3.Polianilinin Sentezi

1.3.4.3.(1). Kimyasal Sentez

Polianilin, başta amonyum persülfat($(NH_4)S_2O_8$) olmak üzere potasyum dikromat($K_2Cr_2O_7$), seryum sülfat$Ce(SO_4)_2$, sodyum vanadat($NaVO_3$), potasyum ferrisiyanür$K_3(Fe(CN)_6)$), potasyum iyodat(KIO_3) ve hidrojen peroksit(H_2O_2) gibi yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi (bu asit çözeltisi hidroklorik asit HCl), sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit(HNO_3), perklorik asit($HClO_4$), gibi) ile anilinin seyreltik asidik çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanır. Bu yöntemle anilin monomeri, konjuge çift bağ içeren polianiline kondensasyon yoluyla dönüşür. **Syed ve Dinesan (1988),** bu yöntemin dezavantajının, ortamın yüksek iyonik şiddeti ile yükseltgen maddenin aşırısının deney sonuçlarını olumsuz yönde etkilemesidir**(Syed ve Dinesan, 1991).** Sübstitüye anilinlerin sterik ve zayıf indüktif etkilerinden dolayı, o- ve m- sübstitüye anilinler, p- pozisyonunda kolaylıkla polimerleştirilebilirler. Şekil 1.5'te her ne kadar p- ve o- pozisyonunda radikal görünmesine rağmen, p-pozisyonunun daha kararlı olması nedeniyle, genellikle p-pozisyonundan polimerleşme olur. Yükseltgenme yoluyla polianilin elde edilirken çözelti aşama aşama renklenir ve siyah bir çökelek elde edilir. Çözeltinin renklenmesi belki de çözünür oligomerlerden dolayıdır. Renklenmenin şiddeti, yükseltgenin derişimi ve ortamın yapısına bağlıdır.

1.3.4.3.(2)Elektrokimyasal Sentezi

Elektrokimyasal polimerizasyon (EKP) işleminde iki ilginç nokta mevcuttur. Birincisi; EKP tepkimeleri ile polimerleşmenin sonlanma ve başlama adımları iyi kontrol edilebilir. İkincisi; EKP, teknolojik bir potansiyele sahiptir. Bunun yanında, elektrokimyasal stokiyometri ile uyuşan iletken polimerlerin EKP tepkimelerinde önemli bir özellik bulunmuştur. Özellikle elektrokimyasal tepkimelerin, kimyasal tepkimelerden olası kirliliklerle ilgili olarak çok daha temiz olmasıdır. Bunun ötesinde, elektronlar dışında elektrokimyasal polimerizasyonda hiçbir kirlilik yoktur.

Anilinin EKP'unda genellikle kullanılan elektrokimyasal yöntemler:

1)Sabit akım
2)Sabit voltaj
3)Voltaj taramalı devir oranlı veya daldırma yöntemleridir.

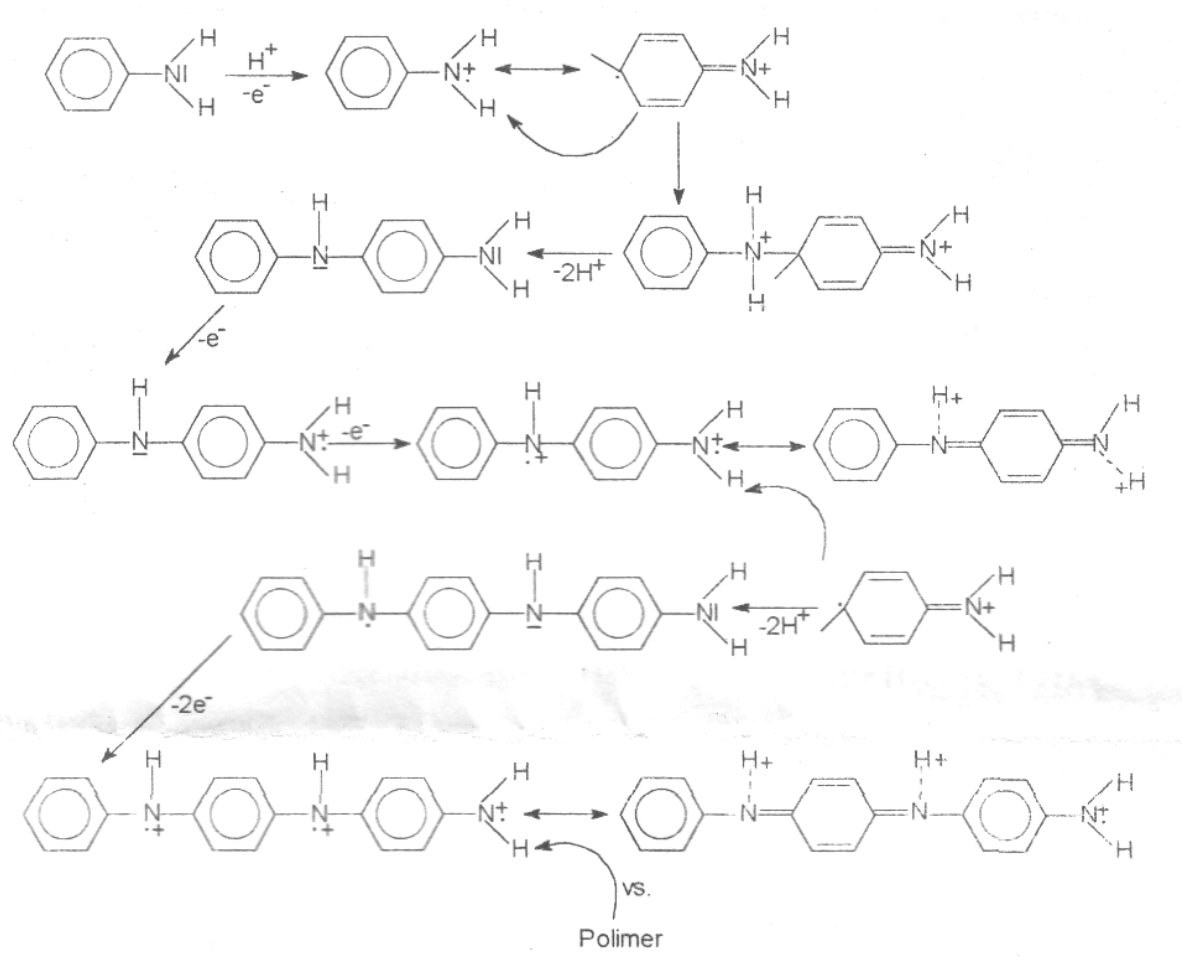
Sabit akım yöntemi; esas olarak, monomeri içeren bir elektrolit çözeltisine monte edilmiş daldırmalı iki elektrottan oluşur. Bir platin yapraklı elektrot yüzeyinde bir polianilin filmi çökebilmesi için, -1mA/cm^2'lik bir akım yoğunluğunun geçmesi gerekir. Sabit potansiyel ile anilinin polimerizasyonunda ise, elektroda çok az yapışan bir toz elde edilir**(Diaz ve Logan, 1980)**. Öte yandan, **Genies ve ark. (1985)**, belirli potansiyeller arasına yerleştirilen anilinin elektroyükseltgenmesi sonucu, elektroda sıkıca yapışan düz bir polimerik film elde edildiğini açıklamışlardır. Bu ince film, indirgen ve yükselgen haller arasında iletgenliği sağlar. Bu yöntemle elektriksel iletgenliği olan ve elektrot üzerinden kolaylıkla sıyrılabilen daha kalın filmler de elde edilebilir. Eğer bu filmler yükselgenmiş halde ise, bunlar polianilin filmini gösterir ve yük dengesi, elektrolit çözeltisinden zıt yüklü anyonlar ile bu katyonların birleşmesi ile sağlanır. Literatürde rapor edilen zıt yüklü anyonlar; F^{-1}**(Genies ve ark. 1985)**, Cl^{-1}**(Huang ve ark.1986)**, ClO_4^{-1}**(Kitani ve ark. 1984)**, SO_4^{-2}**(Mermilhod, 1987)** ve BF_4^{-1}(**Macdiarmid ve ark. 1985a)**'tır.

Anilin anodik yükseltgenmesi, genellikle inert bir elektrot üzerinde gerçekleşir. En çok kullanılan anot platin ya da iletken camdır. Bunun yanında; Fe, Cu ve Au **(Paul ve ark. 1985)** gibi çeşitli metaller de kullanılmaktadır. Grafit, camsı karbon, paslanmaz çelik ve n- tipi silikon kullanılmıştır**(Noufi ve ark. 1982).** Al gibi metaller, anilin monomerinden çok daha kolay yükseltgendikleri için açıkçası bunların kullanılması tercih edilmez. Yakın geçmişe kadar, polianilinin CH_3CN gibi aprotik olan bir çözücüden çöktürülebileceği ve elektroaktif polianilinin yalnız sulu asidik çözeltilerden elde edilebileceğine inanılırdı. Bununla beraber, elektroaktif polianilinin, lityum perklorat ($LiClO_4$) elektroliti ve bir organik asit olan trifloroasetik asiti (CF_3COOH) içeren ve aprotik çözgen olan propilen karbonat çözeltisinden de sentezlenebileceği gösterildi**(Osaka ve Naoi, 1988).**

Anilinin EKP'unun, bir radikal katyon ara ürünü olan bimoleküler tepkime ile gerçekleşmektedir. **Syed ve Dinesan (1991)** 'ın bildirdiğine göre **Mohilner ve ark. (1962),** tepkimede, n=2 için *n, 1,2 ile 1,3'e eşit olduğu durumda tepkime entalpisinin, DH= 121 Kj/mol olduğunu açıklamıştır. Burada *, transfer katsayı ve n, elektrokimyasal polimerizasyon sırasında tüketilen elektronların sayısıdır. n için literatürde rapor edilen değerler; 2,60 ile 2,70(**Genies ve ark. 1985)**; 2,16**(Diaz ve Logan, 1980)** ve 2,25 ile 2,29 **(Kitani ve ark. 1984**) 'dur. Özetle; polianilinin sentezinde elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre daha belirgin avantajları vardır. Bunların en önemlisi, yöntemlere göre daha belirgin avantajları vardır. Bunların en önemlisi; yöntemin güvenirliğidir. Ayrıca, sonuçlar göstermiştir ki; stokiyometrik elektropolimerizasyon tepkimesi, elektroaktif özelliklere sahip ve iyi bir elektrolit davranışı gösteren organik polimer filmlerinin hazırlanmasında genel bir yöntemdir. Bu özelliği sadece polianilin polimeri sağlar.

