ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Turgut DOĞAN

BAKIR'IN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA BİSFENOL A'NIN ETKİSİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR'IN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA BİSFENOL A'NIN ETKİSİ

Turgut DOĞAN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez .../…./2011Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile Kabul Edilmiştir.

…….....……	….....	…......……
Yrd.Doç.Dr .Güray KILINÇÇEKER	Prof.Dr. Mehmet ERBİL	Prof.Dr. İlyas DEHRİ
Danişman	Üye	Üye
….....	….....	
Doç.Dr. Tunç TÜKEN	Doç.Dr. A. Murat GİZİR	
Üye	Üye	

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.
Kod No

Prof. Dr.İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından desteklenmiştir.
Proje No :FEF2007D8

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

ÖZ

DOKTORA TEZİ

BAKIR'IN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA BİSFENOL A'NIN ETKİSİ

Turgut DOĞAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Yrd.Doç.Dr. Güray KILINÇÇEKER
Yılı : 2011, Sayfa:151
Jüri : Yrd.Doç.Dr. Güray KILINÇÇEKER
Prof.Dr. Mehmet ERBİL
Prof. Dr. İlyas DEHRİ
Doç. Dr. Tunç TÜKEN
Doç. Dr. A. Murat GİZİR

Bu çalışmada BPA'nın sülfürik asitli ortamlarda bakır yüzeyindeki inhibisyon etkinliği EIS ve anodik polarizasyon yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca, bakır yüzeyinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak poli (pirol-co-bisfenol A) kopolimer kaplamaları elde edilmiştir. Elde edilen kopolimerin karakterizasyonu SEM, FT-IR, TGA ve DSC teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Sülfürik asitli ortamlarda kopolimer kaplamaların bakırın elektrokimyasal davranışlarına etkisi EIS ve anodik polarizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniğiyle polipirol kaplama üzerinde ince poliBPA kaplama sentezlenmiştir. Sentezlenen çift kaplamaların korozyon performansları elektrokimyasal yöntemlerle belirlenmiştir. Genel olarak, kopolimer kaplamaların ve çift kaplamaların polipirol kaplamalara göre bakırın korozyonuna karşı daha etkin koruma sağladıkları tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Bakır, İnhibisyon, İletken Polimerler, BPA, Korozyon

ABSTRACT

PHD THESIS

THE EFFECTS OF BISPHENOL A ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF COPPER

Turgut DOĞAN

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER
Year: 2011, Pages: 151
Jury : Asst. Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER
Prof. Dr. Mehmet ERBİL
Prof. Dr. İlyas DEHRİ
Assoc. Prof. Dr. Tunç TÜKEN
Assoc. Prof. Dr. A. Murat GİZİR

In this study, inhibition efficiency of BPA on copper surface was investigated in sulphuric acid medium by EIS and anodic polarization thecniques. Also, poly (pyrrole-co-BPA) copolymer coatings were synthesized at copper surface by using cyclic voltammetry. Copolymer coatings were characterized by SEM, FT-IR, TGA and DSC thecniques. Also, the effects of copolymer coatings were determined on electrochemical behaviour of copper by EIS and anodic polarization thecniques in sulphuric acid medium. Synthesis of very thin polyBPA film was achieved on polypyrrole coated copper electrode by cyclic voltammetry technique. The corosion performance of bilayer coating was determined by using electrochemical thecniques. In generally, copolymer and bilayer coatings were established providing corrosion protection at copper corrosion with respect to polypyrrole coating.

Key Words: Copper, Inhibition, Conducting Polymer, BPA, Corrosion.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, çalışmalarıma maddi destek sağlayan Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince her konuda destek veren ve yol gösteren danışmanım, Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Doktora çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Değerli Hocalarım, Sayın Prof. Dr. Mehmet ERBİL'e, Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI'ya, Sayın Prof. Dr. İlyas DEHRİ'ye, Sayın Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a ve Sayın Doç. Dr. Tunç TÜKEN'e verdikleri destek ve katkılarından dolayı en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında maddi manevi desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım. Arş. Gör. Başak Doğru MERT'e, Arş. Gör. Gökmen SIĞIRCIK'a, Caner MENEKŞE'ye, Nilgün KÜÇET'e, Ömer ÇENGEL'e, Serap Toprak DÖŞLÜ'ye, Ali DÖNER'e, Ece ALTUNBAŞ'a, Burcu ÇAVUŞOĞLU'na ve diğer tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Doktora eğitimim ve tez çalışmalarım sırasında gerekli tüm kolaylıkları sağlayan ve benden desteklerini esirgemeyen PETKİM PETROKİMYA HOLDİNG A.Ş.'deki Müdürlerime, Yöneticilerime ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca gönülden verdikleri destekleri hiç bir zaman azalmayan, aksine bu yolda beni her zaman pozitif olarak yönlendiren ve motive eden, akademik anlamda elde etmek istediğim hedeflere ulaşmamda emek sahibi olanların en başında gelen canımdan çok sevdiğim aileme, verdikleri tüm desteklerden ötürü şükranlarımı sunuyorum. Ayrıca, maddi ve manevi desteğini hiç esirgemeyen, doktora eğitimim süresince beni devamlı motive eden Aslı ÖZGÖK'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR…..... III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ X
SİMGE VE KISALTMALAR XVIII
1. GİRİŞ……..….. 1
1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi……. 1
1.2. Korozyonun Elektrokimyasal Doğası ve İnhibitörler……...…… 1
1.3. Korozyon Türleri……...….. 9
1.4. Korozyonu Önleme Yöntemleri…….……. 10
1.5. Korozyon Hızının Belirlenmesi…….….. 12
1.5.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi…….. 13
1.5.2. Polarizasyon Direnci Yöntemi…… 15
1.5.3. Alternatif Akım İmpedans Tekniği…….…… 16
1.6. Polimer Kimyası…….. 21
1.6.1. Tarihsel Gelişim…….…. 22
1.6.2. Polimerizasyon…… 23
1.6.2.1. Kimyasal Polimerizasyon…….. 23
1.6.2.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon……...…… 25
1.6.3. Polimerlerin Karakterizasyonu……..…. 28
1.6.3.1. Spektroskopik Yöntemler…….…. 28
1.6.3.2. Termal Analiz Yöntemleri…….…… 30
1.7. İletken Polimerler……. 31
1.7.1. İletken Polimerlerin Kinetik Özellikleri……..... 32
1.7.2. İletken Polimerlerin Uygulamaları……. 34
1.8. Polipirol…….…. 36
1.8.1. Polipirol Sentezi, Özellikleri ve Uygulamaları……..... 36

1.8.2. Polipirolün Oluşum Mekanizması……..... 39
1.9. Çalışmanın Amacı……..……. 40
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR…….. 43
3. MATERYAL VE METOD……. 59
3.1. Materyal…….....…. 59
3.2. Metod……..…… 60
4. BULGULAR VE TARTIŞMA……..... 63
4.1. Bisfenol A'nın Elektrokimyasal Davranışları……..... 63
4.1.1. Bisfenol A'nın Platin Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Davranışları..... 63
4.1.2. Bisfenol A'nın Bakır Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Davranışları..... 69
4.1.2.1. BPA İçeren Ortamlarda Bakır Elektrot Kullanılarak Yapılan EIS Çalışmaları.....70
4.1.2.2. BPA İçeren Ortamlarda Bakır Elektrot Kullanılarak Yapılan Anodik ve Katodik Polarizasyon Çalışmaları.....79
4.1.2.3. Langmiur Adsorpsiyon İsotermi Koşullarının Belirlenmesi..... 84
4.2. Polipirol/PoliBPA Kopolimer Çalışmaları……..… 88
4.2.1. Platin Elektrot Yüzeyinde Sentez…….. 89
4.2.2. Bakır Elektrot Yüzeyinde Sentez……..… 101
4.2.3. Spektroskopik Çalışmalar……..... 110
4.2.3.1. FT-IR Analiz Sonuçları……..…… 110
4.2.3.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Çalışmaları……..…… 113
4.2.3.3. Kopolimerin Termal Davranışları……..……. 114
4.2.4. Korozyon Testleri……..…… 118
4.3. Bakırın Elektrokimyasal Davranışlarına Polipirol/PoliBPA Çift Kaplamanın Etkisi.....…….. 128
4.3.1. Polipirol/PoliBPA Çift Kaplama Sentezi..... 128

4.3.2. Çift Kaplamalı Bakır Elektrotlara Ait Korozyon Testleri..... 132
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER …….. 139
6. KAYNAKLAR…….. 141
7. ÖZGEÇMİŞ…….…….. 151

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. Polimerlerin kronolojik gelişimi……..……..… 24

Çizelge 1.2. Oksidasyon basamağı ile polimer özelliklerinin değişimi…..……... 33

Çizelge 1.3. Bazı polimerlerin iletkenlikleri……. 33

Çizelge 4.1. Bakırın, BPA içeren sülfürik asitli ortamlarda kullanılarak belirlenen potansiyodinamik parametreler…… 83

Çizelge 4.2. Langmuir Adsorpsiyon İsotermi incelemesi için elde edilen termodinamik parametreler……... 86

Çizelge 4.3. 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda kaplamasız ve kaplamalı Elektrotların açık devre potansiyellerinin ve faz açılarının zamana göre değişimi (Ag,AgCl)…… 126

Çizelge 4.4. 0.01 M H_2SO_4 içeren ortamlarda polipirol kaplı ve polipirol/poliBPA kaplı bakır elektrot için elde edilen elektrokimyasal parametreler (Ag,AgCl)…….……... 137

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Yüklenmiş bir metal yüzeyi ve su dipollerinin, katyonların ve anyonların sıralanışlarının şematik gösterimi……. 3

Şekil 1.2. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon hızının belirlenmesi.... 15

Şekil 1.3. Polarizasyon direnci yöntemi ile çizilen İ-E grafiği…….. 17

Şekil 1.4. Metal/Çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılım (a. Şematik) ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları, (b. Kabul edilen genel şema, c. Önerilen yeni şema).M:Metal, E:Metalin elektrolit içindeki potansiyeli, $E^{'}$:Zeta potansiyeli, OHP:Dış Helmholtz tabakası, C:Çift tabakanın kapasite eşdeğeri, Rt: Yük transfer direnci, Rd:Difüz tabaka direnci, Rp:Polarizasyon direnci, Rs:Çözelti direnci……...…….. 18

Şekil 1.5. AC yöntemiyle elde edilen diyagramın şematik gösterimi…… 19

Şekil 1.6. Bisfenol A'nın açık molekül yapısı…… 41

Şekil 3.1 Elektrokimyasal çalışmaların yapıldığı deney düzeneği……..… 61

Şekil 4.1. Pt elektrodun, oda sıcaklığında farklı derişimlerde (0.25 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 2 ppm) (a), (5 ppm, 10 ppm) (b) BPA ve 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramları……..…….....….. 64

Şekil 4.2. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, farklı derişimlerde (0.25 ppm, 0.5 ppm) BPA ve 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen θ – Log Freq eğrileri (a) ve Log Z – Log Freq diyagramının düşük frekans bölgesi (b)…..……..… 66

Şekil 4.3 Pt elektrodun, oda sıcaklığında, farklı derişimlerde (1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm) BPA ve 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen θ – log Freq eğrileri (a) ve bu eğrilerin düşük frekans bölgesinin büyütülmüş hali (b)…… 67

Şekil 4.4. Platin elektrot yüzeyine BPA adsorpsiyonu sonucu alınan Nyquist diyagramlarının ZView2 programında modellenmesiyle elde edilen diyagramlar (a) ve önerilen eşdeğer devre (b) (R_s: çözelti dienci, R_{ct}: yük transfer direnci, CPE: sabit faz elementi)..... 68

Şekil 4.5. Bakırın, 25 ^oC'de sulu ortamlarda elde edilmiş potansiyel – pH diyagramları (Pourbaix, 1974)..... 70

Şekil 4.6. Bakırın, oda sıcaklığında farklı derişimlerde (1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm) (a) (10 ppm, 25 ppm, 50 ppm) (b) BPA ve 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramları..... 72

Şekil 4.7. Bakırın, oda sıcaklığında, farklı derişimlerde (1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm) (a) (10 ppm, 25 ppm, 50 ppm) (b) BPA ve 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Bode diyagramları (log Z – log Freq)..... 73

Şekil 4.8. Bakırın, oda sıcaklığında, farklı derişimlerde (1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm) (a) (10 ppm, 25 ppm, 50 ppm) (b) BPA ve 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Bode diyagramları (θ – log Freq)..... 74

Şekil 4.9. Bakır elektrot yüzeyine BPA adsorpsiyonu sonucu elde edilen Nyquist diyagramlarının ZView2 programında modellenmesiyle elde edilen diyagramlar (a) ve önerilen eşdeğer devre (b) (R_s: çözelti dienci, R_{po}: por direnci, QPE1/2: diferansiyel kapasitanslar, Q: yüzeyde iyon birikmelerinden kaynaklanan diferansiyel kapasitans)..... 75

Şekil 4.10. Bakırın, oda sıcaklığında, 0.5 M H_2SO_4 ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA içeren ortamlarda açık devre potansiyelinin zamanla değişimi..... 76

Şekil 4.11. Bakırın, 0.5 M H_2SO_4 ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA içeren ortamlarda farklı sıcaklıklarda (298 K (a), 308 K (b), 318 K (c) ve 328 K (d)) elde edilen Nyquist diyagramları……..…..... 77

Şekil 4.12. Bakırın, 0.5 M H_2SO_4 ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA içeren ortamlarda farklı sıcaklıklarda (298 K (a), 308 K (b), 318 K (c) ve 328 K (d)) elde edilen Bode diyagramları (• : 0.5 M H_2SO_4; Δ : 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA)…….....…... 78

Şekil 4.13. Bakırın, oda sıcaklığında, 0.5 M H_2SO_4 içeren ve farklı derişimlerde (2 ppm, 5 ppm, 10 ppm (a), 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm (b)) BPA içeren ortamlarda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri (tarama hızı : 10 mV/s)…..…….…..... 81

Şekil 4.14. Bakırın, 0.5 M H_2SO_4 ve 10 ppm BPA içeren ortamlarda farklı sıcaklıklarda (298 K (a), 308 K (b), 318 K (c), ve 328 K (d)) elde edilen anodik polarizasyon eğrileri (tarama hızı : 10 mV/s)…….…..….. 82

Şekil 4.15. Bakırın, 0.5 M H_2SO_4 (•) ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA (○) içeren ortamlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri…….……... 84

Şekil 4.16. Bakırın, 0.5 M H_2SO_4 ve x ppm BPA içeren ortamlarda elde edilen c / Θ – c grafiği (x = 1, 2, 5, 10 ppm)……..…..…… 87

Şekil 4.17. Bakırın, 0.5 M H_2SO_4 (•) ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA (○) içeren ortamlarda elde edilen Potansiyel – Log Z diyagramı…….……..…. 88

Şekil 4.18. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0.3 M $H_2C_2O_4$ çözeltisinde faklı tarama hızlarında (10 mV/s (a), 20 mV/s (b), 50 mV/s (c)) elde edilen dönüşümlü voltamogramları...…….....……..… 90

Şekil 4.19. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirollü ortamlarda farklı tarama hızlarında (10 mV/s (a), 20 mV/s (b), 50 mV/s (c)) elde edilen dönüşümlü voltamogramları……..…… 92

Şekil 4.20. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 100 ppm BPA'lı ortamlarda farklı tarama hızlarında (10 mV/s (a), 20 mV/s (b), 50 mV/s (c)) elde edilen dönüşümlü voltamogramları…….……..…..…. 94

Şekil 4.21. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 100 ppm BPA'lı ortamlarda 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve BPA elektrooksidasyon bölgesinin büyütülmüş hali (b)…..... 95

Şekil 4.22. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M Pirol + 100 ppm BPA'lı ortamlarda 10 mV/s (a), 20 mV/s (b) ve 50 mV/s tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....….. 96