1.3.5. Polianilinin Oluşum Mekanizması

Polianilinin sentezinde kullanılan birçok yöntem, değişik özellikte ve yapıda ürünler vermektedir. Genellikle polimerizasyon işleminde monomerin radikal bir katyonu, bir diğer radikal katyon ile iki proton ayrılması sonucu bir dimer oluşturmaktadır. Monomerin yükseltgenmesi için gerekli olan voltajda, ortamda bulunan dimer ya da oligomerler de yükseltgenir ve bunlar, anilin zinciri oluşturmak üzere daha sonra monomerin radikal katyonuyla tepkimeye girerler. **Genies ve ark. (1985)** ve **Syed ve Dinesan (1991)** 'ın bildirdiğine göre **Mohilner ve ark. (1962); Bretienbach ve Heckner (1971); Hand ve Nelson (1974)**, anilinin elektropolimerizasyonu için mekanizmalar önermişlerdir. Önerilen mekanızmalardaki ortak nokta, anilinin yükseltgenmesinin ilk adım olduğu, yani radikal katyon oluşumudur. Bu radikal Şekil'de görüldüğü gibi, üç farklı rezonans formu verir.



Şekil.5.1. Asidik ve bazik ortamda anilinin anodik yükseltgenmesi

Syed ve Dinesan (1991)'ın bildirdiğine göre **Bretienbach ve Heckner (1971)**, tarafında asidik ve bazik ortamda anilinin anodik yükseltgenmesi için iki mekanızma rapor edilmiştir. **Syed ve Dinesan (1991)**'ın bildirdiğine göre **Mohilner ve ark. (1962)**, asidik ortamda önerilen mekanızmanın, başlangıçtaki yük transfer adımı için kinetik parametrelerin ölçülmesine ve anot üzerinde oluşan çökeleğin infrared çalışmalarındaki özelliklerin direkt olarak karşılaştırılmasına dayandığını açıklamışlardır. Elde ettikleri deneysel bulgular ışığında, anilinin elektrokimyasal yükseltgenmesinde p-aminodifenilaminin bir ara ürün olarak oluşmasını önermişlerdir. Onlar, p-aminodifenilaminin elektrokimyasal yükseltgenmesinin anilinden daha kolay olduğunu göstermişlerdir. Asetonitril-piridin gibi bazik bir

ortamda anilinin polimerizasyon mekanizması, daha önce asidik ortamda önerilen mekanizmaya oldukça benzemektedir.

1.3.6. Polianilinin Kullanım Alanları

1.3.6.(1). Şarj Olabilen Pillerde

Son birkaç yıl içinde, polianilin-metal pilleri konusunda yoğun bir çalışma yapılmıştır. Bunun nedeni, diğer iletken polimerlerle karşılaştırıldığında polianilinin kimyasal ve elektrokimyasal yolla kolay hazırlanması, neme ve havanın yükseltgenmesine karşı kararlı olmasıdır. Polianilin pillerinin diğer bir özelliği, sulu **(Mengoli ve ark. 1987; Macdiarmid ve ark. 1985c)** ve kuru pillere **(Gemes ve ark.1985; Genies ve ark. 1987; Taguchi ve Tanaka, 1987)** göre daha uzun ömürlü olmasıdır.

1.3.6.(2). Elektrokromik Cihazlarda

Polianilin filmlerinin optik karakteristikleri, iletkenliğin değişimi ile beraber değişir**(Kobayashi ve ark. 1984; Akhtar ve ark. 1988; Habib, 1988; Gottesfeld ve Redondo, 1987)**. Polianilin filmleri, indirgen halde optik geçirgenliği fazla olup ilekenliği düşüktür. Oysa yükseltgen halde renkli ve oldukça iletkendir. Aslında renkleme ve iletkenlik, filmlerin dopingi ile birlikte olşmaktadır.

Kobayashi ve ark. (1984), ilk kez polianilin filmlerinin elektrokromik reaksiyon mekanızmalarını ve bunların sıvı elektrolitlerle birlikte pratik olarak elektrokromik display cihazlara uygulanmasını rapor etmişlerdir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

B. Yazıcı ve ark. (1994), Demir ve alüminyumun değişik derişimlerde (0,30, 150, 300ppm) LAB ve LAS içeren %3,5 NaCl çözeltisi içinde korozyon davranışı incelenmiştir. Bu amaçla korozyon hızı ölçülmüş, kimyasal oksijen ihtiyacı, yüzey aktif madde miktarı, çözünmüş oksijen ve çözelti pH'ının zamanla değişimleri belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda LAB ve LAS gibi organik moleküllerin %3,5 NaCl çözeltisi içinde ilavesi ile demir ve alüminyumun korozyon hızının azalttığı, korozyon potansiyellerini daha soy değerlere kaydırdığı ve polarizasyon dirençlerini arttırdığı gözlenmiştir.

%3,5 NaCl çözeltisi içinde LAB ve LAS derişimleri artıkça demir ve alüminyumun korozyon hızları azalmaktadır. Ancak demirde LAS, alüminyumunda ise LAB daha etkili olmaktadır.

B. Yazıcı , M. Erbil , İ. Dehri ,G. Tatlı , H. Galip (1995), Klorür ve klorürsüz ortamda demirin korozyonu üzerine asetat iyonunun etkisi araştırılmıştır. Korozyon hızları, korozyon potansiyelleri ve polarizasyon direnci belirlendi. Tüm çalışmalar 200^0C sıcaklıkta yapıldı ve çözeltiler %3,5 NaCl içermektedir. Demir çözünmesinin asetat konsantrasyonundaki ve pH daki değişime bağlı olarak değişim gösterdiği bulundu. Zayıf alkali ortamda asetat iyonlarının demirin yüzeyine adsorbe olarak koruyucu bir film tabakası oluşturduğu, bu sayede de korozyon hızını azalttığı; artan miktarlarda asetat iyonlarının eklenmesi ile yüzey pasifliğinin arttığı buna paralel olarak korozyon hızının daha da yavaşladığı belirlenmiştir.

G. Kılınççeker ve ark.(1998), Demir, bakır, çinko ve pirincin sülfatlı ortamlardaki korozyon davranışlarına fosfat iyonlarının etkileri farklı sıcaklık ve pH'larda araştırılmıştır. Çalışmada akım-potansiyel eğrilerinden faydalanılmıştır. Üç elektrot tekniği ile betonarme demirinin denge potansiyelleri belirlenip, denge potansiyel-pH değişimleri tartışılarak betonarme demirinin elektrokimyasal davranışları açıklanmıştır.

Bu çalışma sonunda elde edilen sonuçlar kısaca şöyle verilebilir:

Betonarme demiri %3,5Cl^- iyonlarını içeren karma suyu ile hazırlanmış ortamlarda korozyona uğramaktadır.

Betonarme demiri sade 0,1M PO_4^{-3} iyonlarını içeren karma suyu ile hazırlanmış ortamlarda korozyona uğramamaktadır. Betonarme demiri bu ortamlarda pasifleşmektedir.

Betonarme demiri %3,5Cl^- + 0,1M PO_4^{-3} iyonlarını içeren karma suyu ile hazırlanmış ortamlarda kısmen korozyona uğramaktadır. Klorür iyonları betonarme demirinin pasifleşmesini güçleştirmektedir.

Betonarme yapılar hazırlanırken; karma suyundan Cl^- iyonlarının uzaklaştırılması (300ppm'e kadar), karma suyunun pH'ının denetlenmesi ve betonarme demirinin zamanla potansiyelinin ölçülerek uyun görülmesi halinde, betonarme donatıya katodik koruma uygulanabileceğini önerilmektedir.

G. Kılınççeker, A. Yalçın, O. G. Köseoğlu (2000), Betonarme demirinin elektrokimyasal davranışlarına sodyum klorür ve sodyum fosfatın etkisi elektrokimyasal yöntemlerle betonarme demirinin potansiyeli takip edilmiştir. Betonarme demirinin sadece fosfat iyonunun bulunduğu ortamlarda pasifleştiği, ortamda klor iyonlarının bulunması durumunda ise pasifleşmenin daha zorlaştığı ve uygun koşulların sağlanması durumunda betonarme demirinin zamanla potansiyelini ölçerek betonarme donatıya katodik koruma uygulanabileceği belirtilmiştir.

J. E. Albuquerque ve ark.,(2000), PANI ve türevlerinin , iletkenlik ve diğer özelliklerinin yükseltgenme basamaklarına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Polianilin yükseltgenme basamaklarını tanımlamak için pernigranilin (PB) polianilin formunun emeraldin (EB) formuna ve EB formundan leucoemeraldin (LEB) formları arasındaki dönüşümlerini UV/Vis ile tayin etmişlerdir.

Abdolreza Mirmohsenive ark.,(2000), Polianilin demir yüzeyine 1-metil-2-prolidon çözeltisinde kimyasal olarak elde edilmiştir. Polianilin kaplanmış demir örnekleri değişik ortamlarda korozyon potansiyeli ve korozyon akımını içeren bir dizi elektrokimyasal ölçümler almışlardır. Polianilinin korozyon dayanımı polivinil klorür (PVC) ile karşılaştırılmış ve polianilinin emeraldin baz formunun en iyi koruma özelliğine sahip olduğunu bulmuşlardır.

Ramakrish Rajagopalan ve ark.,(2001), Okzalik asit ve anilin ve pirol içeren sulu çözeltiden potansiyostatik yöntemle düşük karbonlu çelik üzerinde polianilin ve polipirol karma polimerini oluşturmuşlardır. SEM (scanning electron

microscopy), RAIR (Reflection Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction) ve FTIR kullanılarak yapılan yüzey incelemeleri, elektrot yüzeyinde karma polimer oluşumundan önce FeC_2O_4 tabakasının meydana geldiğini, film oluşum potansiyellerine gelindiğinde bu tabakanın bozunmaya başladığı ve aynı anda polimerleşme reaksiyonunun başladığını göstermişlerdir. Akım-zaman değişimlerinin kantitatif olarak incelenmesinden elektrot yüzeyinde film gelişiminin üç boyutlu olarak gerçekleştiğini saptanmıştır.

Y. Harima ve ark., (2001), Polianilin filmlerin pozitif yük taşıyıcıların hareketliliğini, polimerin oksitlenme derecesine göre elektrokimyasal olarak tanımlamışlardır. Ölçümleri perklorat anyonu içeren asetonitril ve asit ortamında yapmışlardır. Oksidasyon derecesinin artması ile önce hareketliliğinin düştüğünü ve daha sonra arttığını gözlemlemişlerdir.

K.R. Prasad ve ark. , (2001), Polianilin farklı konsantrasyonlarda sülfürik asit, okzalik asit ve sodyum okzalat çözeltilerinde paslanmaz çelik , nikel, titan, alüminyum ve kurşun elektrot yüzeylerine sentezlemişlerdir. Platin elektrot yüzeyi karşılaştırma yapmak amacıyla kaplanmıştır. Polianilin kaplanması esnasında metaller için elde edilen siklik eğrilerin platin için elde edilenden çok farklı olduğunu bulmuşlardır. Bütün metallerin düşük tarama hızında elde edilen siklik voltametri eğrilerinin yaklaşık 0,2 V dolaylarında leucoemeraldin (LE) formundan emeraldin (EM) formuna dönüşüm pikini gözlemlemişlerdir. Ancak yüksek tarama hızında bu piki gözleyememişlerdir.

Y. Şahin ve ark., (2001), *Platin ve bakır* elektrotta bakır katalizörüyle asetilenin elektrokimyasal polimerizasyonu. Nitrojen atmosferi altında tetrabutilamino perklorat (TBAP) asetonitril içinde bakır (I) perklorat katalizörde -0,60V `da asetilenenin elektrokimyasal polemirazasyonudur. Platin ve bakır çalışma elektrotları çözünmez, siyah film bırakılır. Oluşan filmin kuru elektriksel iletkenliği yaklaşık 550 S cm^{-1}AAS, IR, Siklik voltrametresiyle ürünlerin kimyasal yapısı incelendi. Poliasetilenin cis-rich formu IR datada ürün oluşturur.

M. Desai ve ark.,(2001), %2'lik glikoz içeren NaOH (0,2-1N) çözeltilerinde ***pirincin*** (%60Cu/%40Zn) %90 inhibisyona uğradığını, metalin beş gün süreyle böyle ortamlarda hiçbir değişikliğe uğramadığını bulmuşlardır.

Glikoz'un, çözelti içerisindeki çözünmüş oksijeni uzaklaştırarak, Cu^{+2}'nin Cu^{+}'e ve daha sonra da Cu'a indirgenmesini kolaylaştırdığını saptamışlardır. Ayrıca, glucose derişiminin artmasına bağlı olarak inhibisyon etkisinin arttığını, diğer taraftan NaOH derişimi arttıkça da metalin dezinfikasyona uğradığını belirlemişlerdir. Benzer bir çalışmada ise Desai ve Shah, 30'a yakın farklı potansiyel inhibitörünün pirincin, inhibitör içeren NaOH çözeltilerindeki korozyon davranışlarını araştırmışlardır. Araştırmalar sonunda; glukoz, resorsinol, pirogalol, floroglikunol, galosiyanin ve hidrazin sülfat'ın %90, fenol, katekol, kinon, alfa-naftol, qinalizarin, m-amino fenol ve tiyoüre'nin %80 inhibisyona neden olduğunu belirlemişlerdir. Sodium rodizonat ve tannin'nin 0,5-1N NaOH içeren alkali çözeltilerde, salisilaldehit'in yalnız 2N NaOH çözeltileri içerisinde etkili olduğunu saptamışlardır. Öte yandan akriflavin, asetilaseton ve kupron'nun yeterince alkali ortamlarda etkili olmadığını bulmuşlardır.

W.C. Chen ve ark.,(2002), Siklik voltametri tekniği kullanılarak HCl ortamında platin yüzeyine iki farklı potansiyel aralığında kaplanan PANI filmlerin indiktüf davranışlara araştırmışlardır. Sentezlenen polianilin filmlerin indiktüf davranışlara sahip olduklarını elektrokimyasal impedans spektroskopisi(EIS) ile belirlemişler ve bu indiktüf davranışın elektropolimerizasyon esnasında üst sınır potansiyellerde oluşan PANI'nın bozunma ürünleri olan benzokinon/hidrokinon oluşumundan kaynaklandığını X-Ray fotoelektron spektroskopisi ile göstermişlerdir.

D.D.Borole ve ark.,(2002), Organik ve anorganik çözeltilerde siklik voltametri tekniği ile sentezlenen polianilin, poli-orto-toluidin ve polianilin ve poli-orto-toluidin kopolimerlerinin elektrokimyasal, optik ve iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen filmler siklik voltametri ve UV-visible spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve iletkenlik ölçümü için ise four probe tekniğini kullanmışlardır. Ölçüm sonuçlarından akım yoğunluğunun anyonun türüne ve büyüklüğüne bağlı olduğunu bulmuşlardır. Organik asitlerden sadece okzalik asit ortaminda siklik voltametri tekniği ile elde edilen polimer filmde iletken form olan emeraldin tuzunu (ET) gözlemlemişlerdir. Bu yüzden bu ince filmin iletkenliğinin elektrolit çözeltisindeki anyonun büyüklüğü ve doğası ile alakalı olduğunu belirtmişlerdir.

P.A. Kilmartin ve ark.,(2002), Polianilin ve poli(o-metoksianalin) kaplamalar, 0,1M monomer ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde siklik voltametri tekniği kullanılarak 304 ve 316 paslanmaz çelik elektrot yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu kaplamaların korozyon dayanımları ise HCl ve H_2SO_4 çözeltilerinde AC impedans tekniği kullanarak incelemişler ve her iki kaplamanın da polimer filmin kalınlıklarına bağlı olacak şekilde 3-4 güne kadar koruma sağlayabildiklerini belirtmişlerdir. Her iki kaplama da HCl içerisinde çukur korozyonunu önemli ölçüde azalttığını tespit etmişlerdir.

M. Kabasakaoğlu ve ark., (2002), Voltemetrik tekniğiyle 0,1M NaCI `de *pirincin* korozyon davranışı incelendi. Aynı koşullar altında alaşımın saf bileşenlerin davranışlarını karşılaştırmak için incelendi. Çinko iyonu ve ZnO olarak yaklaşık -1,0 V (SCE) başlangıç çözünmenin yer aldığı voltametrik eğriyle çözelti analizinin değerlendirilmesi gözlenir. İyon olarak bakırın çözünmesi onlar arasındaki değiştirme reaksiyonlarıyla önlenebilir. Oluşum potansiyeli CuCI altında engelleme devam eder. Hatta pirincin pasiflik bölgesinde, çinkonun çözünmesi anadik polarizasyonuyla devam eder.

W.C. Chen ve ark.,(2002), Siklik voltametri tekniği kullanılarak HCl ortamında platin yüzeyine iki farklı potansiyel aralığında kaplanan PANI filmlerin indiktüf davranışlara araştırmışlardır. Sentezlenen polianilin filmlerin indiktüf davranışlara sahip olduklarını elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile belirlemişler ve bu indiktüf davranışın elektropolimerizasyon esnasında üst sınır potansiyellerde oluşan PANI'nın bozunma ürünleri olan benzokinon/hidrokinon oluşumundan kaynaklandığını X-Ray fotoelektron spektroskopisi ile göstermişlerdir.

D.D.Borole ve ark.,(2002), Organik ve anorganik çözeltilerde siklik voltametri tekniği ile sentezlenen polianilin, poli-orto-toluidin ve polianilin ve poli-orto-toluidin kopolimerlerinin elektrokimyasal , optik ve iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen filmler siklik voltametri ve UV-visible spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve iletkenlik ölçümü için ise four probe tekniğini kullanmışlardır. Ölçüm sonuçlarından akım yoğunluğunun anyonun türüne ve büyüklüğüne bağlı olduğunu bulmuşlardır. Organik asitlerden sadece okzalik asit ortaminda siklik voltametri tekniği ile elde edilen polimer filmde iletken form olan

emeraldin tuzunu (ET) gözlemlemişlerdir. Bu yüzden bu ince filmin iletkenliğinin elektrolit çözeltisindeki anyonun büyüklüğü ve doğası ile alakalı olduğunu belirtmişlerdir.

P.A. Kilmartin ve ark.,(2002), Polianilin ve poli(o-metoksianalin) kaplamalar, 0,1M monomer ve 0,5M H_2SO_4 çözeltisinde siklik voltametri tekniği kullanılarak 304 ve 316 paslanmaz çelik elektrot yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu kaplamaların korozyon dayanımları ise HCl ve H_2SO_4 çözeltilerinde AC impedans tekniği kullanarak incelemişler ve her iki kaplamanın da polimer filmin kalınlıklarına bağlı olacak şekilde 3-4 güne kadar koruma sağlayabildiklerini belirtmişlerdir. Her iki kaplama da HCl içerisinde çukur korozyonunu önemli ölçüde azalttığını tespit etmişlerdir.

G. Kılınççeker, (2003), Hava ile doygun pH değeri 8,5 olan sulu çözeltilerde *bakırın* (% 99,99 Cu) korozyon davranışlarına klorürlü, sülfat, asetat ve fosfat iyonlarının etkileri sabit sıcaklıkta (298^0K) kararlı hal polarizasyon ölçme tekniği ile belirlenmiştir. Anodik ve katodik olaylarda, iyon türünün rolü ve oksit filmi oluşumunun etkisi tartışılmıştır. Asetat ve fosfat iyonlarının bakırın korozyon hızında bir düşüşe neden olduğu sonucuna varılmıştır**.**

M. Kraljiç ve ark.,(2003), PANI kaplamaları yumuşak ve paslanmaz çelik yüzeylerine sülfürik ve fosforik asit çözeltilerinde sentezlemiş ve aynı çözeltileri korozyon çözeltisi gibi kullanarak polimer filmin korozyon dayanımı, zamana karşı açık devre potansiyeli ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Fosforik asit çözeltisinde kaplanan elektrodun korozyon dayanımının sülfürik asit çözeltisinde kaplanan elektroda göre daha iyi olduğunu bulmuştur. Ayrıca fosforik asitte kaplanan polimer filmin 0,1M HCl çözeltisinde korozyon dayanım süresinin kısa olduğunu belirtmiştir.