Şekil 4.23. Pt elektrodun, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M Pirol içeren ortamlarda, farklı sıcaklıklarda (278 K (a), 288 K (b), 298 K (c) ve 308 K (d)) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 50 mV/s)…..……...……. 98

Şekil 4.24. Pt elektrodun, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M Pirol + 100 ppm BPA içeren ortamlarda çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (278 (a), 288 (b), 298 (c) ve 308 (d)) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı 50 mV/s)……..……..…..... 99

Şekil 4.25. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0.1 M Pirol (a) ve 0.1 M Pirol + 100 ppm BPA (b) içeren 0,3 M $H_2C_2O_4$'lü ortamlarda elde edilen voltamogramları (tarama hızı: 50 mV/s)…...……... 100

Şekil 4.26. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0.1 M Pirol + 50 ppm BPA (a) / 100 ppm BPA (b) / 300 ppm BPA (c) / 500 ppm BPA (d) içeren 0,3 M $H_2C_2O_4$'lü ortamlarda elde edilen voltamogramları (tarama hızı 50 mV/s)…..…..…….. 101

Şekil 4.27. Bakırın, oda sıcaklığında, 0,3 M $H_2C_2O_4$ içeren ortamlarda elde edilen voltamogramları (tarama hızı: 50 mV/s)…….....…. 102

Şekil 4.28. Bakırın, oda sıcaklığında, 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 100 ppm BPA içeren ortamlarda elde edilen voltamogramı (a); BPA içeren ve içermeyen 0,3 M $H_2C_2O_4$ içeren ortamlarda elde edilen voltamogramları (b) (tarama hızı: 50 mV/s)……..….. 103

Şekil 4.29. Bakırın, oda sıcaklığında, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol (a) ve 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol + 100 ppm BPA (b) içeren ortamlarda elde edilen voltamogramları (tarama hızı: 50 mV/s)…….....…….……...….. 104

Şekil 4.30. Bakır yüzeyinin 0.3 M $H_2C_2O_4$ içinde ön pasivasyonu için alınan tek yönlü voltamogram (tarama hızı: 5 mV/s)…..... 106

Şekil 4.31. Bakır yüzeyinde, oda sıcaklığında, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol içeren ortamlarda polipirol film gelişimi için elde edilen dönüşümlü voltamogram (tarama hızı: 50 mV/s).....…..…. 106

Şekil 4.32. Bakır yüzeyinde, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol içeren ortamlarda, farklı sıcaklıklarda (278 K (a), 288 K (b), 298 K (c), 308 K (d)) polipirol film gelişimi için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı : 50 mV/s)…..…. 107

Şekil 4.33. Bakır yüzeyinde, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol + 100 ppm BPA içeren ortamlarda, farklı sıcaklıklardaki (278 K (a), 288 K (b), 298 K (c), 308 K (d)) kopolimer film gelişimi için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı : 50 mV/s)…..……...……. 108

Şekil 4.34. Bakır yüzeyinde, oda sıcaklığında, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol ve farklı derişimlerde (50 ppm (a), 100 ppm (b), 300 ppm (c), 500 ppm (d)) BPA içeren ortamlarda elde edilen kopolimer film gelişimlerine ait dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı : 50 mV/s)……..……..…….…. 109
Şekil 4.35. Polipirole ait FT-IR spektrumu…….……... 111
Şekil 4.36. Poli (pirol-co-BPA) kopolimerine ait FT-IR spektrumu…….…. 112
Şekil 4.37. Polipirol (a) ve poli (pirol-co-BPA) kopolimerine (b) ait SEM görüntüleri……..……. 113
Şekil 4.38. Polipirol (a) ve poli (pirol-co-BPA) kopolimerine (b) ait DSC diyagramları……. 115
Şekil 4.39. Polipirole ait TGA termogramı…….…….…….. 116
Şekil 4.40. Poli (pirol-co-BPA) kopolimerine ait TGA termogramı……..…… 117
Şekil 4.41. Bakırın, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramları……..…….. 118
Şekil 4.42. Polipirol kaplı bakır elektrodun, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları…….. 120
Şekil 4.43. 50 ppm BPA kullanılarak hazırlanmış kopolimer kaplı bakır elektrodun, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları..……..... 121
Şekil 4.44. 100 ppm BPA kullanılarak hazırlanmış kopolimer kaplı bakır elektrodun, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları…… 122
Şekil 4.45. 300 ppm BPA kullanılarak hazırlanmış kopolimer kaplı bakır elektrodun, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilenNyquist (a) ve Bode (b) diyagramları ……...……. 123
Şekil 4.46. 500 ppm BPA kullanılarak hazırlanmış kopolimer kaplı bakır elektrodun, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları ……...…… 134
Şekil 4.47. Bakırın, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda 72 saat sonunda elde edilen Bode diyagramları……..…… 127

Şekil 4.48. Polipirol kaplı bakır elektrodun 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramlarının ZView2 programında modellenmiş hali……..... 127
Şekil 4.49. 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda çıplak bakır (•), polipirol kaplı bakır (■) ve kopolimer kaplı bakıra (50 ppm BPA ▲; 100 ppm BPA ○; 300 ppm BPA □; 500 ppm BPA Δ) ait anodik polarizasyon eğrileri (tarama hızı : 10 mV/s)…….... 128
Şekil 4.50. 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol içeren ortamlarda platin levha elektrot (a) ve bakır elektrot (b) yüzeylerindeki polipirol film gelişimi voltamogramları (tarama hızı : 50 mV/s)…..……..… 129
Şekil 4.51. 0.3 M $H_2C_2O_4$ içeren ortamlarda polipirol kaplı platin levha elektrodun elektroaktivitesi (tarama hızı : 50 mV/s)……..... 130
Şekil 4.52. Polipirol kaplı bakırın, 0.3 M oksalik asit + 300 ppm BPA içeren ortamlarda, ikincil polimer film sentezi için elde edilen dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı : 25 mV/s)…….……..……..……... 131
Şekil 4.53. Polipirol (a) ve polipirol/poliBPA (b) kaplı bakır elektrotlara ait SEM görüntüleri……. 131
Şekil 4.54. Bakırın, 0.01 M H_2SO_4 içeren ortamlarda farklı bekleme sürelerinde elde edilen Nyquist diyagramları…..……..... 132
Şekil 4.55. Polipirol kaplı bakırın, 0.01 M H_2SO_4 içeren ortamlarda farklı bekleme sürelerinde elde edilen Nyquist (a) ve log Freq – θ (b) diyagramları…….……... 134
Şekil 4.56. Polipirol/poliBPA kaplı bakırın, 0.01 M H_2SO_4 içeren ortamlarda, farklı bekleme sürelerinde elde edilen Nyquist (a) ve log Freq – θ (b) diyagramları……..…. 135
Şekil 4.57. 0.01 M H_2SO_4 içeren ortamlarda, polipirol kaplı (•) ve polipirol/poliBPA (■) kaplı bakır elektrotlar kullanılarak 72. saatte elde edilen log Freq – log Z (a) ve log Freq – θ (b) diyagramları……..... 136

Şekil 4.58. 0.01 M H_2SO_4 içeren ortam koşullarında 4 saatlik bekleme süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri (• çıplak bakır elektrot; □ polipirol kaplı bakır elektrot; Δ polipirol/poliBPA kaplı bakır elektrot (tarama hızı : 10 mV/s)…… 137

SİMGELER VE KISALTMALAR

Z	: İmpedans
Z'	: Gerçek İmpedans
Z''	: Sanal İmpedans
ω	: Alternatif Akım Frekansı
θ	: Faz Açısı
C_{dl}	: Çift Tabaka Kapasitansı
Q_{dl}	: Diferansiyel Kapasitans (QPE)
R_p	: Polarizasyon Direnci
$R_{p(inh)}$	: İnhibitörlü Koşullardaki Polarizasyon Direnci
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
R_d	: Difüz Tabaka Direnci
R_s	: Çözelti Direnci
R_{po}	: Por Direnci
R_f	: Film Direnci
CPE	: Sabit Faz Elemanı
Θ	: Kaplanma Kesri
K	: Adsorpsiyon Denge Sabiti
C_{inh}	: İnhibitör Derişimi
i	: Akım Yoğunluğu ($A.cm^{-2}$)
i_{kor}	: Korozyon Akım Yoğunluğu ($A.cm^{-2}$)
i_a	: Anodik Akım Yoğunluğu ($A.cm^{-2}$)
i_k	: Katodik Akım Yoğunluğu ($A.cm^{-2}$)
I	: % İnhibisyon Etkinliği
h	: Aşırı Gerilim
a	: Yük Transfer Katsayısı
b_a	: Anodik Tafel Sabiti
b_c	: Katodik Tafel Sabiti
E	: Elektrot Potansiyeli (V, vs. Ag/AgCl)
E_0	: Açık Devre Potansiyeli (V, vs. Ag/AgCl)

E_{cor}	: Korozyon Potansiyeli (V, vs. Ag/AgCl)
Freq	: Frekans
a	: İnhibitör Aktifliği
PPy	: Polipirol
BPA	: Bisfenol A
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi

Korozyon, metallerin içinde bulundukları ortamda kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara uğrayarak metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Doğada sınırlı miktarlarda bulunan kaynakların korozyonla kaybedilmesi, insanlığın refahı için kullanılması gereken enerjinin, yatırımın, emeğin israf edilmesi anlamına gelmektedir. Bu kaybın milli gelirin % 3-5'i olduğu tahmin edilmektedir. Günümüz koşullarında, korozyonu tamamen önlemek olanaksızdır. Ancak, korozyon olayları herkesçe bilindiği, etkenleri tanındığı takdirde önemli ölçüde azaltılabilir (Erbil 1984).

Sanayide kullanılan teknik metaler, içinde bulundukları su, oksijen, sülfürlü, fosfatlı bileşikler gibi birçok maddeden kolaylıkla etkilenirler. Metaller, bu gibi maddelerle kimyasal veya elektrokimyasal olarak reaksiyona girerek metalik doğalarını değiştirirler. Söz konusu değişim, termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Bilindiği gibi metaller doğada oksitleri, sülfürleri v.b. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Metal haline getirilirlerken uygulanan metalurjik işlemlerle doğaları değiştirilmiştir. Enerjileri arttırılmış, entropileri küçültülmüş ve bu şekilde metalik yapı oluşturulurken enerji sarf edilmiştir. Bir metali termodinamik bir sistem olarak düşünürsek, üretimleri sırasında verilen enerjiyle kararsız bir sistem halindedir. Çevresiyle etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini büyültmesi ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönüşmesi doğal bir olaydır. Bu nedenle korozyon olayları enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir.

1.2. Korozyonun Elektrokimyasal Doğası ve İnhibitörler

Korozyon, elektriksel ara yüzey olarak adlandırılan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde olur. Elektriksel ara yüzey terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki

bölgeyi oluşturan iyonlar, yönlenmiş dipoller ve elektronların sıralanışını anlatmak için kullanılır (Bockris, 1977). Şekil 1.1'de yüklü bir metal yüzeyi ve yüzey boyunca yönlenmiş su dipolleri, solvatize olmuş katyonlar ve solvatize olmamış anyonların sıralanışları gösterilmektedir.

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademede gerçekleşir:

a) Difüzlenme: Elektrolit içerisinde bulunan iyon ve moleküller elektrod yüzeyine doğru difüzlenir,

b) Adsorplanma: Elektrolit içerisinden gelen ve yüzeye kadar difüzlenmiş olan moleküller, yüzeye adsorbe olur,

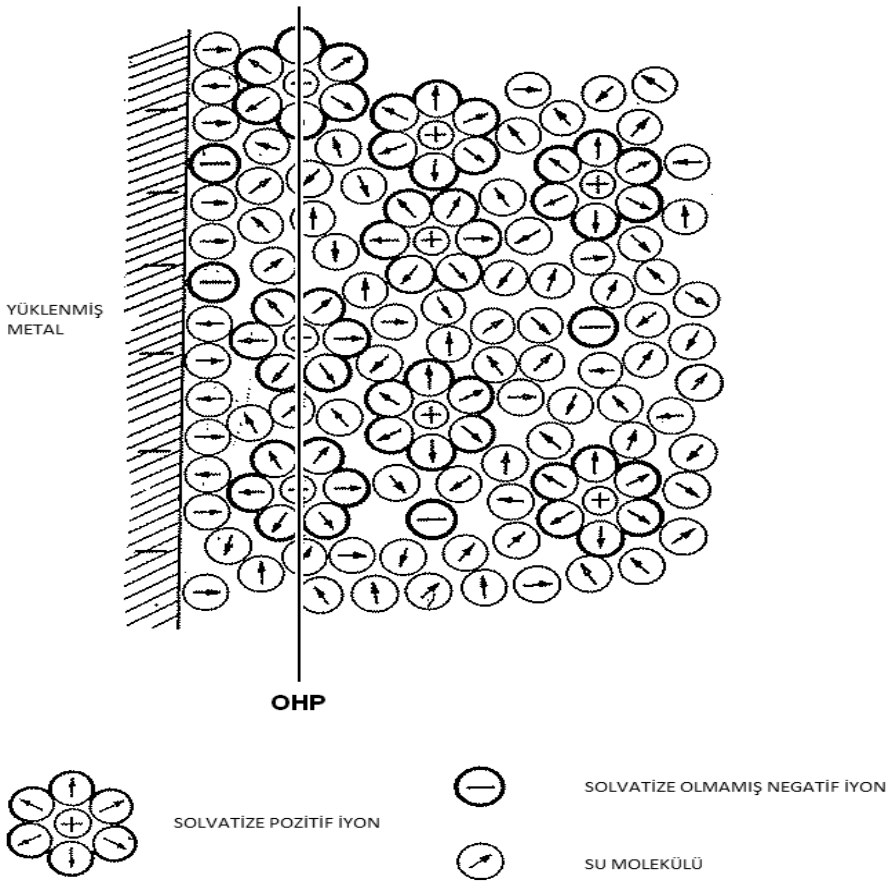
c) Reaksiyon Kademesi: Yüzeye adsorbe olan moleküller, elektrokimyasal bir tepkimeye uğrar,

d) Desorplanma: Elektrokimyasal tepkime sonucu yüzeyde oluşan ürünler desorbe olur,

e) Geriye difüzlenme: Desorbe olmuş ürün molekülleri, yüzeyden çözelti içine doğru difüzlenir.

Bu döngünün tamamlanması ile birlikte yeni bir tepkimeyi başlatmak üzere elektrot yüzeyi serbest hale geçer ve yukarıda belirtilen tepkimeler yeni iyonlarla belirtilen sırayla tekrarlanır.

Korozyon tepkimeleri elektrot/elektrolit ara yüzeyinde metalin çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaşması korozyonun sürmesini sağlar. Yukarıda değinilen ve yüzeyde tepkime vermek üzere difüzyonla gelip tepkime ürünlerinin desorpsiyonu ile olayın sürmesini sağlayan iyonlar daha çok katodik tepkimeyi üstlenenlerdir. Korozyon olaylarında hem katodik tepkime ürünlerinin hem de korozyon ürünlerinin uzaklaşması yüzeyin daha sonraki tepkimesi için açık kalmasını sağlar ve elektrolit içerisinde bulunan diğer iyon ve moleküller aracılığıyla elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde olay aynı şekilde devam eder.



Şekil 1.1. Yüklenmiş bir metal yüzeyi ve su dipollerinin, katyonların ve anyonların sıralanışlarının şematik gösterimi

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde meydana gelen tepkimelerde en önemli basamak adsorpsiyon kademesidir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorplanmada iyon veya moleküller, yüzeyde Van der Waals kuvvetleri ile tutulur. Bu tür adsorpsiyonlarda adsorplanma ısıları düşüktür. Kimyasal adsorplanmada adsorbe olan moleküller ve iyonlar yüzeyde Valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır. Bu kuvvetler, fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha güçlü olup, kimyasal adsorpsiyon ısıları da fiziksel adsorplanma ısılarına kıyasla çok fazladır (Erbil, 1980).