N. M. Martyak (2003), Anilin ve okzalik asit çözeltisinde alınan potansiyel tarama ölçümlerinden PANI film kaplanmadan önce elektrot yüzeyinin FeC_2O_4 tabakası şeklinde pasifleştiğini X-Ray fotoelektron spektroskopisi ile tespit etmiştir. Elektrot anilin ve okzalik asit çözeltisinde 0,00V ‘tan -0,50V gibi bir potansiyelde taranması durumunda çok düşük bir anodik akım yoğunluğu geçeceğinden dolayı okzalat tabakasının oluşması uzun süre gerekeceğini, -0,6 V’tan daha negatif

değerlere gidildiğinde ise çelik yüzeyinin tamamen pasifleşmeyeceğini belirtmiştir. X-Ray fotoelektron spektroskopisi ölçümlerinden elektrot yüzeyindeki pasif tabakanın Fe^{-2} ve Fe^{+4} okzalat tabakalarının karışımından oluştuğunu bulmuştur.

Blackwood ve ark., (2003), Polianilin üzerine polipirol ve polipirol üzerinde polianilin sentezleyerek çeşitli kaplamalar hazırlayarak bu kaplamaların yumuşak çeliğin korozyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu amaçla potansiyodinamik ölçümler ve AC impedans teknikleri kullanılarak yapay deniz suyunda yapılan testlerde elektrokimyasal yolla sentezlenen polipirol üzerinde yine elektrokimyasal olarak polianilin sentezleyerek oluşturulan kaplamanın geçirgenliğinin oldukça düşük olduğunu ve korozyona karşı oldukça etkin bir koruma sağladığını belirlemişlerdir.

S. Ivanov ve ark.,(2003), PANI kaplamalar amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$) varlığında anilin oksidasyonu ile kimyasal ve 0,1M anilin + 0,05M H_2SO_4 çözeltisinde potansiyostatik teknik ile elektrokimyasal olarak platin yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu iki yolla elde edilen polimer filmin potansiyodinamik (siklik tarama tekniği) davranışları, elektrokimyasal kararlılıkları ve yüzey morfolojilerini kararlaştırmışlar ve ayrıca bakırın elektrokristalizasyonunu da incelenmişlerdir. Kimyasal ve elektrokimyasal olarak kaplanmış PANI filmlerin farklı yüzey morfolojisine sahip olduklarını bulmuşlardır. Ancak polimer filmlerin aynı redoks davranışı ve kararlılığı sergilediklerini tespit etmişlerdir.

Martins ve ark., (2004), Çeşitli karboksilat tuzu çözeltilerinden, potansiyodinamik, galvanostatik ve potansiyostatik teknikleri kullanarak , polipirol filmini yüzeyi çinko kaplı ***yumuşak çelik*** yüzeyinde sentezlemişlerdir. Sitrat , okzalat, tartarat ve suksinat tuzlarından yalnızca tartarat iyonları içeren ortamda kararlı bir polipirol filmi elde edilebilmiştir.

T.Tüken ve ark., (2004), Okzalik asit çözeltisinde sentezlenen PANi ve PPy filmleri üzerinde, PANi filminin sentezini $LiClO_4$ içeren asetonitril çözeltisinde gerçekleştirmişlerdir. Bu yolla elde edilen PANi/PANi ve PPy/PANi kaplamaların yumuşak çeliğin korozyonuna karşı etkinliklerini incelemişlerdir. Bu amaçla AC Impedans tekniği ve anodik polarizasyon eğrilerinden yararlanmışlardır. PPy/PANi

kaplama sisteminin, %3,5 NaCl çözeltisinde ***yumuşak çeliğin*** korozyonuna karşı oldukça etkin bir koruma sağladığını göstermişlerdir.

T.Tüken ve ark., (2004), ***Yumuşak çelik*** yüzeyinde polipirol kaplamanın üzerinde ince bir polifenol kaplama sentezleyerek oluşturdukları ikili kaplama sisteminin korozyona karşı koruyuculuğunu incelemişlerdir. AC Impedans tekniği, anodik polarizasyon eğrileri ve korozyon potansiyeli (E_{kor})–zaman diyagramları kullanılarak 0,05M H_2SO_4 çözeltisinde çalışılmıştır. Polipirol kaplama üzerindeki ince polifenol filminin koruyuculuğu oldukça arttırdığı gösterilmiştir. Polipirol/polifenol kaplamanın tek polipirol kaplamaya göre çok daha iyi koruma sağladığı gösterilmiştir.

T.Tüken ve ark., (2004), ***Yumuşak çeliğin*** yüzeyinde ince bir polipirol filmini okzalik asit çözeltisinden, siklik voltametri tekniği ile sentezlemişlerdir. Bu filmin üzerinde, daha kalın bir poliindol filmini asetonitril çözeltisinden sentezleyerek polipirol/poliindol kaplamayı elde etmişlerdir. Bu kaplama sisteminin yumuşak çeliğin korozyonu üzerine etkilerini incelemek amacıyla AC Impedans tekniğinden, anodik polarizasyon eğrilerinden ve korozyon potansiyeli (Ekor)-zaman diyagramlarından yararlanmışlardır.%3,5 NaCl çözeltisi korozif ortam olarak seçilmiştir. Polipirol/poliindol kaplamanın yaklaşık 190 saat süreyle etkin bir bariyer özelliği sergiledikleri ve çeliğe önemli bir koruma sağladıkları gösterilmiştir.

T.Tüken ve ark., (2004), ***Bakır ve pirinç*** elektrotların yüzeyinde polipirol filmini, okzalik asit çözeltisinden, sentezlenmişlerdir. Yüzeyi polipirol ile modifiye edilen bakır ve pirinç elektrotların elektrokatalitik özellikleri incelenmişlerdir. Bu amaçla, 0,5M H_2SO_4 çözeltisinde, hidrokinon/kinon dönüşümü kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisi (Ea), hız sabitleri, sıcaklık katsayıları ve tepkime dereceleri belirlenmiştir. Polipirol kaplı bakır ve pirinç elektrotların oldukça iyi katalitik özellik gösterir.

T.Tüken ve ark., (2005), Yüzeyi 1um nikel kaplı ***yumuşak çelik*** yüzeyinde politiyofen sentezini asetonitril çözeltisinde, siklik voltametri tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Politiyofen kaplamanın, yumuşak çeliğin korozyonuna karşı koruyuculukları, %3,5 NaCl çözeltisinde incelenmişlerdir. Politiyofen kaplı nikel kaplamanın çeliğe son derece iyi bir koruma

sağladığı gösterilmiştir.

T.Tüken ve ark., (2005), Siklik voltametri tekniği kullanımıyla 0,2M sodyum okzalat çözeltesi içeren monomerden ***bakır elektrotlar*** polianilin filminin sentezi başarılıdır. Sentezlenen film bağlı (yapışık) ve homojen olduğu bulundu. Açık devre potansiyel zaman eğrisi (e*OCP-)* , anodik polarizasyon eğrisi, EIS kullanımıyla %3,5 NaCI solüsyonunda PAN`i kaplanmış örneklerin korozyon performansı incelendi. Saldırgan ortamda bakırın korozyonuna karşın önemli ürünler PAN`i kaplama temin edebilir olduğu gösterir. Korozif çevrenin davranışlarına karşı engel polimer film hareket eder. Yüzeyde çok koruyucu bakır oksitin formu için kurşun katalizlemekle polimer film olduğu bulmuşlardır..

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Deney ortamı:

3.1.1. Pirinc (%67Cu,%33Zn) Çubuk:

Analitik saflıktaki bu metalden çalışma elektrodları hazırlandı.

3.1.2. NaCl

Analitik saflıktaki bu maddeden deney ortamları hazırlandı.

3.1.3. NaOH

Analitik saflıktaki bu maddenin çözeltisi ile deney ortamlarının pH'ı ayarlandı.

3.1.4. HCl

Analitik saflıktaki bu maddenin çözeltisi ile deney ortamlarının pH'ı ayarlandı.

3.1.5. 1:1 HCl

Princ yüzeyindeki korozyon ürünlerinin çözeltiye alınması için kullanıldı.

3.1.6. CHI 604 Elektrokimyasal Analiz Cihazı

Anodik ve katodik akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanıldı.

3.1.7. Metal Parlatıcı

Çalışma elektrodlarının yüzeyleri parlatıldı

3.1.8. Zımpara Kâğıdı (1200; 1000; 800 ve 600 gritlik)

Çalışma elektrodlarının yüzeyleri parlatıldı.

3.1.9. Pt Elektrod

Yardımcı elektrod olarak kullanıldı.

3.1.10. Gümüş gümüş klorür elektrod

Referans elektrod olarak kullanıldı.

3.1.11. Manyetik Karıştırıcı ve Mağnet

Çözeltileri karıştımak için kullanıldı.

3.1.12. pH-Metre

Çözeltilerin pH'ını ayarlamada kullanıldı.