Metal yüzeyine adsorplanan iyon ya da moleküllerin genel etkileri korozyonda büyük önem taşır. Ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan ya da durduran iyon veya moleküllere inhibitör denir. Bazı inhibitörler

metal yüzeyinde adsorplanarak etkin olurlar. Metal yüzeyinde adsorplanan her iyon inhibitör değildir. Adsorplanan iyon ya da moleküller metal yüzeyindeki etkilerine göre, değişik derişimlerde etkin olan inhibitörler veya katalizörler olabilirler.

Metal yüzeyine adsorplanan moleküllerin adsorpsiyonu sonucu beklenen etkileri şu biçimde özetlemek olanaklıdır (El. Miligy, 1974): Metal yüzeyinde normal kapatma etkisi yapabilirler. Yüzeyde adsorplanan iyonların hiçbir özelliği olmayabilir. Yüzeyi kapatarak korozyon tepkimelerinin olacağı aktif yüzeyi küçültür. Bunun sonucu korozyon hızı yavaşlar. Böyle bir kapatma etkisi, yüzeyin tamamen kapatılması veya yüzeyin aktif noktalarının kapatılması halinde kendini gösterir. Her iki durumda da korozyon hızı yavaşladığı için akım-potansiyel eğrilerinde kaymalar olur.

Metal yüzeyinde adsorplanan iyonlar yüzeyi aktifleştirebilirler veya kendisi aktif olabilir; bu koşullarda değişik olasılıklar söz konusudur:

a) Kapatılmamış yüzeyde normal elektrot tepkimeleri sürebilir,

b) Metal yüzeyinde adsorplanan iyonların katodik indirgenmesi veya anodik yükseltgenmesi olabilir,

c) Kapatılmış yüzeyde normal elektrot tepkimeleri de sürebilir. Bu tür durumlarda gözlenen akım, hem elektrot tepkimelerinden hem de yan tepkimelerden ileri geldiği için, eklenen iyonların gerçek elektrot tepkimesini yavaşlatıp yavaşlatmadığını anlamak zordur, katalizör olması dahi olanaklıdır.

Yüzeyde aktifleştirici bir kaplama olmuşsa, esas tepkime kaplanmış yüzeyde olur. Böyle koşullarda anodik veya katodik tepkimenin aktifleşme enerjisinin iki ayrı enerji engeline bağlı olduğu kabul edilmektedir (Bockris, 1972). Bu enerji de elektrot/elektrolit ara yüzeyi ile metal yüzeyine adsorplanan iyonun oluşturduğu tabakadan meydana gelmektedir.

Korozif ortama az miktarda eklendiklerinde metalin bulunduğu ortamla tepkimesini etkin olarak denetleyen, korozyon hızını azaltan veya durduran maddeler inhibitör olarak adlandırıldığı daha önce belirtilmişti. Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin korozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir. Özellikle soğutma sularında olduğu gibi kapalı

sistemlerde, inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır.

Çok çeşitli tip ve bileşimde inhibitör mevcuttur. İnhibitör olarak adlandırılan maddeler korozyondan sorumlu olan elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği üzerine etkiyebildikleri oranda korozyon hızını değiştirirler. İnhibitörler etkidikleri elektrokimyasal reaksiyonun türüne göre Evans tarafından üç gruba ayrılmıştır (Evans, 1990). Toplam korozyon reaksiyonunun anodik dalını yavaşlatan inhibitörler "anodik inhibitör", katodik dalının yavaşlatanlar "katodik inhibitör", her iki dalını da birlikte yavaşlatabilenler ise "karma inhibitörler" olarak adlandırılmışlardır (Erbil, 1984).

İnhibitörler korozyondan sorumlu reaksiyonun kinetiğini değiştirdiğinden, etkinliğin ve etki mekanizmasının sağlıklı olarak belirlenebilmesi için korozyon reaksiyonunun kinetik mekanizmasının sağlıklı olarak bilinmesi gerekir. Korozyon inhibitörleri üzerine yapılan araştırmalar inhibitörlü ve inhibitörsüz elektrolitler içinde metalin çözünme mekanizması ile ilgili temel değişimlerin saptanması ve inhibitör etkinliklerinin ve etki mekanizmalarının belirlenmesi konularında yoğunlaştırılmıştır.

İnhibitörlerin yapıları göz önüne alındığında organik inhibitörler ve inorganik inhibitörler olmak üzere inhibitörleri başlıca iki sınıfa da ayırabiliriz. İnorganik inhibitörler çoğunlukla nötür elektrolitler içinde kullanılırlar ve anodik reaksiyon üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar. Nötr elektrolitler içinde katodik depolarizatör olan O_2 ortamdan tamamen uzaklaştırılmadıkça, korozyonun yavaşlatılması için sadece katodik reaksiyon kinetiğinin değişimine bağlı önemli bir etkiye çok az rastlanır. Organik inhibitörler çoğunlukla asit elektrolitler içinde kullanılırlar. Metal yüzeyinde oluşturdukları adsorpsiyon tabakası fazla kararlı olmaz ve etki mekanizmaları moleküler yapılarıyla ilgili olarak çok farklıdır. Organik inhibitörlerin kullanımı halinde adsorpsiyon ve katodik reaksiyonun kinetiği üzerine etki çok önemlidir. Asit elektrolitler içinde, H^+ iyonun ya da bir başka soy metal iyonunun indirgenmesi reaksiyonu olan katodik reaksiyonunun hızı azaltılarak korozyon hızı küçültülebilir. Korozyon hızını azaltmanın bir başka yolu da katodik

reaksiyona katılan maddenin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bazı inhibitörlerin etkileri de sadece bundan ibarettir.

İnhibitör uygulamalarının yapılacağı ortamlar, katı, sıvı ya da gaz olabilir. Her birisi için inhibitör uygulanabilirliği farklıdır. Çoğunlukla kapalı devre çalışan sulu sistemlerde inhibitörlerle koruma yapılabileceği düşünülebilirse de sulu olmayan ortamlarda da uygulama yapmak olanaklıdır. Teknikte kullanılabilirlikleri açısından daha çok organik yapıdaki inhibitörlerin kullanımları da son zamanlarda hızla artmaktadır. Organik inhibitörler metal yüzeylerine adsorbe olarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltabildikleri gibi metali pasifleştirerek korozyon hızının azalmasına da neden olabilirler. Birinci tip inhibitörler metalin tüm yüzeyine adsorplanabildikleri için genel olarak çift etkiye sahiptirler, yani hem anodik hem de katodik olayları engellerler (Granese, 1992). Özellikle de geçmiş dönemdeki araştırmaları kullanılan organik inhibitörlerin etkinliklerinin, ortamdaki derişimleriyle orantılı bir şekilde değişim gösterdiğini ortaya koymuştur (Kılınççeker, 2008b). Ama sonuç olarak, yeterli konsantrasyonda bulunduklarında korozyona uğrayan metalin tamamına etki ederler. Anodik ve katodik bölgelerde metalin potansiyeline, inhibitör molekülü boyutları ve yapısına bağlı olarak yüzeyde değişik oranlarda adsorplanır.

Organik moleküllerin etki mekanizmalarında yer alan özelliklerin başında metal yüzeyini kaplayabilmeleri geldiğine göre, bu konuda moleküler yapıda yer alan fonksiyonel gruplar ön plana çıkmaktadır. Bu gruplar sayesinde organik madde metalik yüzeydeki iyonik çift tabakaya etki ederek metalin sıfır yük potansiyelini değiştirebilir. Organik maddelerin yapısında yer alan fonksiyonel grupların korozyona olan etkileri üzerine on yıllarda çok sayıda çalışma yapılmakla birlikte, teorik olarak kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri kullanılarak da tahmini bilgiler elde edilebilmektedir (Obot, 2010).

İnhibitörlerin etkinlikleri; çeşitli bilim adamlarınca, adsorpsiyon izotermleri olarak matematik bağıntılar halinde verilmiştir. Fiziksel bir adsorpsiyonu belirten Langmuir izotermine göre kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı şöyledir:

$$\log\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right) = \log a + K \qquad (1.1)$$

Burada Θ; yüzey kaplanma kesri, a; inhibitör aktifliği ve K bir sabittir. Görüldüğü gibi log (Θ / 1- Θ) - log a değişimi doğrusaldır. Deney sonuçlarının bu değişimi doğrulaması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu gösterir. Kaplanma kesrinin çok küçük (Θ <<1) ve çok büyük (Θ ~1) olduğu koşullarda adsorpsiyonun bu izoterme uyduğu kabul edilmektedir. Langmuir izotermine uyan adsorpsiyonun enerjisi çok düşüktür.

Daha çok kimyasal bir adsorpsiyonu belirten Temkin izotermi ise şu bağıntı ile verilmektedir:

$$\Theta = B\log a + D \qquad (1.2)$$

Burada Θ yine kaplanma kesri, a; inhibitör aktifliği, B ve D sabitlerdir. Temkin adsorpsiyon izoterminin daha çok orta büyüklükteki kaplanma kesirlerinde (0,2 < Θ < 0,8) geçerli olduğu kabul edilmektedir ve adsorpsiyon enerjisi oldukça yüksektir.

Diğer birçok izotermler, bu izotermlere benzer biçimde olup, deneysel sonuçlara uyarlığı sağlamak için bazı yeni terimler ve katsayılar eklenerek türetilmişlerdir ve türeten araştırmacının adı ile anılırlar.

İnhibitör etkinliklerinin adsorpsiyon izotermleri yardımıyla belirlenmelerinde, korozyon tepkimelerinin kinetik hız bağıntılarını adsorpsiyon izotermleri ile birlikte düşünmek gerekir. Fiziksel adsorpsiyonda kaplanma kesri, inhibitörün koruma yüzdesine eşit alınabilir. Böylece ilk adımda, inhibitörün adsorplandığı metal yüzeyinde korozyon tepkimelerinin durduğu kabul edilmektedir. Bunun her zaman doğru olmadığı belirtilmişse de, düşünme kolaylığı sağlamak için, böyle bir varsayım zorunludur. Buna göre kaplanma kesri, Θ , için:

$$\Theta = 1 - \frac{\text{İnhibitörlü koşullardaki korozyon hızı}}{\text{İnhibitörsüz koşullardaki korozyon hızı}} \qquad (1.3)$$

bağıntısı yazılmalıdır. Tepkime hızı yüzeyin kaplanma kesriyle, yüzeyin kaplanma kesri de inhibitör derişimi ile doğru orantılıdır varsayımına göre yüzeyin kaplanma kesri büyüdükçe korozyon tepkimelerinin hızı küçülecektir.

İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda yapılan deneylerin sonuçlarından θ kaplanma kesri hesaplanıp, adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğu grafikler çizilerek saptanabilir. Diğer taraftan, bu tür grafikler çizmek için elde yeterli veri olmadığında, korozyon tepkimelerinin kinetik hız bağıntılarından yararlanılır. Kinetik hız bağıntıları yardımıyla inhibitörsüz koşullarda sağlanan bazı sonuçların inhibitör etkisiyle nasıl değiştiğini saptamak olanaklıdır. Çeşitli izotermlerin olası olduğu sınır koşullar, kinetik sonuçlar üzerinde de açıklanabilir.

Ancak, her malzemenin kullanılacağı ortamdaki davranışlarını iyi takip edebilmek için, ortam ve malzemeye özgü parametrelerin deneysel olarak belirlenmesi gerekir. Örnek olarak, nötür elektrolitler içinde metallerin korozyonunu önlemek ya da yavaşlatmak için inhibitörlerden veya pasifleştiricilerden yararlanılabilir. İnhibitör korozyonu yavaşlatan olduğuna göre, pasifleştiriciler de inhibitördür. Her pasifleştirici bir inhibitör olduğu halde, herhangi bir inhibitör pasifleştirici olabilir ya da olmayabilir.

Nötr elektrolitler içinde bir inhibitör anodik reaksiyon kinetiğine etkiyerek korozyonu yavaşlatıyorsa, etki mekanizması büyük bir olasılıkla pasiflikle ilişkilidir. Pasifleşmiş bir metal yüzeyinde pasifleştirici tabaka boyunca iyon transferi zor olacağından katodik reaksiyon da dolaylı olarak etkilenir. Bu nedenle bir metal için öncelikle pasiflik karakteristiklerinin bilinmesinde yarar vardır.

Yüksek korozyon eğilimine karşın, bazı metaller korozyona dayançlı diyebileceğimiz ölçüde yavaş çözünebilirler. Potansiyel-pH diyagramlarından kolaylıkla anlaşılabileceği üzere, bu tür metallerin başlıca özelliği üst yüzeyde koruyucu bir film oluşturmalarıdır. Bu şekilde pasifleşen metalin korozyon hızında da bir düşüş meydana gelir. Bu tabakanın yapısı ve oluşumunu sağlayan mekanizmalar hakkında çok farklı ve bazen birbirleriyle çelişen teori ve yaklaşımlar vardır.

Çözelti içindeki anodik reaksiyon ürünlerinin artması metalin pasifliğini dolaylı olarak etkiler. Yüzeyde oluşan bileşiğin çözünürlüğü az olduğunda metal

yüzeyi dolayında oluşan iyonlar tuz oluşturarak yüzeyde çökelirler ve böylece hızlı bir akım azalmasına neden olurlar.

Ortamda bulunan bileşenlerin de (iyonlar ya da moleküller) metaller üzerindeki etkisi oldukça karmaşık olup, korozyonun kimyasal madde derişimi, sıcaklık, pH, iyon türü ve çözünmüş oksijen gibi ortam parametrelerine bağlılığı, genel olarak belirli bir kurala uymamaktadır.

Sulu ortamlarda H^+ ve OH^- iyonları doğal olarak bulunmaktadır. Bu iyonlar, metal yüzeyinde adsorplanarak metalle etkileşirler ve asitli ortamda asit korozyonu, kuvvetli bazik koşullarda alkali korozyonuna sebep olurlar.

Doğada var olan metallerin miktarının sınırlı miktarda olmasından ötürü, korozyon hızının uygun yöntemlerle belirlenmesi ve korozyona karşı alınacak önlemler sonucu korozyon hızındaki azalmanın belirlenmesi yadsınamaz ölçüde önem kazanmaktadır. Korozyon hızı, basit analitik yöntemlerle belirlenebileceği gibi elektrokimyasal yollarla da belirlenebilir. Analitik yöntemler, zaman alıcı yöntemler olmakla birlikte, korozyona uğrayan metalin çözünmesi sırasında meydana gelen olayları kolaylıkla yorumlanabilmesi yönüyle de oldukça kullanışlıdır.

1.3. Korozyon Türleri

Metallerin içinde bulundukları ortam koşullarından elektrokimyasal olaylar sonucu oluşan korozyon, metalin türüne, ortam koşullarına ve malzemenin dizaynına göre farklı şekillerde başlayıp devam edebilmektedir. Korozyon genel olarak, genel korozyon, çukurcuk korozyonu, kuru korozyon, tanecikler arası korozyon, aralık korozyonu, galvanik korozyon ve erozyon korozyonu gibi türlere ayrılabilir (Üneri, 1998). Metalin tüm bölgelerinde aynı hızda gerçekleşen korozyon genel korozyondur. Korozyon sonucunda metal yüzeyinde çukurcuklar oluşuyorsa ve metal yüzeyinin tamamında değil de sadece bu şekilde belirli bölgelerde korozyon yoğunlaşıyorsa çukurcuk korozyonundan söz edilir. Metal yüzeyindeki örtülmüş kısımlarda gerçekleşen ve oldukça hızlı bir şekilde ilerleyen korozyona aralık korozyonu adı verilir. Metalik örgünün içindeki hatalardan kaynaklanan korozyon türüne ise taneler arası korozyon adı verilir. İndirgenme potansiyelleri birbirinden

farklı iki metal metalik bir bağlantı ile birbirine bağlanırsa ve metallerin yüzeyinde elektrolitik bir ortam bulunuyorsa meydana gelen korozyona galvanik korozyon adı verilir. Durağan koşullarda korozyon sonucu oluşan ürünlerin ve korozyon mekanizmasında yer alan diğer iyon ya da moleküllerin metal yüzeyinde belli miktarlarda bulunduğundan söz edilebilir. Buna karşın, korozyon sonucu oluşan ürünlerin metal yüzeyinden hızlı bir şekilde taşınması korozyon hızını genel olarak arttırmaktadır. Bu şekilde gerçekleşen korozyona erozyon korozyonu adı verilir. Yüksek sıcaklıkta ortamdaki oksijenin katkısıyla metal yüzeyinde hızlıca metal oksit oluşumuyla başlayıp devam eden korozyon türüne kuru (yüksek sıcaklık) korozyonu adı verilir. Korozyon türü belirlendikten sonra mekanizması hakkında daha kolay fikir edinilebilir. Bu sayede hangi korozyon önleme yöntemini uygulayacağımızı da belirleyebiliriz.