3.2. Metot

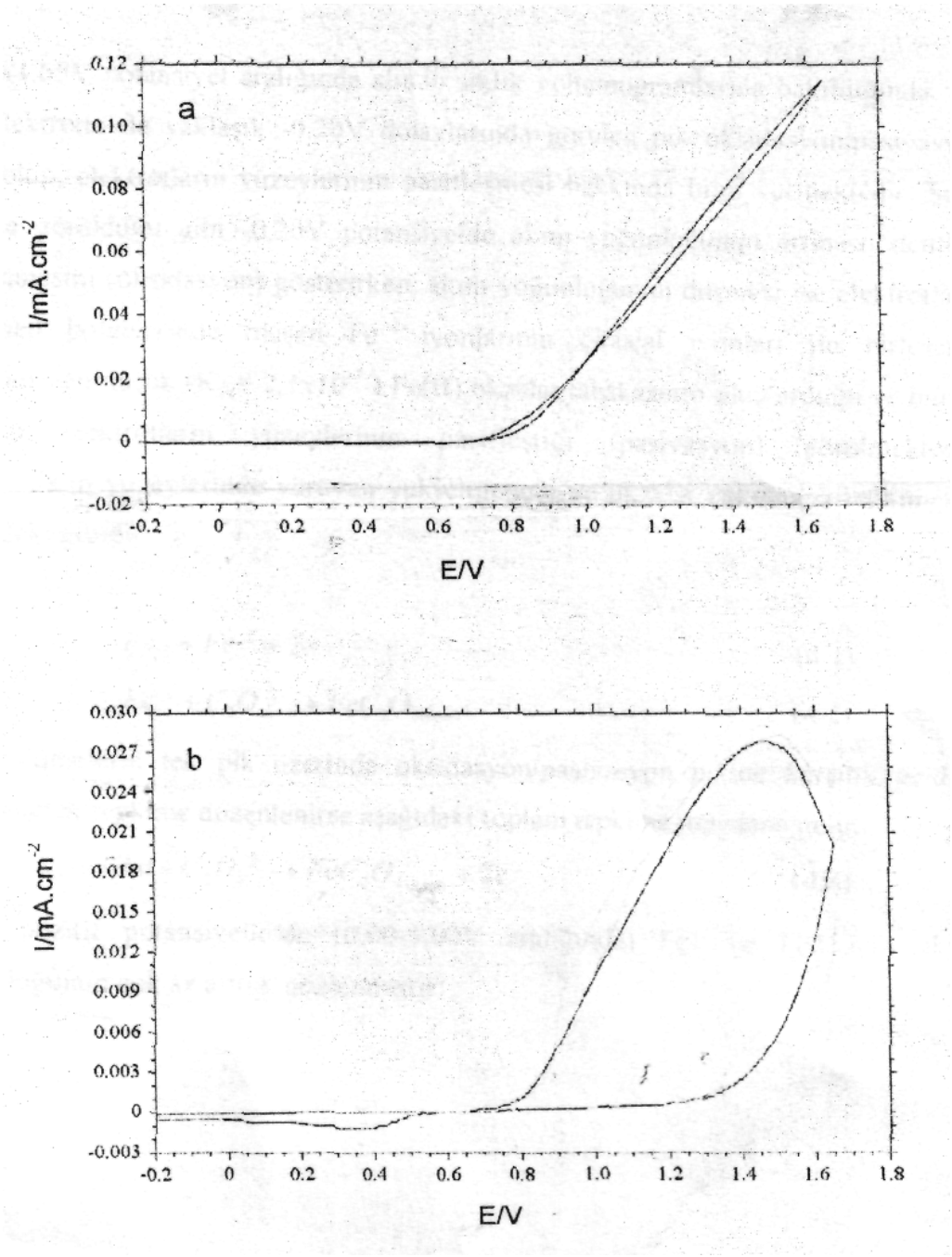
Çalışma elektrodu(prinç); oda sıcaklığında (25°C), 0,3M okzalik asit + 0.1M Anilin çözeltisine daldırılarak siklik voltametri ile organik polimerle kaplanıldı. Çalışma elektrodu polyestere gömülü prinç elektrod, karşı elektrod olarak alanı 1 cm^2 yüzeyli Pt elektrod ve karşılaştırma elektrodu olarak da gümüş-gümüş klorür elektrod kullanıldı. Akım-potansiyel eğrileri potansiyostatik olarak üç elektrod tekniği ile %3.5 NaCl lü ortamdaki elektrokimyasal davranışı belirlendi. Bu eğriler vasıtasıyla malzemenin korozyon dayanımı hakkında fikir elde edilmeye çalışıldı. Polarizasyon direnci elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle 100 kHz – 0,01 Hz aralığında 0,01 mV'luk genlikler uygulanarak belirlendi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Siklik Voltametri (SV) Bulguları

4.1.1. Platin Elektrotun Siklik Voltamogramları

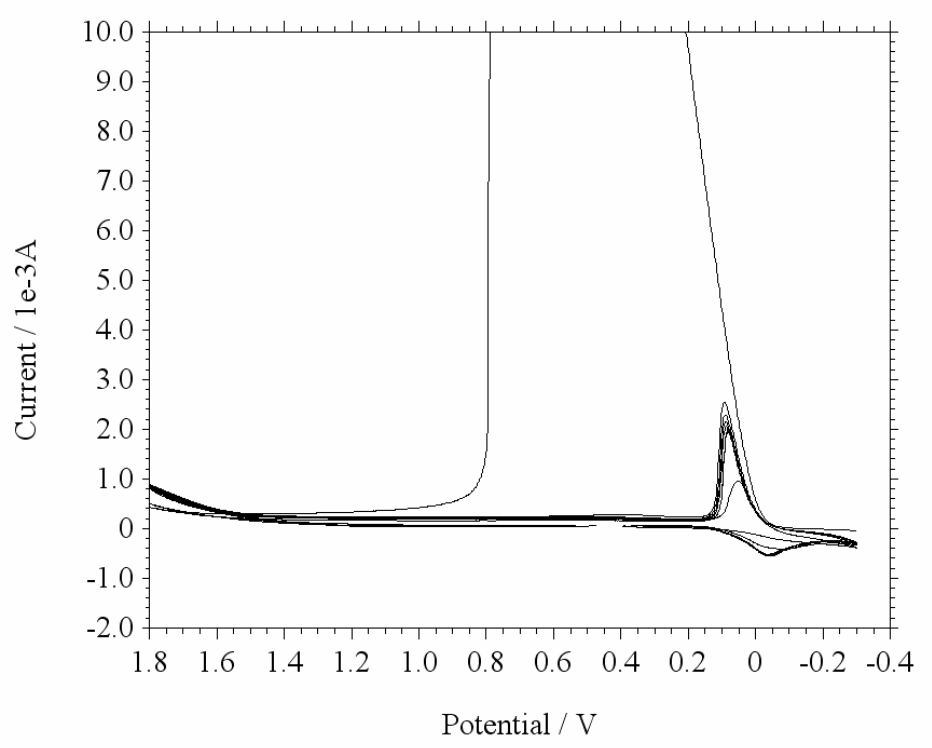
0,3M Okzalik asit çözeltisi içerisinde, platin elektrot yüzeyinde ve ortama 0,1M anilin ilave edildikten sonra elde edilen siklik voltamogram eğrileri Şekil 4.1'de verilmektedir. Şekil 4.1a'da görüldüğü gibi -0,20/1,65V potansiyel aralığında platin için alınan siklik voltamogram eğrisinde oldukça geniş bir potansiyel aralığında geçen akımın çok düşük hatta sıfıra yakın bir değerde olduğu belirlenmiştir. 0,80 V potansiyelden sonra akım yoğunluğunun artması ise oksijen çıkışının olduğunu göstermektedir. Şekil 4.1b'de görülen anilinli ortamda ise, yine geniş aralıkta sıfıra yakın olduğu, daha sonraki anodik tarama esnasında görülen 0,7V potansiyelden itibaren akım yoğunluğunun hızla artmaya başladığı, pikin çok daha yayvan olduğu ve sistemden geçen akım yoğunluğunun anilinsiz ortama göre yaklaşık 4 kat azaldığı saptanmıştır. Bu potansiyelde görülen pik oksijen çıkışının yanında anilin oksidasyonunu da göstermektedir. Anilinlinin bulunması durumunda çıplak metale göre akım yoğunluğunun bu kadar düşmesini elektrolit çözeltisindeki anilin monomerlerinin polimerleşip platin yüzeyini kapatması ile oksijen çıkışını engelleyici bir bariyer etkisinde bulunmasına bağlayabiliriz.



Şekil 4.1. Pt elektrot için 0,3M okzalik asit (a) ve 0,3M okzalik asit + 0,1M anilin(b) çözeltisinde elde edilen siklik voltammogramlar.

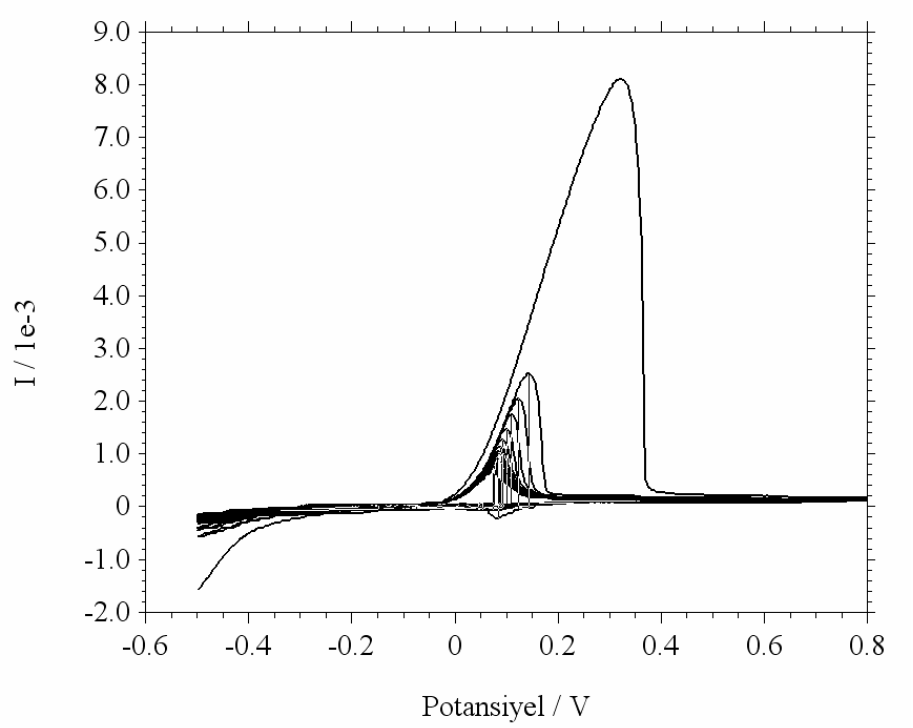
4.1.2. Pirinç Elektrotun Siklik Voltamogramları

0,3M okzalit asit + 0,1M anilin çözeltisi içinde pirinç elektrod siklik voltamogramları Şekil 4.2'de verilmiştir. -0,40/1,8V potansiyel aralığında anilinin elektropolimerizasyonu için siklik voltagramları alınmıştır. Anilinli ortamda anodik taramada +0,40V'dan 0,05V'a doğru kayma olmuştur. Bu voltamogramlardan, 0,8 V ile -0,4 V arasında potansiyel değişiminden akım yoğunluğu oldukça fazla etkilenmektedir. Bu durum göz önüne alındığında pirinç yüzeyini anilinle kaplayabilmek için 0,8/-0,4V aralığında 50 döngü olacak şekilde aynı elektrod yüzeyinden siklik voltamogram elde edilmiştir. Şekil 4.3'te bu voltamogram görülmektedir.



Şekil 4.2. Pirinç eletrod için 0,3M okzalik asit + 0,1M anilin çözeltisinde elde edilen Siklik Voltamogramlar.

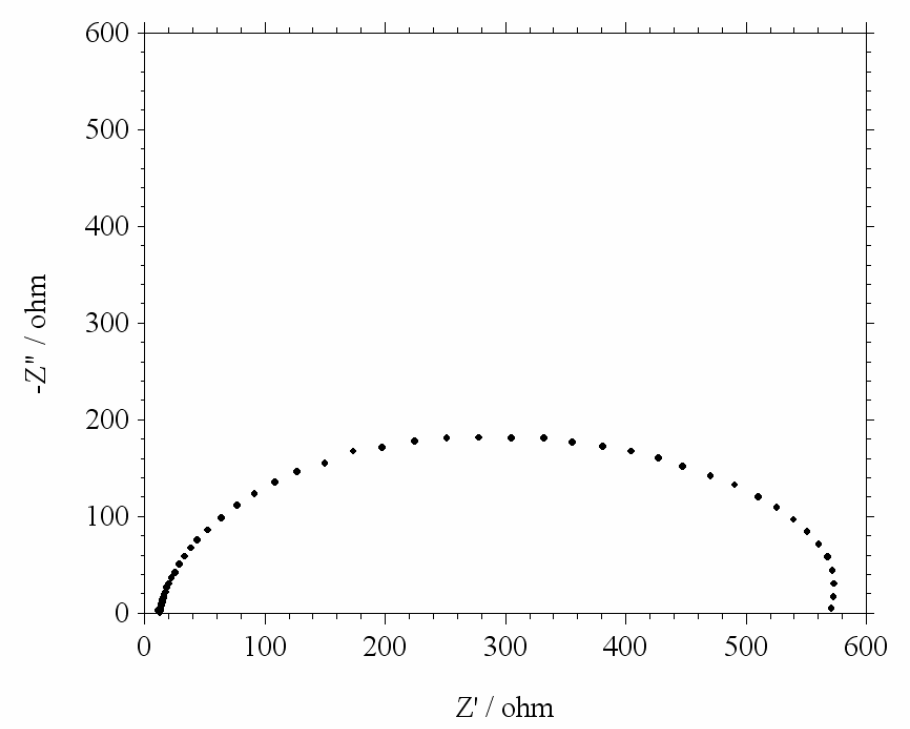
Elektrot yüzeyinde oluşan polianilin film -0,3 V ‘tan daha negatif potansiyellerde daha gözenekli bir yapıya sahip olduğundan çalışmalar daha pozitif potansiyellerde gerçekleşmiştir.



Şekil 4.3. Pirincin sonrası elli tarama sonrası siklik voltamogram

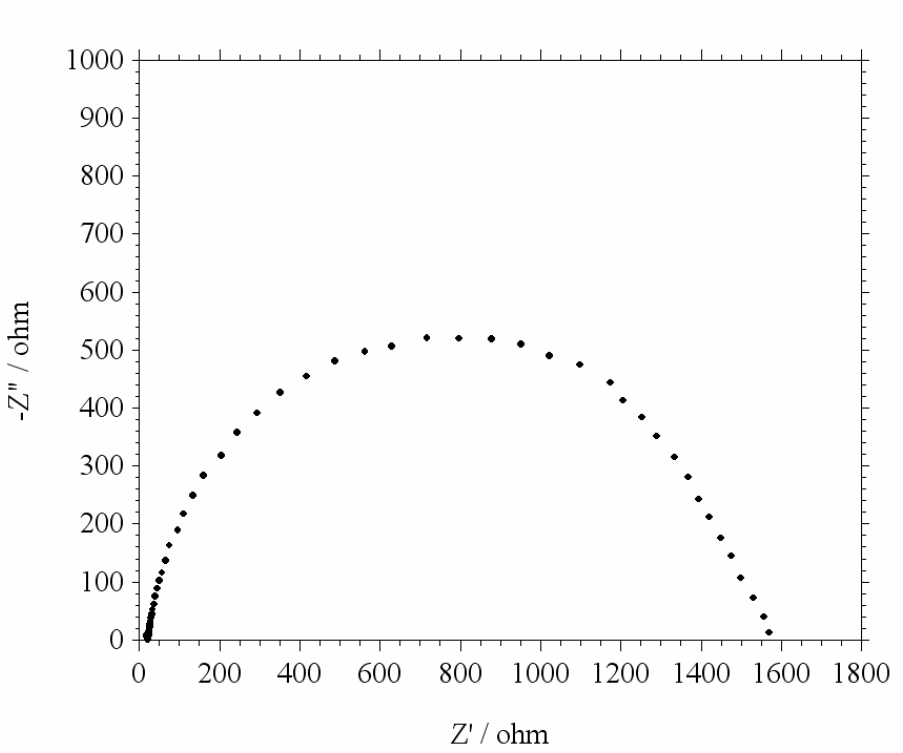
4.2. Pirincin İmpedans Diyagramı

Pirincin kaplanmamış haldeki polarizasyon direnci Şekil 4.4'de görüldüğü gibi 580 ohm'dur.



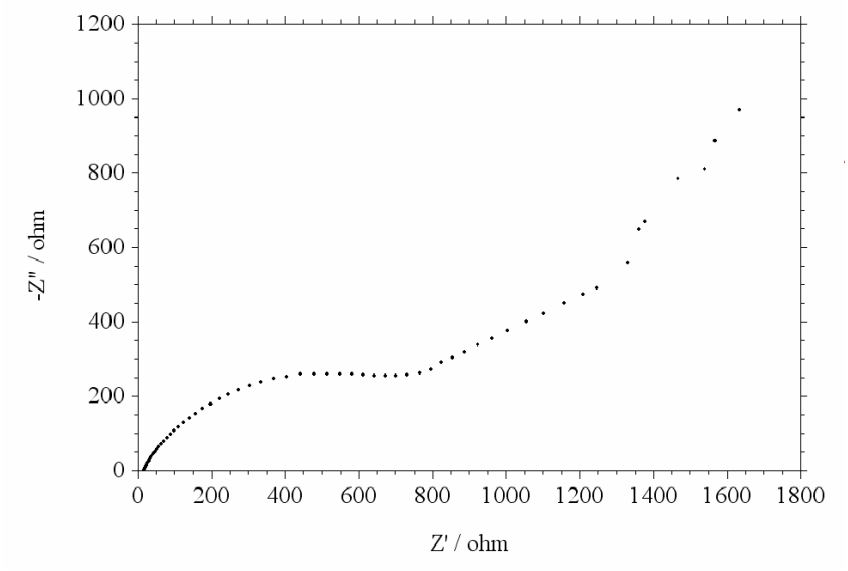
Şekil 4.5. Pirincin 0,3M okzalik asit içerisindeki Nyquist diyagramı

Pirincin 0,3M okzalik asit ve 0,1M anilin çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramı Şekil 4.6'da verilmiştir. Ortama anilin eklendiğinde pirincin kaplanmasıyla direnç değeri grafikte görüldüğü gibi iki katına çıkmıştır. Bu da gösteriyor ki pirincin anilinle kaplanması yüzeyin tamamen kapatıp direnci artırmaktadır.



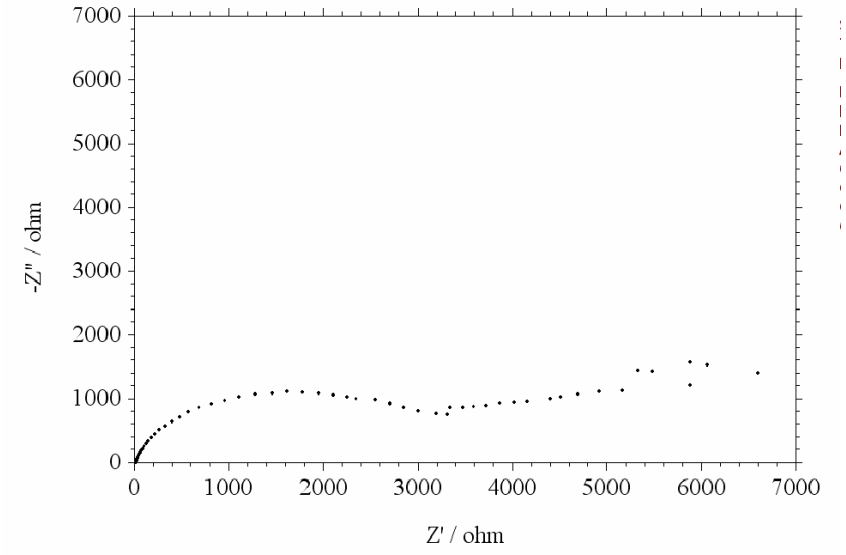
Şekil 4.6. Pirincin 0,3M okzalik asit +0,1M anilin çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramı

Pirincin 0,3M okzalik asit, 0,1M anilin ve %3,5 NaCI çözeltisindeki Nyquist diyagramı Şekil 4.7'da verilmektedir. Şekil 4.5.'de 0,3M okzalik asit çözeltisinde pirincin yüzeyindeki direnç çözeltiye 0,1M anilin eklendiğinde iki katına çıktığı gözlenmiştir. Bu koşullarda yüzeyde yaklaşık olarak 1600 ohm'luk polarizasyon direnci meydana gelmektedir. Buradan, kaplamasız çıplak pirinç yüzeyine oranla anilinle kaplı pirinç yüzeyinin elektrokimyasal olaylara karşı daha büyük direnç gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.7. Pirincin 0,3M okzalik asit + 0,1M anilin ve %3,5 NaCI Çözeltisinin Nyquist diyagramı

Kaplanmamış pirincin 0,3M okzalik asit ve %3,5 NaCI çözeltisindeki Nyquist diyagramı Şekil 4.7'de verilmiştir.