1.4. Korozyonu Önleme Yöntemleri

Teknikte oldukça fazla miktarlarda kullanılan metal ve alaşımlarının korozyonu tamamıyla önlenememesine rağmen dikkate değer ölçüde azaltılabilmesi için kullanılan birçok yöntem geliştirilmiştir (Erbil, 1985). Tabi, bu yöntemlerden hangisinin kullanılacağına dair karar verme aşamasındayken, metalin türü ve ortamla olan etkileşimi gibi parametreler göz önünde bulundurulmalıdır. Ayrıca, korozyonun mekanizmasına uygun bir koruma yönteminin uygulanıyor olması, korumanın başarılı olmasındaki en önemli unsurlardan birisidir.

Genel olarak korozyonu önlemede başvurulan yöntemler aşağıda sıralanmıştır.

- Malzeme seçimi
- Ortam koşullarının değiştirilmesi
- İnhibitörler
- Kaplama
- Dizayn

Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Genel olarak saf metallerin korozyona karşı dayanıklıkları,

az miktarda da olsa diğer metallerden içeren alaşımlara göre daha iyidir. Saf metaller yüksek fiyatları, yumuşak ve zayıf olmalarından dolayı çok tercih edilmezler.

Sıcaklığın değiştirilmesi korozyonu etkileyen başlıca etkenlerden biridir ve sıcaklıktaki düşüş çoğu zaman korozyon hızında azalmaya neden olur. Sıcak su ya da tuzlu suyun sıcaklığı kaynama noktasında yükseltildiği zaman, oksijen çözünürlüğünün azalması sonucu sıcaklığın değişmesi korozyon hızını çok fazla etkilemez. Çoğu zaman korozif ortamın derişiminin değişimi korozyon hızını etkiler.

Korozyonu önleme yöntemlerinden biri olan inhibitör kullanımı ile ilgili ayrıntılı bilgilere daha önceden değinilmişti (Bölüm 1.2).

Metali kendisinden daha soy karakterli (nikel ve krom gibi) bir metal ile ya da katodik koruma sağlayabilecek bir metal (çinko gibi) ile kaplama işlemi de bir başka korozyonu önleme yöntemidir.

- Elektrolizle kaplama
- Kaplanacak metali daha soy karakterli bir metal ile kaplama
- Giydirme

Elektrolizle Kaplama: Korunacak metal katot olarak asılır ve uygun bir elektrot kaynağı ile doğru akım kaynağına bağlanır. Kaplamanın özellikleri, süre, sıcaklık, akım yoğunluğu gibi etkenlere bağlı olarak değişir.

Kaplanacak metali daha soy karakterli bir metal ile kaplama: Bu teknikte yapılacak kaplama çok sıkı olmalıdır. Gözenekli yapılarda çukurcuk korozyonuna neden olan küçük anot büyük katot çifti oluşur.

Giydirme: Bir metalin üzerini levha halinde başka bir metal silindirleme ile geçirilir. Yüksek dayanımlı alüminyum alaşımlarını çoğu kez korozyona daha daynıklı yapmak için ticari saf alüminyum ile giydirilirler.

Bir yapının dizaynı çoğu kez yapım için seçilen gereç ölçüsünde önemli olmaktadır. Dizaynda mekanik dayanımla birlikte korozyona karşı dayanım da önemlidir. Malzemenin korozyona karşı daha dayanıklı olmasını sağlamak için çeşitli dizayn kurallarından bazıları aşağıda verilmiştir.

- Tank ve diğer kaplardaki bağlantılar perçinin, kapta aralık korozyonuna sebep olmasından dolayı kaynak kullanılarak gerçekleştirilmelidir.

- Bir sistemin çabuk korozyona uğraması beklenen kısımları kolay değiştirilecek biçimde yapılmalıdır.
- Oksijen girmesini engelleyecek sistemler tercih edilmelidir.

1.5. Korozyon Hızının Belirlenmesi

Korozyon hızı çeşitli yöntemlerle belirlenebilmektedir. İlk zamanlarda, korozyon hızı sadece klasik analitik yöntemlerden biri olan ağırlık kaybı yöntemi ile belirlenebilmekteydi. Bu yöntemde korozyon hızı ölçülecek olan metal, korozif ortam içinde belirli sürelerde bekletilerek, bu süre içinde meydana gelen ağırlık kaybı tayin edilmektedir. Korozyon hızı olarak sonuç, birim yüzeyde ve birim zamanda kütle kaybı (örneğin mdd = mg/dm^2.gün) olarak verilmektedir. Fakat, bu yöntemin duyarlı bir korozyon hızı tayininde çok uzun bir zamana ihtiyaç duymasına ve bu yöntemle elde edilen korozyon hızı değerlerinin o andaki korozyon hızını değil, başlangıçtan itibaren geçen uzun bir zaman diliminin ortalamasını verdiğinden korozyon hızı belirlemede ağırlık kaybı yöntemi çok kullanışlı olamamaktadır.

Ağırlık kaybı yönteminin yukarıda sıralanan sakıncalarından dolayı korozyon hızının belirlenmesi yerini elektrokimyasal korozyon hızı belirleme yöntemlerine bırakmıştır. Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir. Korozyon olayının kolay anlaşılmasını sağlamak üzere örnek gösterdiğimiz pil modelinde geçen akımın çok küçük dirençli bir galvanometre yardımıyla doğrudan ölçülmesi olanaklıdır. Ancak, gerçekte anot ve katot yüzeyleri birbirinden ayrılamadığından, bu iki kutup arasından geçen ve "korozyon hızı" olarak adlandırılan akımın dolaylı yoldan ölçülmesi gerekir. Elektrokimyasal olarak korozyon hızının belirlenmesi amacıyla galvanostatik ve potansiyostatik teknikler kullanılmaya başlanmıştır. Galvanostatik yöntem biri üç elektrot diğeri iki elektrot yöntemi olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır. Üç elektrot yönteminde, biri çalışma elektrodu, biri yardımcı elektrot ve biri de referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunur. İncelenmekte olan elektroda inert bir yardımcı elektrot ile anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır. Bu akım altında belirli bir süre

beklenerek elektrot potansiyeli yeniden ölçülür. İki elektrot yönteminde birbirinin aynı olan iki elektrot kullanılır.

Potansiyostatik yöntemde ise, incelenen elektrodun potansiyeli bir potansiyostat ile belli bir değerde sabit tutularak bu potansiyele karşılık gelen akım ölçülür. Daha sonra başka bir potansiyelde ölçüm tekrarlanır. Potansiyostatın buradaki görevi uygulanan dış akımı ayarlayarak elektrot potansiyelinin ölçüm süresince sabit kalmasını sağlamaktır. Son zamanlarda elektrokimyasal ölçüm teknikleri gelişmiştir. Bu gelişmelerle birlikte yaygın olarak Tafel ekstrapolasyonu, Polarizasyon direnci ve Elektrokimyasal İmpedans Spektrosopisi yöntemleri kullanılmaktadır.

1.5.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Korozyona uğrayan bir elektroda uygulanan dış potansiyel, dengeden sapmayı sağlayan aşırı gerilimdir (η). Korozyon tepkimelerinde sadece aktivasyon denetiminin söz konusu olduğu Buttler-Volmer yaklaşımına göre, elektrotlar arasından geçen akım (i) ile potansiyel arasında aşağıdaki ilişki vardır.

$$i = i_0 \left[e^{\frac{a\,Fh}{RT}} - e^{\frac{-(1-a)\,Fh}{RT}} \right] \tag{1.1}$$

Burada, i_0 yük değişim akım yoğunluğu, h, tersinir elektrot potansiyelinden sapma (aşırı gerilim), a, yük trasfer katsayısıdır. Korozyon potansiyelinden itibaren η aşırı gerilimi altında devreden geçen i akımı da,

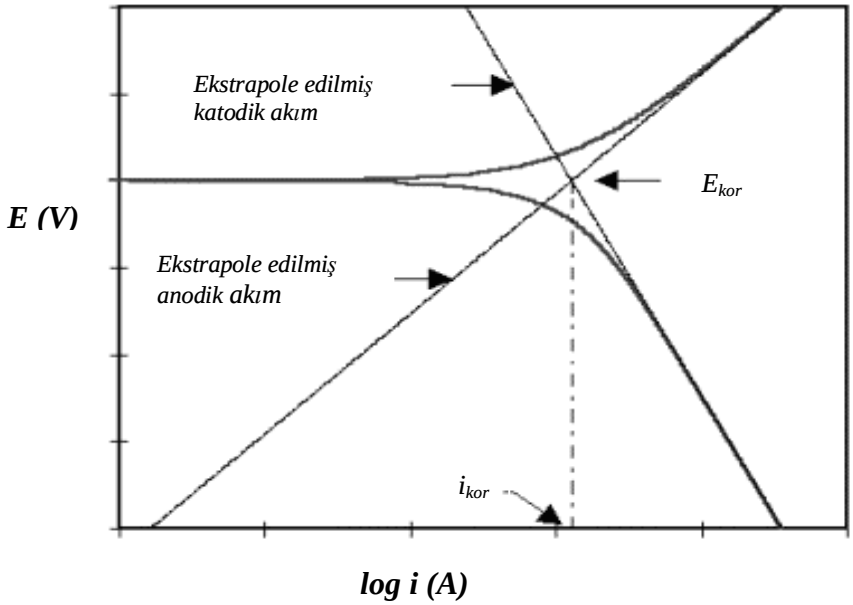
$$i = i_{kor} \left[e^{\frac{a\,Fh}{RT}} - e^{\frac{-(1-a)\,Fh}{RT}} \right] \tag{1.2}$$

bağıntısı ile verilir. Burada, i_{kor} korozyon akım yoğunluğu, h, potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan kısmını göstermektedir. Korozyon potansiyelinden itibaren yeterince yüksek anodik ve katodik aşırı gerilimlerde, Tafel denklemi olarak bilinen,

$$h = \pm a \pm b \ln i \qquad (1.3)$$

bağıntısı uygulanabilir. Bu bağıntıya göre $h=0$ iken $i = i_{kor}$'dur. Tafel denklemine göre anodik potansiyel arttıkça akım yoğunluğunun sürekli artması gerekir. Ancak pasifleşen metallerde pasifleşme potansiyelinden sonra akım azalarak anodik akım pasiflik akımına ulaşır. Yani pasifleşme potansiyelinden sonra Tafel bağıntısı geçerliliğini yitirmektedir.

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir. Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlediği akım, korozyon akımıdır. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle akım-potansiyel eğrilerinden korozyon akımı ve potansiyelinin nasıl bulunduğuna dair bir örnek diyagram Şekil 1.2'de verilmiştir. Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir. Bu bölgenin güvenli olabilmesi için, korozyon potansiyelinden en az 40 – 50 mV sonra başlaması ve akımın 10 kat artmasına kadar devam etmesi gerekmektedir. Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise anodik yöndeki katodik akımın ya da katodik yöndeki anodik akımın katkılarını içerir. Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi laboratuar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde pratikte bazı zorlukları vardır. Genellikle Tafel eğrileri şekilde verildiği gibi düzgün olmazlar. Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin her ikisi de birbirini korozyon potansiyelinde kestiğine göre, düzgün elde edilen bir tanesinin ekstrapolasyonu da yeterlidir. Eğrinin ekstrapolasyonu ile korozyon akımını eğri üzerinde okumak olanaklıdır.



Şekil 1.2. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon hızının belirlenmesi.

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi; aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir.

1.5.2. Polarizasyon Direnci Yöntemi

Bir başka elektrokimyasal korozyon hızı belirleme yöntemi olan, akım-potansiyel eğrilerinin oluşturulup, bunların yorumlanması temeline dayanan "Polarizasyon Direnci" yönteminde ise küçük bir potansiyel aralığında yüzey az miktarda polarize edilir ve akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Bu sayede, akım-potansiyel eğrilerinden, korozyon hızı hakkında daha güvenilir bilgi edinilebilir. Bu amaçla, açık devre potansiyeli dolaylarında en fazla ± 10 mV'luk potansiyel aralığında oldukça düşük tarama hızlarında potansiyel taraması yapılarak elde edilen akım – potansiyel eğrilerinin eğiminden polarizasyon direnci belirlenmektedir (Şekil

1.3). Korozyon potansiyeli yakınında oluşan polarizasyon eğrilerinin lineer bölgedeki eğimine $R_p = (\Delta E/\Delta i)$ polarizasyon direnci denir. Deneysel olarak tayin edilen bu direnç korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilir. Bu amaçla Stern ve Geary tarafından bulunan aşağıdaki denklem kullanılır.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \left(\frac{1}{i_{kor}}\right)\left[\frac{(b_a.b_c)}{2,303(b_a+b_c)}\right] \tag{1.4}$$

$$B = \frac{(b_a.b_c)}{2,303(b_a+b_c)} \tag{1.5}$$

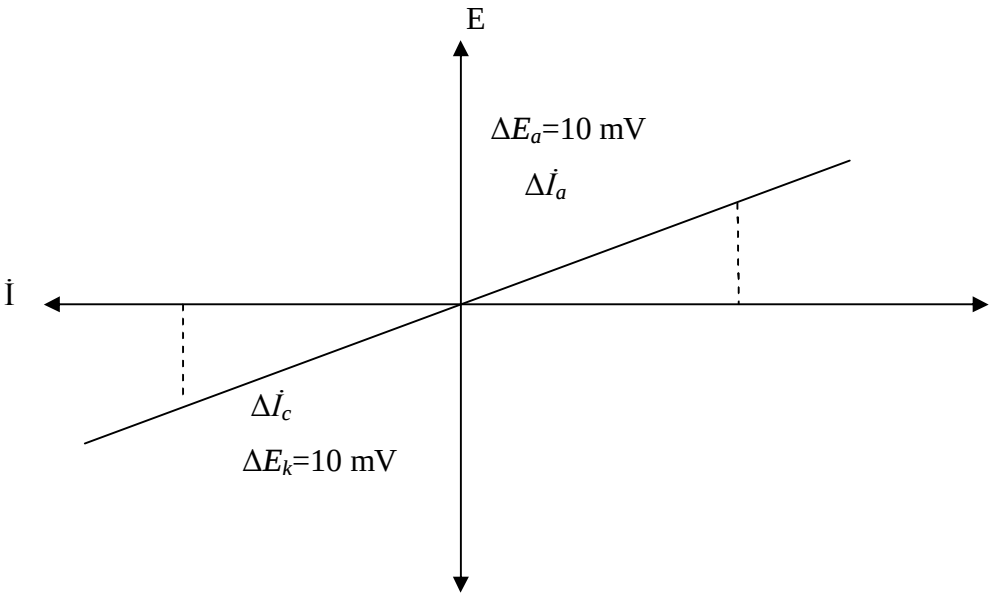
$$R_p = \left(\frac{1}{i_{kor}}\right).B \tag{1.6}$$

$$i_{kor} = B.R_p^{-1} \tag{1.7}$$

bu bağıntıda R_p polarizasyon direnci, B ise anodik (b_a) ve katodik (b_c) Tafel eğimlerine bağlı bir sabittir. ΔE ve Δi farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan potansiyel ve akımdır. Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay bir yöntemdir. Deney elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir üreteçten değişken bir direnç yardımıyla, deney elektrodu ile karşı elektrot arasına belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon potansiyeli orijin olarak kabul edilerek iki ya da üç nokta daha belirlenirse (yaklaşık 10 mV) aralığında hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğim hesaplanır (Şekil 1.3). Çizilen eğrinin eğimi polarizasyon direncini vermektedir.

1.5.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

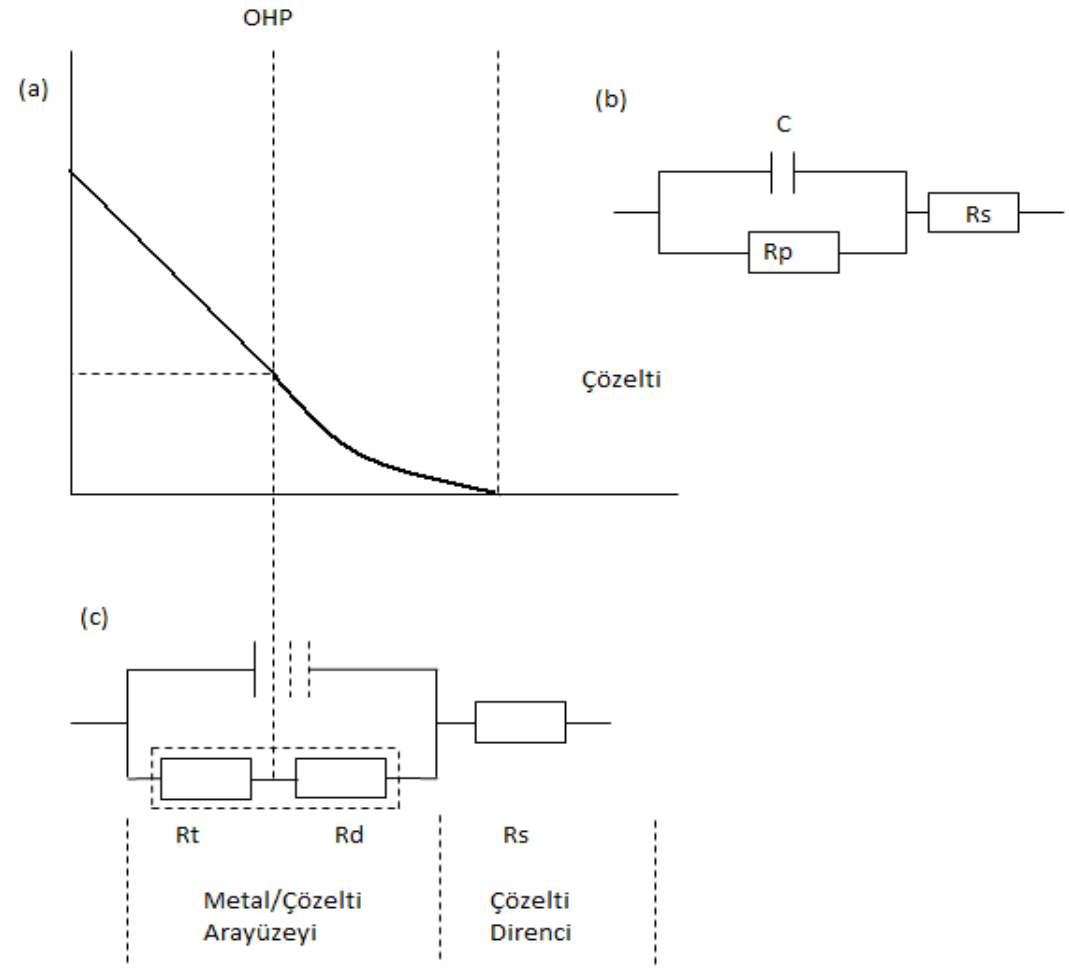
Korozyon hızı ölçmelerinde doğru ve hızlı ölçme sağlayan yöntemler önemlidir. Bunun içinde daha çok elektrokimyasal yöntemlerin uygulandığı daha önceden belirtilmişti. Ancak, bu yöntemlerle elde edilen sonuçların doğruluğu tartışmalıdır. Zira, söz konusu yöntemlerin doğası gereği dıştan uygulanan gerilim,



Şekil 1.3. Polarizasyon direnci yöntemi ile çizilen *i* - *E* grafiği.

metalin yüzey yapısını bozmaktadır. Ayrıca, elektrokimyasal ölçüm sonuçlarının değerlendirilebilmesi için korozyon kinetiğinin iyi bilinmesi gerekir. Korozyonun kinetiğini tam olarak saptamak zordur ve dıştan uygulanan gerilimin yüzey olaylarını daha karmaşık hale getireceği açıktır. Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın (Şekil 1.4.a) C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak Şekil 1.4.b'deki elektronik eşdeğer devre verilmektedir.

Yukarıda bahsedilen olumsuzluklar göz önüne alındığında, uygulan gerilimin en küçük olduğu ve bu nedenle yüzey olaylarının en az etkilendiği polarizasyon direnci yöntemi uygulanabilir niteliktedir. Alternatif Akım İmpedans (AC) yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi çalışmaları yakın geçmişte önem kazanmıştır. AC yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden daha doğru sonuç vermesi beklenmektedir. Ayrıca yüksek dirençli ortamlarda da ölçüm yapabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sayılmaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ve çözeltinin iç kısmı



Şekil 1.4. Metal/Çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılım (a. Şematik) ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları, (b. Kabul edilen genel şema, c. Önerilen yeni şema).M:Metal, E:Metalin elektrolit içindeki potansiyeli, $E^{'}$:Zeta potansiyeli, OHP: Dış Helmholtz tabakası, C:Çift tabakanın kapasite eşdeğeri, Rt: Yük transfer direnci, Rd:Difüz tabaka direnci, Rp:Polarizasyon direnci, Rs:Çözelti direnci (Erbil, 1987).

arasındaki dirençlerden oluşan bir "elektronik eşdeğer devre" tasarlanarak, polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmaktadır. Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak Şekil 1.4.b.'deki elektronik eşdeğer devre şeklinde tanımlanabilir.

Şekil 1.4.b.'de verilen şemada, R_s çözelti direncini, C_{dl}, çift tabakanın kapasite eşdeğeri, R_p polarizasyon direnci olarak tanımlanabilir. Böyle bir

elenktronik devre için toplam impedans aşağıdaki bağınyı ile hesaplanabilir.

$$Z = R_s + \frac{Rp}{1 + jWCRp} \tag{1.8}$$

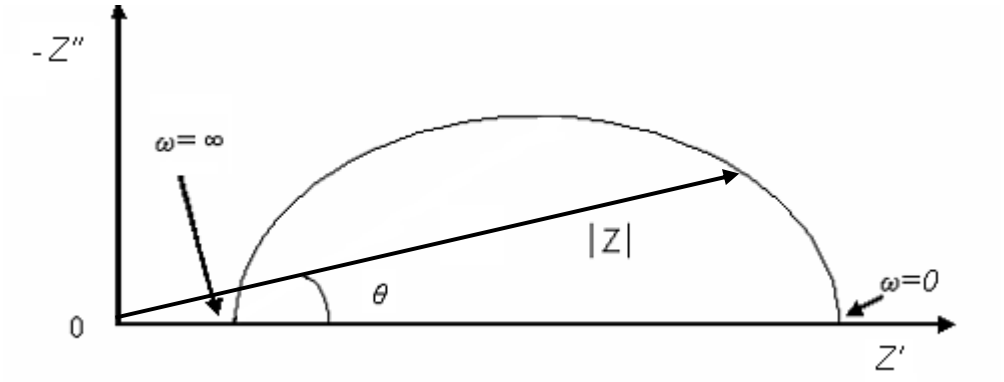
Bu bağıntıda ise, W alternatif akım frekansını ($W=2\pi f$) göstermektedir ve $j=(-1)^{1/2}$'dir. 1.8. bağıntısının düzenlenmesi ile,

$$Z = R_s + \frac{Rp}{1+(WCRp)^2} - j\,\frac{WCRp^2}{1+(WCRp)^2} \tag{1.9}$$

bağıntısı elde edilir. Son bağıntının sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek impedans (Z'), son terim ise kompleks impedans (Z'') olarak tanımlanır. Bu şekilde elde edilen deneysel veriler aracılığıyla Z' 'e karşı Z'' grafiğe geçirildiğinde Şekil 1.5.'te gösterilen kompleks bir diyagram elde edilir. Şekil 1.5'te verilen θ faz açısı olup, sanal impedans / gerçek impedans oranının antitanjantına eşittir.

Teorik olarak AC yöntemiyle verilen R_p ile korozyon potansiyeli (E_{kor}) arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$R_p^{ac} = \left(\frac{dE}{di}\right)_{E=E_{kor}} + R_d \tag{1.10}$$



Şekil 1.5. AC yöntemiyle elde edilen diyagramın şematik gösterimi.

Bu bağıntıda R_d difüz tabaka direncidir ve bunu belirlemek teorik olarak güç olmakla birlikte, R_d'ni bulmak için teorik olarak elde edilmesi beklenen eğri (yarım daire) ile deneysel olarak elde edilen eğriler arasındaki sapmanın kaynağını bulmak gerekir. Bu amaçla, yukarıdaki diyagramın daha çok düşey eksenindeki impedansın sapan kısmı için bazı düzeltme faktörleri sayesinde elektrokimyasal yolla, çözünmekte olan metalin korozyon hızı için güvenilir bilgiler edinilebilir.

Eşitlik 1.8 ve 1.9 yardımıyla;

$$R_s + R_p = \lim_{w \to 0} (Z`) \tag{1.11}$$

$$R_s = \lim_{w \to \infty} (Z`) \tag{1.12}$$

Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde, ancak sistemin aktivasyon denetimli olması halinde polarizasyon direnci metal / çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen yük transfer direncine (R_t) karşılıktır. Diğer taraftan alternatif akım impedans yöntemiyle (1.8) ve (1.12) bağıntıları yardımıyla elde edilen polarizasyon direncinin sadece yük transfer direncini ifade etmesi olanaksızdır. A.C. impedans yöntemiyle elde edilen R_p direnci iki bileşene ayrılmalıdır. Bu bileşenlerden biri metal/çözelti ara yüzeyinde yük transferi ile ilgili olan yük transfer direncidir (R_t). Diğer bileşen ise çift tabakanın difüz bölgesi ile ilgili olan difüz tabaka direncidir (R_p). Difüz tabakada yük transferi olmadığı bilinir ancak, iyon hareketlerine karşı R_d gibi bir direncin olacağı dikkate alınmalıdır. Buna göre toplam direnç yani polarizasyon direnci;

$$R_p = R_t + R_d \tag{1.13}$$

şeklinde olur.

Alternatif akım impedans yönteminde kullanılan teknik elektrokimyasal impedans spaktroskopisi olarak da belirtilir. Elde edilen sonuçlar Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde de verilmektedir (Tüken, 2007).

1.6. Polimer Kimyası

İnsanların yaşamlarını kolaylaştıran plastik, lif, elastomer vb. ürünlerin sentetik yöntemlerle üretilmesi polimer kimyasının gelişmesiyle gerçekleşmiştir. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerden dolayı sadece kimyada değil birçok bilim dalında (Makine, Tekstil, Fizik, Tıp vb) incelenir, kullanılır.

Monomer: Birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir.

Polimer: Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküldür.

Yinelenen Birim (veya Mer): Monomerden polimer oluşurken veya oluştuğunda monomerin kimyasal gösterimidir. Polimerlerin yinelenen birimlerinin yapısından monomerin veya çıkış maddesinin ne olduğu tahmin edilebilir.

Polimeri, zincire benzetebiliriz. Zincir halkalarından oluştuğu gibi polimerde monomerlerden oluşur. Bu yüzden polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır.

Polimerlerin 1 mol'üne karşılık gelen kütlesine polimerin mol kütlesi denilmektedir. Polimerlerin sentezi sırasında polimerizasyon ortamında oluşacak zincirlerin uzunluğu kontrol edilemez. Polimerizasyonun her aşamasında farklı büyüklüklerde polimer molekülleri bulunur ve polimerizasyon sonunda elde edilecek polimer içinde aynı durum geçerlidir. Bu yüzden polimerler için verilen mol kütlesi değerleri kesin değil ortalama sayılardır. Ayrıca polimerlerin mol kütlesinin büyüklüğü polimerin türüne ve kullanım yerine göre değişir.

Polimerler; kaynaklarına göre doğal, sentetik şeklinde ikiye ayrılır. Ana zinciri oluşturan atomların türüne göre organik ve anorganik polimerler, sentez tepkimelerinin mekanizmasına göre basamaklı ve katılma polimerleri, ısı karşısındaki davranışlarına göre termoplastikler ve termosettingler, zincirlerinin fiziksel biçimlerine göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler şeklinde kendi içlerinde farklı olarak gruplandırılabilir (Saçak, 2002).

Tek tür monomerden başlanılarak sentezlenen polimere homopolimer denir. Kopolimer zincirlerinde ise kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunur. Kopolimerlerin zincirlerinde kimyasal yapıları farklı üç monomer bulunursa terpolimer tanımlaması kullanılır.

1.6.1. Tarihsel Gelişim

Sentetik polimerler bulunmadan önce, doğal kauçuk, selüloz, nişasta, vb. gibi doğal polimerik maddeler endüstride kullanılmaktaydı. Doğal polimerlerin kullanımı, çok eski tarihlere kadar 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 sildiği 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 sellüloid'tir. Araştırmacı, pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor (kâfuru) ile etkileştirerek, plastik teknolojisinin ilk ürünü olan bu yarı-sentetik polimeri hazırlamıştır.

Amerikalı bilim adamı L. H. Baekeland, 1907'de tamamen sentetik olan fenol-formaldehit 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 çok sayıda önemli polimer sentezlenmiştir. II. Dünya Savaşı, polimer teknolojisinde inanılmayacak kadar hızlı bir gelişmeye neden olmuştur. Savaştan sonraki 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.

Polimer teknolojisinde son dönemlerdeki en önemli gelişmelerden biri olan iletken polimerler, 1977'li yıllardan beri bilinen ve uygulamaları olan malzemelerdir. Bilim adamları iletken plastiklerin teknoloji dünyasında büyük değişikliklere yol açacağına inanıyorlar. Bu malzemeler, askeri amaçlarla kullanıldıkları gibi, sağlık bilimleri, elektronik, bilgisayar teknolojisi gibi pek çok alanda kullanım alanı buldular. 2000 yılında da, California Üniversitesi'nden Alan Heeger, Pennsylvania Üniversitesi'nden Alan MacDiarmid ve Tsukuba Üniversitesi'nden Hideki Shirakowa, polimerlerin hangi koşullarda akım geçirdiklerini belirleyen çalışlmalarıyla Nobel Kimya Ödülü'nü aldılar. Polimerlerin gelişim tarihçesindeki önemli sentezler kronolojik olarak Çizelge 1.1' de sunulmuştur.

1.6.2. Polimerizasyon

1.6.2.1. Kimyasal Polimerizasyon

Polimerlerin sentezinde gerçekleştirilen kimyasal tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından iki temel polimerizasyon yöntemi altında incelenir. Birincisi basamaklı polimerizasyondur ki bu yöntemle elde edilen polimerlere basamaklı polimer denir. İkincisi katılma polimerizasyonudur. Bu yöntemle elde edilen polimerlere katılma polimeri denir.