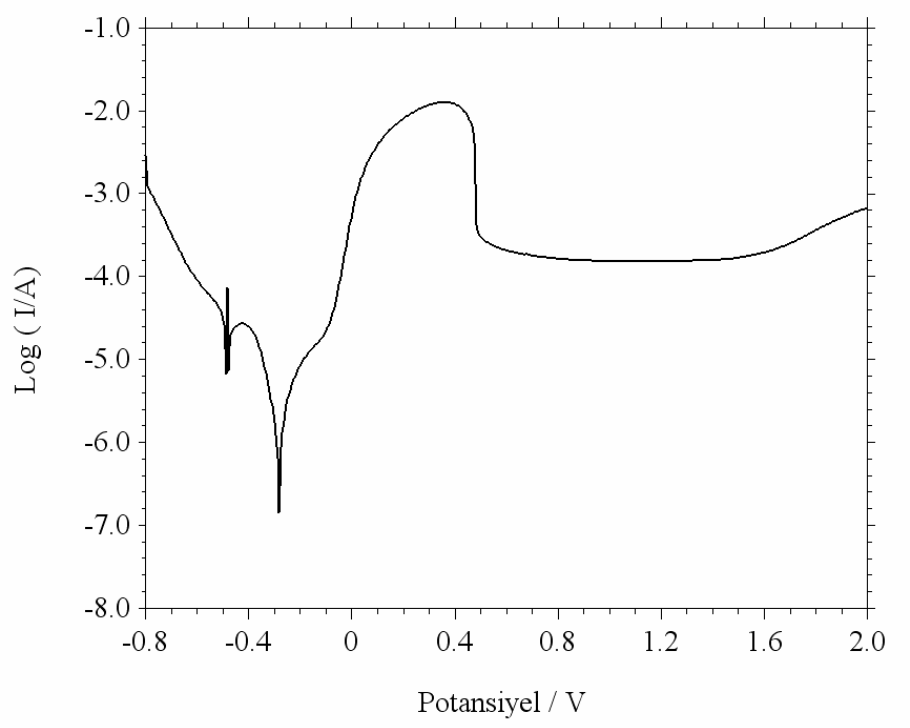
Şekil 4.8. Pirincin 0,3M okzalik asit ve %3,5 NaCI çözeltisindeki Nyquist diyagramı

Çizelge.4.1 Pirincin farklı ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen Polarizasyon dirençleri

Çözelti Çeşitleri	Rp(ohm)	Rp*(ohm)
Okzalik Asit	380	555,5
Okzalik Asit + Anilin	1428	1428,6
Okzalik Asit + Anilin + %3,5 NaCI	1900	1490,0
Okzalik Asit + %3,5 NaCI	2400	1506,0

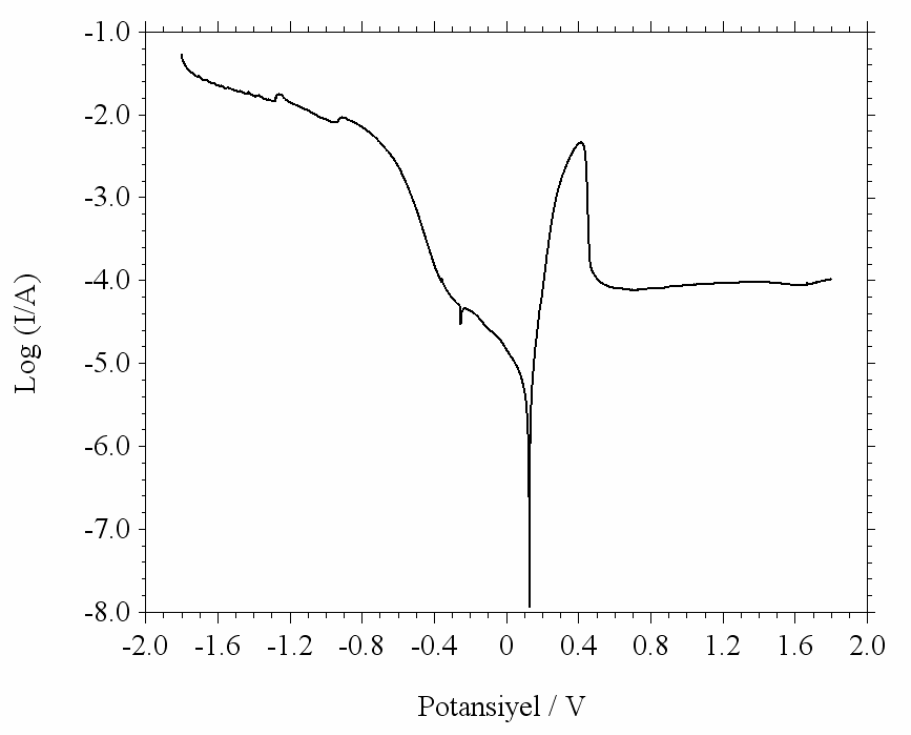
4.3. Akım – Potansiyel Eğrilerinin Değerlendirmesi

Bir metalin bulunduğu ortamda potansiyeli kritik bir büyüklüğün üzerine çıkarıldığı zaman (dıştan anodik potansiyel uygulayarak) korozyon hızı önemli miktarda azalıyorsa metal pasifleşir(Üneri.S.,1998).Pasif durumda metalin korozyon hızı çok küçüktür.Metale daha artı potansiyeller uygulandığında onun çözünme hızı artar.Oysa aktif pasif geçişi gösteren metallerde yükseltgeyici koşullarda korozyon hızı yavaşlar.



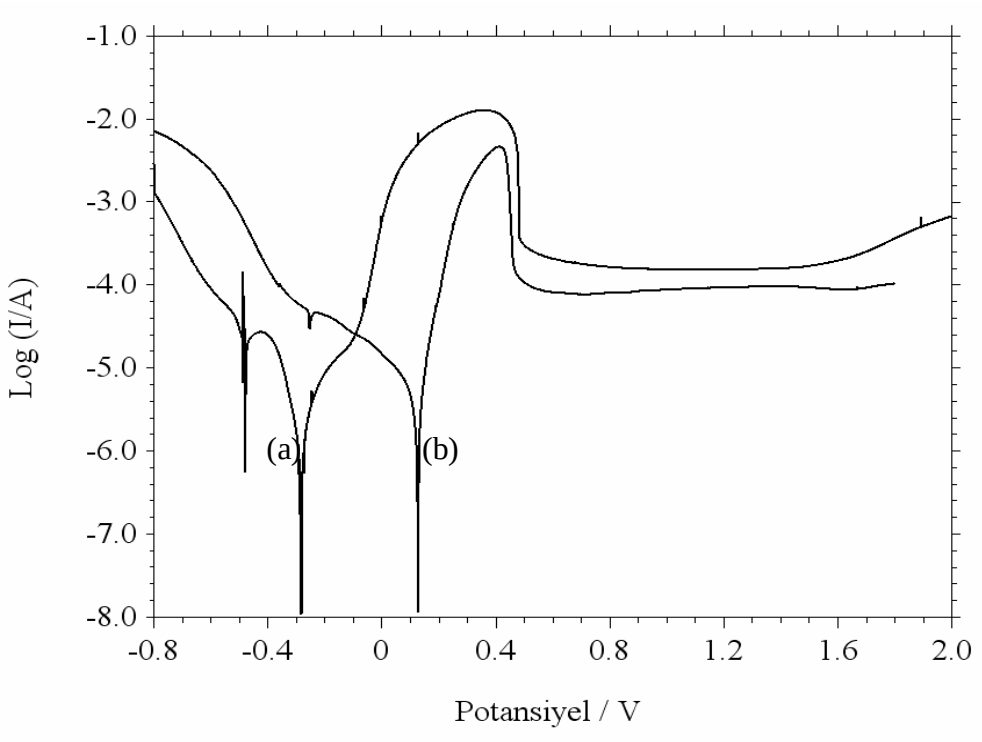
Şekil 4.8. Pirincin 0,3M okzalik asit çözeltisindeki tafel eğrisi

Pirincin 0,3M okzalik asit çözeltisindeki tafel eğrisi Şekil 4.8'de verilmiştir. 0,3M okzalik asit çözeltisindeki pirincin 0,4V ile 0,54V aralığında akım yoğunluklarındaki düşüş 6,3mA\cm^2 ile 0,16 mA \cm^2 olacak şekilde pasifleşme görülmektedir. 1,6V'dan sonra pasifleşme şekilde görüldüğü gibi bozuluyor.



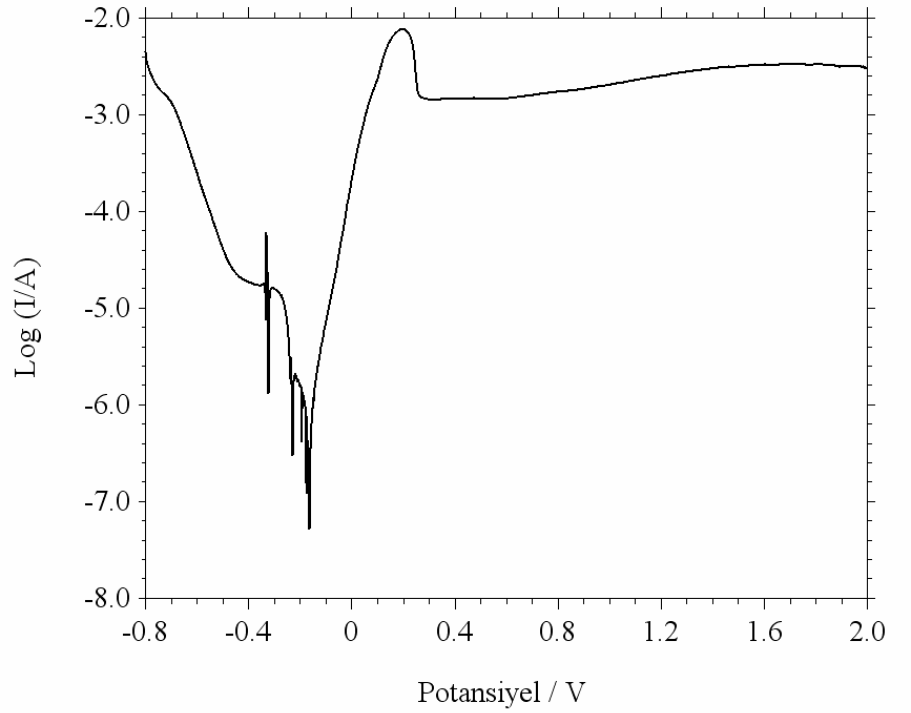
Şekil 4.9. Pirincin 0,3M okzalik asit ve 0,1M anilin çözeltisindeki tafel eğrisi

0,3M okzalik asit ve 0,1M anilin çözeltisindeki pirincin tafel eğrisi Şekil 4.9'da verilmiştir. Kaplanmış pirincin 0,4V ile 0,53V aralığında akım yoğunluklarının 3,16mA\cm^2 ile 0,1mA\cm^2 olacak şekilde pasifleşme görülmüştür.