Basamaklı Polimerizasyon: Basamaklı polimerleri kondensasyon, ester değişimi, üretan oluşumu, Diels-Alder katılması, aromatik nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri gibi tepkimelerle sentezlemek mümkündür. Bunlar arasında

kondensasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuvarlarda sentezine ve üretimine en uygunudur. Bu yüzden basamaklı polimerizasyon yerine kondensasyon polimerizasyonu ve basamaklı polimer yerine kondensasyon polimeri kavramları kullanılır

Çizelge 1.1. Polimerlerin kronolojik gelişimi

	Materyal ve Çalışmacı
1880'den önce	Pamuk, 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 bütinal), kırılmaz bardak
1937	Polistiren
1938	Naylon –66 lifleri *(Carothers)*
1940	İzobütilen –İzopren elastomeri *(Sparks ve Thomas)*
1941	Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)
1943	Fluorokarbon reçineleri (Teflon) *(Plunkett)*
1943	Silikon; Poliüretan *(Baeyer)*
1947	Epoksi reçineleri
1950	Poliester lifleri *(Whinfield ve Dickson)*
1957	Yüksek yoğunluklu (lineer) polietilen (HDPE)
1957	Polipropilen; Polikarbonat
1959	Cis-polibütadien ve cis-poliizopren elastomerleri
1960	Etilen-propilen kopolimer elastomeri
1965	Stiren-bütadien blok kopolimeri
1970	Poli(etilen tereftalat) (PET)
1971	Polifenilen Sülfid
1977	Shirakawa, MacDiarmid ve Hegeer'in iletken poliasetileni sentezlemeleri

Katılma Polimerizasyonu: Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı her aşamada tepkime ortamında yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Katılma polimerizasyonu çiftleşmemiş elektronu bulunan serbest radikallerden yararlanılarak başlatılabilir. Bu radikalik katılma polimerizasyonudur. Polimerizasyon sırasında, ortamda farklı kimyasal ya da fiziksel yöntemler kullanılarak serbest radikaller üretmek mümkündür. Örneğin bazı organik maddeler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunur. Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleriyle tepkimeye girerek zinciri büyütebilir. Katılma polimerizasyonunda ise büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır. Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleriyle aktifliklerini yitirirler. Polimerizasyon ortamındaki değişik tepkimeler aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Örneğin aktif iki zincir radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilir ve monomer katma yeteneği olmayan ölü polimer zincirine dönüşebilir. Bir zincirden diğerine bir atomun aktarılması (genelde hidrojen atomu) bir başka sonlanma türüdür. Doymamış bağlar taşıyan bileşikler genelde katılma polimerizasyonuyla polimerleşir.

1.6.2.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Sentetik polimer 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 gerekliyse kimyasal polimerizasyon tercih edilen yöntemdir. Elektropolimerizasyonda tercih edilen yöntemlerin başında potansiyostatik (sabit

potansiyel uygulamalı) yöntemler ve galvanostatik (sabit akım yoğunluk uygulamalı) yöntemler gelmektedir.

Kimyasal polimerizasyondakinin aksine polimerik ürünün; polimer film elektrot, ince tabakalı bir sensor ya da mikro teknolojiye yönelik bir kullanımı amaçlanıyorsa elektrokimyasal sentez tercih edilir. Kullanım amacına uygun kaliteli bir film elde edebilmek için yükseltgenme işlemi sırasında uygulanan potansiyelin kontrol edilebilir olması, dolayısıyla da sentezin her aşamasının kontrol edilmesinin sağlanması gerekmektedir. Ayrıca elektrokimyasal sentezde, yükseltgenme anot olarak seçilen bölgede gerçekleştiğinden, ürün de aynı bölgede birikir ve böylelikle ürünün istenilen noktada oluşması sağlanabilmektedir. Elektrokimyasal sentezle elde edilen polimerler yükseltgenmiş durumda olduğundan, yüksek iletkenliğe sahiptir. 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 iletkenliğinin değişmesine yol açmaktadır. Diğer bazı kimyasal tepkimelerle yapının ve iletkenliğinin değişmesi sağlanabilmektedir. Elektrokimyasal polimerleşme tepkimelerinin iki önemli özelliği vardır. Birincisi başlama ve sonlanma adımlarını iyi kontrol edebilen yeni bir polimerleşme yöntemi sağlaması, ikincisi ise sahip olduğu elektrokimyasal stokiyometriyle iletken polimerin gelişmesini sağlamasıdır.

Elektropolimerizasyonun kinetiği ve mekanizması özellikle polianilin ve polipirol için birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Literatürde verilmiş bileşiklerin çok çeşitli olması nedeniyle genel bir şema verilememektedir. Bununla birlikte, hemen hepsi için ilk basamak bir katyon radikalinin oluşmasıdır (Patois, 2010). 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 iyonunun 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 oluşumuna neden olan paralel dimerizasyon reaksiyonları da

gerçekleşir. Çözeltideki inaktif iyonlar radikal iyonların stabilizasyonu için önemli rol oynarlar (Iwao, 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 verimin düşmesine yol açabilir. Genellikle monomerin oksidasyonu tersinmez bir proses olup polimerin tersinir redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyellerden çok daha pozitif (anodik) potansiyellerde meydana gelir (Inzelt, 2000). Platin üzerinde anilinin oksidasyonu ve polimerizasyonu otokatalitik bir prosestir. Spesifik etkileşmeler, çekirdekleşmenin ve film gelişiminin hangi doğrultularda, hangi boyutlarda (fiziksel gelişiminin) gerçekleşeceğini belirler.

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 iletkenliğine 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, 2002a). 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 morfolojisi (sıkılığı, şişmesi, kabarması) çözeltinin bileşimi ile çözeltide bulunan iyonların türü ve çözücü moleküllerinin plastikleştirici etkisi ile doğrudan ilişkilidir.

Elektropolimerizasyonun otokatalitik özelliği bulunduğundan 2-10 çevrim sonrasında döngünün üst pozitif potansiyel sınırını aşağı çekmek suretiyle yükseltgenmiş polianilinin (pernigranilin form) 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 (Kraljic, 2003).

1.6.3. Polimerlerin Karakterizasyonu

1.6.3.1. Spektroskopik Yöntemler

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi yöntemidir. Homonükleer (N_2, O_2, Cl_2 v.b.) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınını absorplar ve infrared spektrumu verir.

İnfrared spektroskopisi yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez UV-Vis ve NMR spektroskopisi ile birlikte uygulanır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spektrumu, ultraviyole spektrumuna göre karışıktır. Bunun nedeni infrared ışınları enerjilerinin moleküllerin titreşim seviyelerinde bulunmaları ve molekülde birçok titreşim seviyelerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünde iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir.

Bileşiklerin infrared spektrumlarının alınması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, bileşiğin gaz, saf sıvı, çözelti ya da katı oluşuna göre değişir. Fakat bileşiğin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşimler değişeceğinden dolayı gaz, saf sıvı, çözelti ve katı hal için farklı bantlar çıkar. Bu nedenle spektrumun hangi yöntemle alındığı mutlaka belirtilmelidir. Katı örneklerin spektrumunu almak için kulanılan üç yöntem; KBr tableti hazırlanması, pasta hazırlanması ve NaCl üzerinde katı film oluşturulmasıdır.

Kırmızı ötesi yapı değerlendirilmesinde kolaylık olsun diye spektrum bölgelere ayrılır. Bunlar en basit şekliyle fonksiyonlu grup bölgesi (4000 – 1500 cm^{-1}) ve parmak izi bölgesidir (1500 – 400 cm^{-1}).

Polimerlerin infrared spektrumları değerlendirilirken genellikle monomerin spektrumu ile kıyaslanır. Spektrumdaki pikler küçük moleküllerin spektrumlarına göre daha yayvan olur. Bu da o monomerin polimerleştiğine dair önemli bir kanıttır. Eğer bir kopolimer sentezlenmişse o kopolimeri oluşturan monomerlerin homopolimerlerinin spektrumları ile kıyaslama da yapılabilir.

Polimerlerin karakterizasyonunda kulanılan bir başka yöntem ise UV-Visible Spektroskopisidir. Mor ötesi ışıması dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır ve elektromagnetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10-200 nm uzak mor ötesi, 200-400 nm bölgesine mor ötesi bölgesi denir. 400-800 nm bölgesi ise görünür bölgedir. UV ve görünür bölge spektrometreleri yapı aydınlatmasında oldukça etkilidir. Özellikle organik moleküllerde konjugasyonun derecesini ve aromatiklik hakkında bilgi vermektedir. UV-Vis spektrometresinden elde edilen bilgi, kırmızı ötesi ve NMR spektrometrelerinde elde edilen bilgileri desteklemede kullanılır.

Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi, moleküllerdeki atomların elektromagnetik ışımanın belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır. Mor ötesi ve kırmızı ötesi spektrumları, moleküllerin sırasıyla mor ötesi ve kırmızı ötesi ışımalarını soğurarak elektronik titreşme düzeylerinin uyarılmasıyla ortaya çıktığı gibi, NMR spektrumları da bazı atom çekirdekleri tarafından elektromagnetik ışımanın radyo dalgaları bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkar. Hem atom numaraları hem de atom kütle numaraları çift olanlar hariç bütün atom çekirdekleri, küçük bir mıknatıs olarak davranırlar, yani magnetik momentleri vardır. Magnetik alan yokluğunda çekirdeklerin magnetik momentleri her yönde yönlenirler. Güçlü bir magnetik alanda ise çekirdekler alanla aynı ya da zıt yönde yönlenirler. Bu yönlenmeler sırasıyla, düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelirler. Düşük enerji düzeyinde bulunan çekirdeklerin sayısı, yüksek enerji düzeyinde bulunanlardan biraz daha fazladır.

Düşük enerji düzeyine karşılık gelen durumda rf ışıması soğurulursa çekirdeklerden bir kısmı daha yüksek enerji düzeyine geçerler ve yüksek enerjili durumdan tekrar düşük enerjili duruma dönerler. Bu olaylar, sırayla soğurma (uyarma) ve durulma (relaksasyon) olarak bilinir. Soğurulan rf ışımasının frekansı,

uygulanan magnetik alan şiddetiyle orantılıdır. Sonuçta dinamik bir denge oluşur ve buna çekirdeğin magnetik rezonansı denir; karşılık gelen soğurma bandı bir sinyal (pik) olarak kısaca NMR piki olarak kaydedilir. Bir NMR spektrumu dört tür bilgi verir;

a) Piklerin sayısı, moleküldeki değişik türdeki çekirdeklerin sayısını verir.
b) Piklerin yerleri, çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini (onun magnetik alandan etkilenmesini belirleyen bağlar ve atomlar) gösterir.
c) Piklerin bağıl alanları, her tür çekirdeğin bağıl sayısını verir.
d) Piklerin yarılma durumu, hangi çekirdeğin birbirinden etkilendiğini gösterir.

Çeşitli kimyasal bileşiklerin yapısının aydınlatılmasında kullanılan NMR tekniği hidrojen, karbon gibi atomların çekirdekleri üzerine kurulmuştur. Yapı aydınlatılmasında kullanılan en önemli tekniklerin başında gelir. Polimerlerin NMR spektrumları fonksiyonel grupların yerlerini vermekle beraber, polimerizasyonun hangi yerden oluştuğu konusunda da bilgi verebilir. Bu da polimerizasyon mekanizmasının aydınlatılmasında kullanılabilecek oldukça önemli bir noktadır.

1.6.3.2. Termal Analiz Yöntemleri

Polimer zincirleri, polimer örgüsü içerisinde düzenli bir şekilde istiflenerek kristal yapıda bölgeler oluşturabilmektedir. Polimer zincirinin kendisini oluşturan monomere bağlı olarak söz konusu kristal örgüsü değişebilmektedir. Kristal örgüdeki bu farklılaşmalar da polimerlerin kullanım alanlarının belirlenmesindeki en önemli parametrelerden birisidir. Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları denir. Bu yöntemler arasında termogravimetri (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA), diferansiyel taramalı kalorimetriyi (DSC) sayabiliriz (Skoog, 1998).

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla

doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak kaydedilir.

Diferansiyel termal analiz (DTA) tekniği, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. Genelde, sıcaklık programı uygulanırken, numunenin sıcaklığı T_s zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, numune ve referans maddesi ısıtılır. Numune ve referans madde sıcaklığı (T_r) arasındaki fark T_r ($DT=T_r-T_s$) izlenerek numune sıcaklığına karşı grafiğe alınır.

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), numune ve referansa kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak ısı akışı arasındaki farkı, inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Diferansiyel taramalı kalorimetri ile diferansiyel termal analiz arasındaki temel fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır. Her iki yöntemde kullanılan sıcaklık programları birbirine benzerdir. Diferansiyel taramalı kalorimetri, termal yöntemler arasında günümüzde en fazla kullanılanıdır.

1.7. 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 yönelik ilgi ve merak ortaya çıkmıştır. 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 (Bhadra, 2009).

Bu yeni materyallerin hazırlanmasında ve karakterize edilmelerinde elektrokimyanın ve elektrokimyacıların önemli rolü vardır. Bu materyallerin kontrollü olarak sentezlenmeleri ve belli bir oksidasyon basamağına getirilmeleri elektrokimyasal tekniklerle kolayca sağlanabilmektedir. Elektriksel iletkenliğe sahip polimerik malzemelerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulama alanlarına yönelik araştırmalar halen elektrokimyanın en çok çalışılan konularındandır. İletken polimerlerin yapısına çeşitli katkıların (dopingleme) eklenmesi ile iletkenliklerinin çok daha artırılabildiği bilinmektedir. İletken polimerlerin 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.

1.7.1. İletken Polimerlerin 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 iletken polimerlere mahsustur ve bu materyallerin cazibesini arttırmaktadır. Polimerlerin oksidasyon basamağı değiştirildiğinde yalnızca iletkenliği değil aynı zamanda renk gibi başka özellikleri de değişir (Çizelge 1.2). Polimerin renginin yükseltgenme basamağına bağlı değişmesi birçok pratik uygulamada yararlanılabilecek bir özelliktir (Koyuncu, 2009).

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 (Uchimoto, 2005; Wang, 2010).

Konjuge çift bağlar içeren polimerler pozitif ya da negatif olarak yüklenebilmelerine rağmen yapılan çalışmalar daha çok p-doping durumunun gerçekleştiğini göstermiştir (Hillman, 2007). 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 artırılması mümkün olmaktadır (Kar, 2010). Bu aralıkta bir iletkenlik değeri metallerle kıyaslanabilecek büyüklüktedir. Bazı polimerlerin iletkenlikleri Çizelge 1.3'te verilmektedir. Polimerin elektriksel olarak yüklenmesi sırasında, matriksin yükü artıkça 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 ilişki, beklenenin aksine metallerdeki gibi değildir. Kuantum kimyasal beklentilerle uyumlu olarak elektron spin resonans (ESR) ölçümleri de polimer film içerisinde eşleşmemiş spinlerin bulunduğunu göstermiştir.

Çizelge 1.2. Oksidasyon basamağı ile polimer özelliklerinin değişimi

Oksidasyon basamağı	**İndirgenmiş hal**	**Yükseltgenmiş hal**
Stokiyometri	Katyon içerebilir	Anyon içerir
Renk	Şeffaf ya da parlak	Koyu
Elektronik iletkenlik	Yarı iletken	Metalik
İyonik iletkenlik	Düşük	Yüksek
Suya ilgisi	Hidrofobik	Hidrofilik

Çizelge 1.3. Bazı polimerlerin iletkenlikleri

Polimer	Poliasetilen	Polipirol	Politiyofen	Polifenilen (vinilen)
İletkenlik(S/m)	$1,5x10^6$	$2,0x10^5$	$1,0x10^4$	$1,0x10^5$

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^-, Br^-, ferrosiyanür, hidrazin ve hidrokinonun PANi üzerinde yükseltgenmeleri, oksijen ve bromun poliparafenilen üzerinde indirgenmeleri (Ding, 2009; Maouche, 2009).

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 prosesinin 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 yüzey de polarize edilebilir özelliktedir. Bazı durumlarda reaktiflerin film/çözelti ara yüzeyinden geçerek polimer fazında (polimer matriksi içerisinde) ve hatta metal/polimer ara yüzeyinde tepkimeye girdiği bilindiğinden reaksiyon bölgesinin saptanabilmesi için daha çok sayıda çalışma yapılması gereklidir. Bununla birlikte bir tepkime gerçekleştiriliyorsa tepkimenin polimer/çözelti sınırının içinde mi (makro gözenekli yapılar) yoksa dışında mı gerçekleştiğinin ayırt edilmesi zorunludur. Bu alanda gözde olan diğer bir konu da geçiş metalleri ile modifiye edilen iletken polimerlerdir. Geçiş metalleri ile katkılanmış iletken polimerlerde katalitik merkezler bulunmaktadır. 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 (Peng, 2009; Yu, 2010; Xia, 2010).

1.7.2. 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 (Rahman, 2011). Tersinir küçük bir etki ile, örneğin yapıya bir çeşit iyonun dahil edilmesi gibi, iletken polimerin özelliklerinde önemli değişikliklere yol açılabilmektedir. Katılan iyonun boyutları veya hazırlama tekniği değiştirilerek redoks özellikleri değiştirilebilir.

Teknik önemi büyük olan bir uygulama alanı spektroskopik cihazlarda elektromanyetik girişimi perdeleme etkisini önleme amacıyla kullanılmalarıdır. Polianilin, polipirol, politiofen ve türevleri bu alanda en çok kullanılan iletken polimerlerdir. Polivinilklorür, polivinilasetat ya da başka bazı çok bilinen polimerik materyallerin, karbon siyahı yerine dolgu maddesi olarak kullanılmaları

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 polianilinin bu amaçla kullanıldığı bilinmektedir.

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 çalıştıklar bilinmektedir (Wang, 2011).

İletken polimerler gözenekli yapıda olduklarından membran olarak gaz veya sıvıların ayrılmasında kullanılabilirler. Kimyasal olarak hazırlanan PANi filmleri gazlar için membran görevi görürler (Adhikari, 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 hacimleri değişmektedir. 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. Polianilin, polipirol, politiyofen ve bunların türevleri bu amaçla kullanılırlar (Rahman, 2011). En çok kullanılan malzeme olduğundan, iletken polimer kaplı yumuşak çelik elektrotlar en çok çalışılmış olsa da, diş hekimliğinde kullanılan materyaller için de çeşitli denemeler yapılmıştır. Korozyonun önlenmesinin mekanizması ve etkinliği henüz yeterince açık

değildir. Ancak polimer kaplamanın yüzeyde bir tür bariyer gibi davranarak, metalik malzemenin korozif ortamla temasını önlediği bilinmektedir (Gonzalez, 2011).

1.8. Polipirol

1.8.1. Polipirol Sentezi, Özellikleri ve Uygulamaları

Geçtiğimiz yıllarda, konjuge çift bağlar içeren iletken polimerler üzerinde daha fazla sayıda araştırmalar yapılmıştır (Panah, 2010; Sharifirad, 2010). Bu iletken polimerlerden özellikle polipirol (PPy) pratik uygulamalara yönelik olarak düşünüldüğünde, diğer iletken polimerlere kıyasla bazı avantajlara sahiptir. Elektronik iletkenliği diğer polimerlere oranla daha yüksektir, elektrokimyasal ya da kimyasal yolla kolayca sentezlenebilir ve elde edilen ürünün termal kararlılığı ve mekanik özellikleri oldukça iyidir. Bu avantajlarından ötürü çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bunlardan bazıları; biosensorler, gaz sensorleri (NO_2, SO_2 gibi), iletim amaçlı kablolar, anti elektrostatik kaplamalar, katı elektrolitik kapasitörler, elektrokromik cihazlar ve ekranlar, polimerik esaslı bataryalar, elektronik cihazlar. Polipirol (PPy) filmler pirolün kimyasal ya da elektrokimyasal oksidasyonu ile kolaylıkla sentezlenebilirler, ancak kolaylıkla çözülerek ya da eritilerek biçimlendirilemiyor olması bir dezavantaj teşkil eder. PPy'nin ve kompozitlerinin nitrik asit ile muamele edilmiş çelik ve demir üzerine adhezyonu oldukça kuvvetlidir ve korozyona karşı koruyabilecek niteliktedir (Nguyen, 2004). Polipirolün korozyonun önlenmesine yönelik kullanımının diğer polimerlere kıyasla avantajları

- Bu polimerin heterosiklik monomer yapısı metalik malzemelerin korozyonu üzerinde inhibitör etkisine sahiptir (Erbil, 1984).
- Polipirol bilinen bir çok çözücüde çözünmez ve bir çok kimyasal etkiye karşı oldukça kararlıdır (Jank, 2004).
- Polipirolün iletken olması, polimer filmin üzerine koruyuculuğu artırıcı bir başka tabakanın elektrokimyasal yolla kaplanmasına olanak sağlar (Tan, 2003; Bereket, 2009).

Polipirol sentezi için elektrokimyasal ya da kimyasal yöntemlerden herhangi birisinden yararlanılabilir. Ancak elektrokimyasal sentezin kimyasal senteze göre bazı avantajları vardır. Kimyasal sentez sırasında genellikle $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2 ve Fe^{+3}, Cu^{+2}, Cr^{+6}, Ce^{+4}, Ru^{+3} ve Mn^{+2} gibi geçiş metallerini içeren çeşitli tuzlar gibi yükseltgeyiciler kullanılmaktadır (He, 2003). Yine kimyasal sentez sırasında anyonik yüzey aktif maddelerin ortama eklenmesinin verimliliği artırdığı ancak aynı zamanda iletkenliğin düşmesine neden olduğu belirtilmektedir (Omastova., 2003). Kimyasal sentez ile elde edilen ürünün ortamda bulunan diğer maddelerden arındırılması için süzme ve filtrasyon gibi zaman gerektiren işlemlere gerek duyulmaktadır. Öte yandan kimyasal olarak sentezlenen polipirolün ihtiyaca göre biçimlendirilmesi ve istenilen boyuta getirilmesi ya da bir metal yüzeyine kaplanması başlı başına bir sorundur. Kimyasal yolla elde edilen PPy'nin kimyasal ve mekanik özelliklerinin sentez sırasındaki yükseltgen/monomer derişimleri oranına bağlı olduğu bilinmektedir. Elde edilen PPy'nin porozitesi oldukça düşük olup katı ve sürekli bir plaka halinde elde edilebilmektedir. PPy için termal bozunma sıcaklığı 180-273°C aralığında iken camsı geçiş sıcaklığı 160-170°C arasındadır (Mazeikiene, 2002). Filmin kararlılığına doğrudan etki eden bir özellik yapıdaki dallanmalardır. Sentez sırasında zincir uzunluğunun dallanma üzerine etkisinin olmadığı ancak sıcaklığın etkili olduğu bilinmektedir . PPy'nin yüzeyi, filmin kalınlığına ve polimer matrikste yer alan dopantın yapısına ya da büyüklüğüne bağlı olmaksızın farklı büyüklüklerde küreciklerden meydana gelmiştir (Turhan, 2011).

PPy'nin sulu ortamda gerçekleştirilen elektropolimerizasyonu ile metal yüzeylerinin kaplanması bazı avantajlara sahiptir.

- Sulu çözeltiler kullanılması hem maliyeti düşürür hem de çevre açısından tercih edilir.
- Bu teknik, polimerin oluşumu ve yüzeye kaplanması işlemlerinin bir tek basamakta gerçekleşmesine olanak sağlar.
- Sentez oda sıcaklığı, düşük akım ve potansiyel değerlerinde gerçekleştirildiğinden ekonomiktir.
- Kaplamanın özellikleri elektrokimyasal prosesin parametrelerinde değişiklikler yaparak kolayca değiştirilebilir.

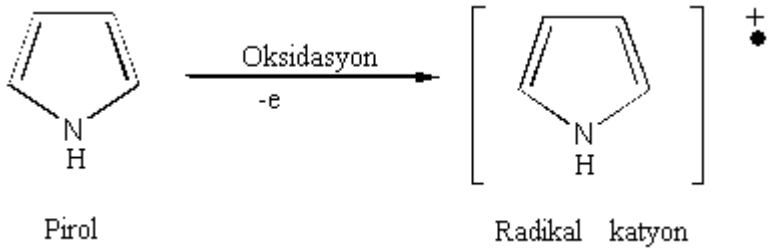
PPy'nin elektrokimyasal sentezi sırasında akım yoğunluğu oldukça önemli bir parametredir. Düşük akım yoğunluklarında PPy'nin sentezi sırasında film henüz daha çok ince iken, tek boyutlu zincir yapıları şeklinde gelişir. Akım yoğunluğunun artırılması halinde ise iki boyutlu mikroskobik yapılar meydana gelir. Polimerin iletkenliği yapısı ile doğrudan ilişkilidir ve iki boyutlu yapının iletkenliği daha yüksektir. Aynı zamanda iletkenliği sıcaklık değişimlerinden pek etkilenmez, bu durum pratik uygulamalarda kullanılan polimerler için aranan bir özelliktir.

Asidik ve bazik koşullarda PPy filmlerinin oluşması ile ilgili mekanizmalar incelendiğinde bunların birbirlerinden farklılıklar gösterdiği anlaşılmıştır. Galvanostatik yöntemle alkali koşullarda PPy sentezlenmesi sırasında, akım uygulanmaya başladığı anda yüzeyde ince bir oksit tabakası meydana gelir ve yüzey hızla pasifleşir. Ardından pirolun elektropolimerizasyon potansiyeline ulaşıldığında yüzeyde siyah renkli polipirol kaplama oluşmaya başlar. Yapılan çalışmalar, alkali koşullarda oluşturulan PPy filmlerinin yeterince kararlı olmadığını ve iletkenliklerinin azaldığını göstermiştir (Saidman, 2003).

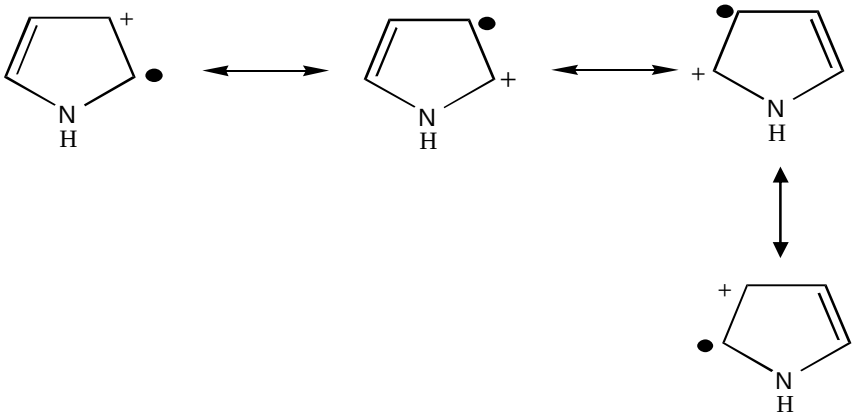
Asitli çözeltilerde galvanostatik yöntemle PPy'nin oluşumu üç ayrı basamaktan meydana gelir. İlk basamak metalin pasifleşmesi ile ilgilidir ve gerekli indüksiyon süresi olarak adlandırılır. İlk olarak metal çözünerek metal katyonları oluşur ve bu iyonlar ortamda okzalat iyonları ile birleşerek metal okzalat kristallerini meydana getirir. Bu kristaller yüzeyde gelişerek metal yüzeyinin pasifleşmesini sağlar. Oluşan kristaller monoklinik-α ve ortorombik-β olmak üzere iki ayrı yapıda bulunurlar ve gelişirler. Elektrokimyasal prosesin parametreleri, çözelti pH'sı ve uygulanan akım yoğunluğu gibi, indüksiyon periyodu üzerine oldukça etkilidirler. Reaksiyonun ikinci basamağı pirolün yüzeyde elektropolimerizasyonu ve yüzeyin kaplanmasıdır. Oluşan polipirol siyah renkte ve küresel yapıdadır (Turhan, 2011).

1.8.2. Polipirolün Oluşum Mekanizması

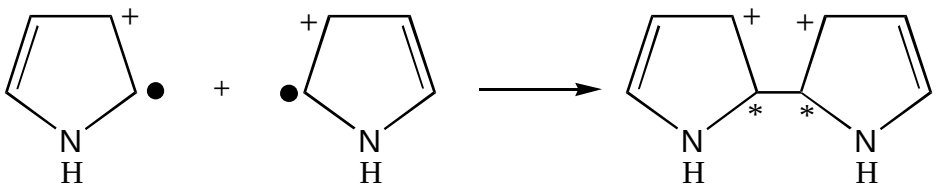
1. Basamakta bir pirol molekülü dışarıya bir elektron vererek radikalik bir katyon oluşur.



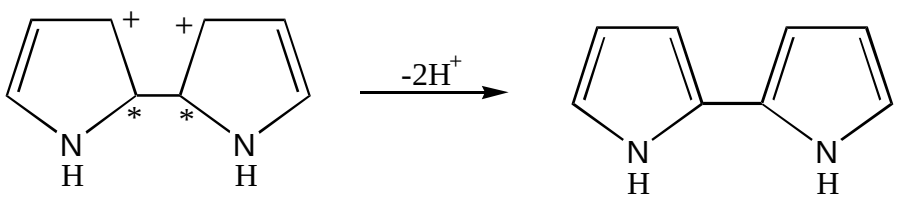
Oluşan bu radikalik katyonun rezonans halleri aşağıda verilmiştir:



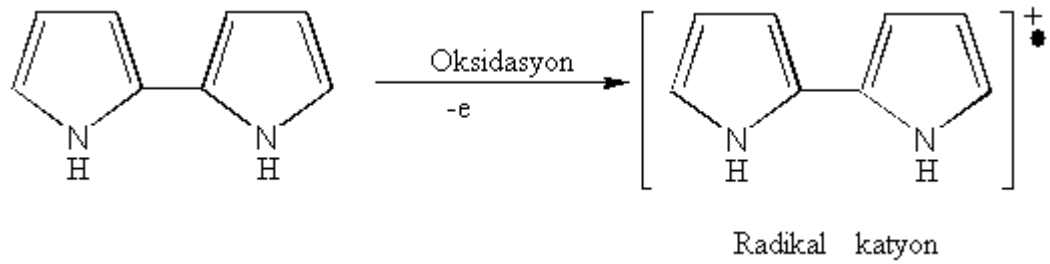
2. Basamakta oluşan radikalik katyon diğer bir radikal ile birleşir



3. Basamakta deprotonasyon gerçekleşir ve 2 H^+ iyonu dışarı verilir:



4. Basamakta oluşan dimer molekülü bir elektron vererek yeni bir radikal meydana getirir.



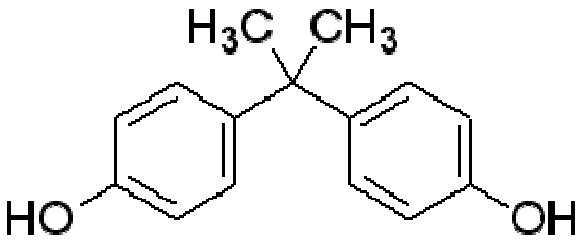
Oluşan yeni radikal başka bir radikal ile birleşir ve tepkime bu şekilde zincirleme olarak devam eder (P.C. Wang, 2001).

1.9. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, öncelikle teknikte yoğun bir şekilde kullanılan bakır malzemelerin sülfürik asitli korozif ortamlardaki elektrokimyasal davranışları üzerine Bisfenol A'nın (BPA, Şekil 1.6) etkisi araştırılacaktır. Literatürde polipirol kaplamaların zamanla dirençlerinin düşmesinden dolayı yeterince korozyona karşı istenilen korumayı sağlayamadığı görülmektedir. Bunun en önemli nedenlerinden birisi olarak, kaplamalı malzemenin bulunduğu elektrolitik ortamdaki suyun ve iyonik bileşenlerin polimer filminin içine zamanla difüzlenip kaplamanın fiziksel ve elektrokimyasal davranışlarında önemli değişimlere neden olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı hidrofobik karakterde olan ve aynı zamanda polimerleşebilecek bir monomer olarak Bisfenol A kullanılarak yeni bir kopolimer elde edip yukarıda bahsedilen olumsuzlukların ortadan kaldırılması amaçlanmaktadır.