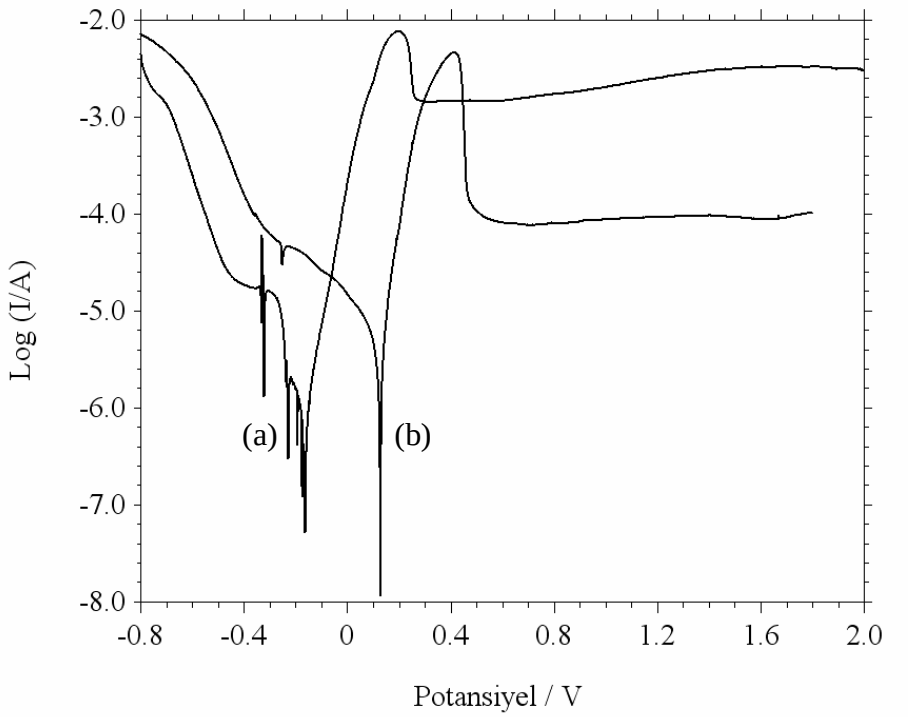
Şekil 4.10. Pirinçin 0,3M okzalik asit (a) ve 0,1M anilin ve 0,3M okzalik asit (b) çözeltisindeki tafel eğrisi

Yukarıda yapılmış olan açıklamalar ışığında Şekil4.10'da anilinle kaplı yüzeyinin pasiflik akım yoğunluğunun daha düşük olduğu görülüyor.



Şekil 4.11. Pirincin 0,3M okzalik asit, 0,1M anilin ve %3,5 NaCI çözeltisindeki Tafel eğrisi

0,3M okzalik asit, 0,1M anilin ve %3,5 NaCI çözeltisindeki pirincin tafel eğrisi Şekil 4.11'de verilmiştir. Kaplanmış pirincin 0,20V ile 0,3V aralığında akım yoğunluklarındaki düşüş 10mA\cm^2 ile 1,58mA\cm^2 şekilde pasifleşme görülmektedir.



Şekil 4.12. Pirincin; 0,3M okzalik asit + 0,1M anilin +%3,5 NaCI (a) ile 0,3M okzalik asit + 0,1M anilin çözeltilerinin tafel grafikleri.

Yukarıda yapılan açıklamalara göre Şekil 4.12'de klorürlü ortamda pasiflik akım yoğunluğunun daha düşük olduğu görünüyor.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

PAN'nın pirinç elektrodun yüzeyinde sentezi için, siklik voltametri tekniği ile oldukça kaliteli ve korozyon dayanımı yüksek kaplamalar yapılmıştır. Elektrotların yüzeyi oldukça çabuk kaplanmış anilinin homojen ve güçlü bir şekilde bağlandığı gözlenmiştir. Tafel eğrileri bu bilgileri doğrulamaktadır. Ayrıca polarizasyon eğrilerinde yüzeyde gerçekleşen direncin yüksek olduğu görülmüştür.

1. Galvanostatik yöntemle elde edilen kaplamalar korozyon dayanımı açısından en iyi sonuçlar vermiştir. Polimerizasyon basamağından önce, yüzeyin pasifleşmesi için geçen sürede yüzeyde tutunmaların daha iyi olduğu görülmüştür.

2. Pirincin farklı ortamlardaki AC impedans ölçümleriyle, polarizasyon direncinin arttırdığı görülmüştür.

3. Polarizasyon direncindeki artış, korozyon potansiyeli dolayında korozyon hızında belirgin bir azalma meydana getirmektedir.

4. Çıplak pirinç yüzeyine oranla anilinle kaplı pirinç yüzeyinin pasifleşme aodik akım yoğunluğunun daha düşük olduğu akım potansiyel eğrilerine bakıldığında anlaşılmaktadır.

Bu sonuçlar incelendiğinde sodyum klorürlü ortamlarda polianilinin pirinç malzeme dayanıklılığını arttırmaktadır. Pirincin kullanıldığı ortamlarda polianilin anodik inhibitör olarak kullanılmasında bir sakınca olmadığını önermekteyiz.

KAYNAKLAR

DESAİ M., PUNJANİ B.K., 1981 Corrosion Inhibitors.Sayfa:248-249s ERBİL M., 1980. Korozyon İnhibitörleri ve Inhibitor Etkinliklerinin Saptanması, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya Kürsüsü, Ankara

KILINÇÇEKER G., 1998. Doktora Tezi Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

KILINÇÇEKER G., DEHRİ İ., ERBİL M., 2003 IV. Elektrokimyasal Günleri, 193s

ÖZYILMAZ A.T., 2004. The Electrochemical Synthesis And Corrosion Performance Of Pollaniline On Copper, Progress İn Organic Coating; 92-97s

PATİL S., GAIKWAD A.B., PATİL P.P., 2003. Poly(O-Anisidine) Coatings On Copper: Synthesis, Characterization And Evaluation Of Corrosion Protection performance, Surface and coating technology; 204-216s

SAÇAK M., 2002. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara

ŞAHİN Y., PEKMEZ K., YILDIZ A., 2001. Elektrochemical Polymerization Of Acetylene With Copper Catalyst On Platinum Anabilim Dalı; Synthetic Metal 171-178s

SHİNDE V, MANDALE A.B., PATİL K.R.,GAİKWAD A.B., PATİL P.P., 2005. Poly(o-toluidine) coating on copper: Electrochemcimal synthesis from aqueous media, Surfaceand coatings technology

TÜKEN T., 2005. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi

TÜKEN T., YAZICI B. ve ERBİL M., 2000. An Investigation On Naturel Occuring Corrosion Inhibitor, Proceedings Of The 9 Europen Symposim On Corrosion Inhibitor (9 SECI) 115-126s

TÜKEN T., ÖZYILMAZ A.T., YAZICI B., ve ERBİL M., 2002. Electrochemical Synthesis of Polyaniline on Mild Steel in Acetonitrile -LİC104 and Corrosion Performance , Applied Surface Science 236-292-3 05s

TÜKEN T., ARSLAN G., YAZICI B., ve ERBİL M., The Corrosion Protection of Mild Steel by Polypyrrole/Polyphenol Multilayer Coatig, Corrosion Science, 46(11):2743, 2754

TÜKEN T., ÖZYILMAZ A.T.,YAZICI B.,KARDAŞ G.,ERBİL M., 2004.Polypyrrole and Polyaniline top Coats on Nickel Coated Mild Steel Progress in Organic Coatings,51:27-35

TÜKEN T., DÜDÜKÇÜM M., YAZICI B., ERBİL M., 2004. The Use of Polyindole for Mild Steel Protection, Progressin Organic Coatings, 50: 273-282

TÜKEN T., YAZICI B., ERBİL M., 2004. A New Multilayer Coating for Mild Steel Protection, Progress in Organic Coating, 50: 115-122

TÜKEN T., ARSLAN G., YAZICI B., ERBİL M., 2004. The Preparation Of Polyyrole coated Copper and Brass Electrodes For Elektrocatalysis, Progress in Organic Coating, 49: 153-159

TÜKEN T., YAZICI B. ve ERBİL M., 2005. Elektrochemical Synthesis of Polythiophene on Nikel Coated Mild Stell and Corrosion Performance. Applied Surface Science, 239:398-409

TÜKEN T., YAZICI B. ve ERBİL M., 2005. Elektrochemical synthesis of polyindole on nicel coated mild steel and its corrosion performance, Surface&Coatings Technologies

TÜKEN T., YAZICI B.ve ERBİL M., 2002. The Effect of Nicotinamide on Iron Corrosion in Corrosion in Chloride Solutions ,Turk J Chem 26:735-742

ÜNERİ, S., 1980. Korozyon 1, Korozyon Mühendisliği, Segem Yayınları,

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Adana'da doğdum. İlkokulu, Celalettin Seyhan İlkokulu'nda, ortaokulu Gazi Ortaokulu'nda, liseyi Paksoy Kız Lisesi'nde Adana'da okudum. Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1999 yılında mezun oldum. 1999 yılından beri özel kuruluşlarda öğretmenlik mesleğini devam ettirmekteyim.