Bakır elektrodun elektrokimyasal davranışlarına BPA'nın etkileri belirlenecektir. Bunun için sülfürik asitli ortamda belirli konsantrasyonlarda Bisfenol A çözeltilerine daldırılan bakır elektrotlar için, belirli bekleme sürelerindeki açık devre potansiyelleri, AC İmpedans eğrileri, Anodik ve Katodik Akım-Potansiyel eğrileri elde edilecektir. Adsorpsiyon / inhibisyon çalışmalarının ardından, BPA'nın platin ve bakır elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal oksidasyon parametreleri araştırılacaktır. Bu çalışmalardan elde edilen parametreler doğrultusunda bakır

elektrot yüzeylerinde poliBPA, polipirol ve poli (pirol-co-BPA) kopolimer kaplamalar elde edilecektir. İletken polimer kaplamalar dönüşümlü voltametrik yöntem kullanılarak elde edilecektir. Kaplamalar elde edildikten sonra, kaplamaların korozyon performansının belirlenmesi için AC İmpedans ölçümleri, Anodik Akım-Potansiyel eğrileri, açık devre potansiyelinin zamanla değişimi gibi korozyon testleri yapılacaktır. Ayrıca, pirol kaplı bakır elektrot yüzeyine ince bir poliBPA filmi oluşturularak çift kaplamalı elektrot elde edilecektir. Çift kaplamalı elektrot için, kopolimer kaplı elektrottakine benzer şekilde, korozyon testleri yapılacaktır.



BisFenol A

Şekil 1.6. Bisfenol A'nın açık molekül yapısı.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

De Chialvo, M.R. R., Salvarezza, C., Vasquez Moll, D., Arvia, A.J., 1985; Döner diskli bakır elektrodlar kullanılarak 25°C'de NaCl içeren borat tampon (pH=9) çözeltilerindeki korozyon davranışları potansiyostat ve elektron mikroskobu yardımıyla araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; NaCl içeren zayıf alkali tampon çözeltilerde bakırın anodik polarizasyonla çizilen akım-potansiyel eğrilerinde en az üç potansiyel bölgesinin olduğu belirlenmiştir. Birinci potansiyel bölgesinde OH^- ve Cl^- iyonlarının elektrod yüzeyine adsorplanması sonucu bir pasif filmin oluştuğu, ikinci potansiyel bölgesinde yüzeye çöken $Cu(OH)_{ads}$ ve $CuCl_{ads}$'nin bozunarak elektrolit fazına geçmesi sonucu bakırın $CuCl_2^-$ halinde korozyona uğradığı ve üçüncü potansiyel bölgesinde ise artık korozyona uğrayan elektrod yüzeyinde çukurcukların oluştuğu kaydedilmiştir.

Crousier, J., 1988; Teflon ile kaplı bakır çubuğun, 25°C'de NaCl (0,1-1,5M) çözeltilerinde anodik ve katodik polarizasyon eğrileri, potansiyelin adım adım değiştirildiği potansiyostatik metodla elde edilmiştir.

Nötral ve nötrale yakın pH larda bakır yüzeyinde bakır oksit ve hidroksitlerinin oluşabileceği bilinmektedir. Böyle oksit ve hidroksit filimlerinin oluşması klorürlü ortamda bakır korozyonundaki olayların daha da karmaşık olmasına yol açar. Klorürlü ortamda bakırın çözünme reaksiyonu:

$Cu + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2^- + e^-$ şeklinde tek basamakta veya

$Cu + Cl^- \rightarrow CuCl + e^-$

$CuCl + Cl^- \rightarrow CuCl_2^-$ şeklinde iki basamakta

olabilir. Bu arada bakır oksit ve hidroksidi oluşabilir. Havalı ortamdaki indirgenme reaksiyonu : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ şeklindedir. Yüzeydeki çözünmeyen korozyon ürünleri anodik çözünme ve oksijen indirgenmesi reaksiyonlarının hızını azaltabilir. Bu çalışmada klorürlü çözeltide bakır korozyonunun $CuCl_2^-$ kompleksi ile olduğunu göstermiştir. Anodik çözünme hızı $CuCl_2^-$ nin çözeltiye difüzyon hızıyla orantılıdır. Düşük klorürlü ortamlarda başlangıçta CuCl oluşabilir. Daha sonra $CuCl_2^-$ halinde çözünme devam eder. Yüzeyde çözünmeyen korozyon ürünlerinin bulunması

oksijen indirgenmesini önlemez.

Sakmeche, N., Bazzaoui, Fall, M., Aeiyach, S., Jouini, M., Lacroix, J.C., Aaron, J.J, Lacaze, P.C., 1997; Sulu ortamda, sodyum dodesilsülfat misel çözeltisi kullanılarak tiyofen türevlerinin elektrokimyasal polimerizasyonuna çalışılmıştır. Bitiyofen ve 3,4-etilendioksitiyofen, destek elektrolit olarak lityum perkloratın kullanıldığı sodyum dodesilsülfat içeren ortamlarda platin yüzeyindeki oksidasyon parametreleri dönüşümlü voltamogramları kullanılarak belirlenmiş ve elektrokimyasal polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Sulu ortamda misel kullanılarak yapılan polimerizasyonla daha düşük potansiyellerde monomerlerin polimerleştirilmesi sağlanmıştır.

Zaid, B., Aeiyach, S., Lacaze, P.C., Takenouti, H., 1997; Sulu sodyum okzalat içeren ortamlarda çinko elektrod yüzeyinde iki aşamalı elektropolimerizasyon yöntemiyle polipirol kaplama elde edilmeye çalışılmıştır. Çinkonun reaktivitesini düşürebilmek için 0,2 M Na_2S içeren ortamda 0,35 $mA.cm^{-2}$'de anodik polarizasyonla elektrod ön işlemden geçirilmiştir. Daha sonra elektrokimyasal teknikler (dönüşümlü voltametri, kronopotansiyometri, AC impedans spektroskopi) uygulanarak pirol polimerleştirilmiştir. Düşük anodik potansiyellerde poröz yapılı filmler elde edilirken, daha yüksek anodik potansiyellerde koruma parametreleri çok daha üstün olan daha iyi bir kaplama elde edilmiştir. Özellikle 0,9 M pirol + 0,1 M $Na_2C_2O_4$ sulu çözeltisinde galvanostatik polarizasyon ve belirtilen ön işlem kullanılarak homojen ve yapışkan polipirol filmi elde edilebilmiştir.

Bruyne, A.D., Delplancke, J.L., Winand, R., 1997; Yumuşak çelik elektrod yüzeyinde okzalik asit ve sodyum sülfat içeren sulu ortamlarda polipirol film oluşturulmuştur. Kaplamanın morfolojisinin ve yapışkanlığının, kullanılan değişik elektrolitik ortamla ilişkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Polipirol filminin yapışkanlığının okzalik asit kullanılmasıyla arttığı, bunda da elektropolimerizasyon işlemi sırasında yüzeyde oluşan demir okzalatın etkin bir rol üstlendiği yapılan FT-IR analizleriyle belirlenmiştir.

Teshima, K., Yamada, K., Kobayashi, N., Hirohashi, R., 1997; Protik asit içermeyen çözücü olarak 1,2-diklorometanın kullanıldığı ortamlarda elde edilen

polyanilin filminin elektriksel iletkenliğine sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Yapılan elektrokimyasal incelemeler sonucunda, su ve proton donor grubu içermeyen organik ortamlarda polianilin filminin iletkenliğinin artan sıcaklıkla azaldığı, uygulanan çeşitli kantitatif analiz yöntemleri sonucunda ise düşük sıcaklıklarda yapılan polimerizasyon işlemiyle daha fazla miktarda ürün elde edilebileceği belirlenmiştir. Ayrıca, artan sıcaklığın polimer zinciri boyunca elektron transferini güçleştirdiğine de değinilmiştir.

Li, Y., Ouyang, J., 1999; Sulu ortamlarda pirolun elektrokimyasal polimerizasyonuna iyonik özellikte olmayan surfaktantların etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, nonafenol polietilenoksi (n) eter (OP_n, n=4, 7, 10, 15, 21), oktadesil polietilenoksi (20) eter (A-20) ve oktadekopolietilenoksi (10) eter (SE-10) gibi değişik iyonik olmayan surfaktantlar kullanılmıştır. OP_n ($n \geq 7$) eklenmiş sulu ortamlarda elde edilen polipirol filminin daha pürüzsüz olduğu ve mekanik etkilere karşı daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca OP_{10} ilaveli ortamlarda, sistematik olarak hazırlanan polipirol filminin mekanik özellikleri üzerine konsantrasyonun, çözeltinin pH değerinin, çözünen anyon türlerinin, polimerleşme akımının ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. pH=2, C_{TsONa}=1 mol/L, 0,1 mol/L pirol ve 0,1 mol/L OP_{10} içeren sulu ortamlarda yapılan polimerizasyon sonucu 127 MPa'a kadar dayanıklı ve kararlı, iletkenliği 54 S/cm olan polimer filmleri elde edilmiştir.

Iroh, J.O., Su, W., 2000; Polipirol ve poli(N-metilpirol) kaplı çeliğin korozyon testleri için DC polarizasyon ve Elektrokimyasal impedans spektroskopi (EIS) yöntemlerine başvurulmuştur. Deneysel sonuçlar, pirol kaplama varlığının çeliğin korozyon potansiyelinin daha soy potansiyellere kaymasına neden olduğunu ve çeliğin akım yoğunluğunu ve korozyon hızını önemli oranda azaldığını göstermiştir. Poli(N-metilpirol) kaplı çeliğin korozyon direncinin polipirole oranla daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Polipirol kaplamanın poli(N-metilpirol) kaplamaya oranla daha büyük yapışkanlık özelliğine ve daha yüksek koruma kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Sakmeche, N., Aaron, J.J., Aeiyach, S., Lacaze, P.C., 2000; Demir, yumuşak çelik, ve aluminyum üzerine poli-(3,4-etilendiokditiofen) filminin elektrodepozisyonu için sulu anyonik misel oluşturucularının kullanılması hakkında

araştırma yapılmıştır. Bu amaç için dönüşümlü voltametri ve kronoamperometrik yöntemlerden faydalanılmıştır. Destek elektrolit olarak lityum perklorat ve misel oluşturma materyali olarak da sodyum dodesilsülfat kullanılmıştır. Ayrıca, demir, yumuşak çelik ve aluminyumun oksidasyon ve pasivasyon koşulları lityum perkloratın yanı sıra sodyum ftalat varlığında da incelenmiştir. PEDOT filmi geliştirilmeden önce nitrik asit çözeltisi ile demir yüzeyinin ön işlemden geçirilmesinin elde edilen filmin yüzeye çok daha iyi tutunmasını sağladığı ve bu işlemin polimer kaplama gelişimini arttırdığı belirlenmiştir.

Kuramitz, H., Nakata, Y., Kawasaki, M., F, S., 2001; Bisfenol A'nın elektrokimyasal oksidasyonu ve karbon fiber elektrod yüzeyinde bisfenol A'nın elektrokimyasal polimerizasyonu araştırılmıştır. Bu amaçla voltametrik teknik uygulanmıştır. Destek elektrolit olarak sodyum sülfatın kullanıldığı değişik pH değerlerine sahip sulu ortamlarda bisfenol A'nın oksidasyon parametrelerinden, bisfenol A'nın alkali ortamlarda daha fazla oksidasyona uğradığı ve buna paralel olarak elde edilen polimer kaplama veriminin arttığı belirlenmiştir. pH=9,4 olduğu koşullarda doğrusal taramalı voltamogramlardan iki oksidasyon pikinin oluştuğu görülmüştür. Bisfenol A'nın pK_a sabitinin 9,8 olmasından hareketle nötral bisfenol A ve fenolat anyonunun oksidasyonuna karşılık gelen iki pik görülmüştür. Ayrıca fosfat tamponu ve değişik konsantrasyonlarda bisfenol A içeren ortama ferrosiyanid ilavesi ile oksidasyon mekanizmasındaki değişiklikler elektrokimyasal olarak takip edilmiştir.

Larmat, F., Soloducho, J., Katritzky, A.R., Reynolds, J.R., 2001; Poli[1,4-bis(pirol-2-yl)fenilen]'in, (PBPyP), redoks iyonu ve yük transfer mekanizması gibi elektrokimyasal ve elektronik özellikleri elektrokimyasal, optiksel ve electron spin resonance (ESR) spektroskopileri ve elektrogravimetrik yöntemler kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. PBPyP kaplamalar, değişik çözücü/elektrolit (asetonitril, propilen karbonat/$LiClO_4$, $NaClO_4$, $CsClO_4$ ve tetrabütilamonyum perklorat) sistemlerinde elektrokimyasal polimerizasyonla elde edilmiştir. Elektron bakımından zengin ve üç halkalı BPyP'ın düşük potansiyellerde polimerizasyonu sağlanmıştır. PBPyP elde edilirken kullanılan destek elektrolit materyalinin farklılaşmasının polimer kaplamanın oluşması esnasında dimerleşme aşamasında mekanizmaya etki

ederek altın elektrod yüzeyinde oluşan filmin karakteristik özelliklerine etki ettiği belirlenmiştir.

Wang, P.C., MacDiarmid, A.G., 2001; Pirol polimerizasyonunun yapıldığı sulu çözeltilere; klorür, metansülfonat ya da antraquinon-2-sulfonat anyonları ilave edilerek yüksek kalitede iletken ve yapışkan polipirol kaplamalar elde edilmiştir. Bu sayede farklı anyonlar varlığında elde edilen polimer kaplamaların farklı özelliklere sahip olmasında, dopant anyon türlerinin, elektrod olarak kullanılan metallerin doğasının ve film kalınlığının etkili olduğu görülmüştür.

Fenolan, A.M., Breslin, C.B., 2002; Pirol, nötral sodyum okzalat çözeltisinde, bakır elektrot yüzeyinde, homojen ve yapışkan bir polipirol film oluşturacak şekilde elektrokimyasal olarak elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar, okzalat varlığı, yeterince düşük potansiyellerde bakır okzalat pasif film tabakasını oluşmasına neden olduğu; daha yüksek potansiyellerde bu pasif tabaka sayesinde bakırın çözünmesinin engellendiği ve bu sayede zamanla oluşan homojen polimer tabakasının sıkı bir şekilde yüzeye tutunmasını sağladığı saptanmıştır. Ayrıca, polipirol kaplamanın sodyum klorür içeren asidik ve nötral ortamlardaki korozyon performansları incelenmiş ve kaplamanın yüzeyde büyük bir direncin oluşmasına neden olduğu belirleniştir.

Bazzaoui, M., Bazzaoui, E.A., Martins, L., Martins, J.I., 2002; Para-toluen sulfonat iyonu içeren asetonitril, nitrobenzen ve propilen karbonat gibi organik çözücülerin kullanıldığı ortamlarda, çinko elektrot yüzeyinde, polipirol filminin elektrokimyasal yöntemlerle elde edilmesine çalışılmıştır. Çinko elektrotların, sodyum sülfit içeren sulu çözeltilerle ön muameleye tutulmasıyla daha yapışkan ve homojen polimer filmlerinin elde edildiği belirlenmiştir. En yapışkan ve homojen filmlerin, para-toluen sülfonat içeren asetonitrilli ortamlarda elde edildiği belirlenmiştir. Ayrıca, bu ortamlarda, uygulanan galvanostatik tekniklerde daha düşük akım yoğunluklarının yeterli olduğu tespit edilmiştir.

Bazzaoui, M., Bazzaoui, E.A., Martins, L., Martins, J.I., 2002; Çinko-kurşun-gümüş alaşımı üzerinde asidik ve nötral organik ortamlarda, pirolün elektrokimyasal polimerizasyonunun sağlanmasına çalışılmıştır. Asetonitril, nitrobenzen ve propilen karbonat çözücülerinin tercih edildiği organik ortamlarda destek elektrolit olarak

para-toluen sülfonat kullanılmıştır. Pirolün polimerizasyonu için, birkaç farklı elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır (dönüşümlü voltametri, galvanostatik yöntem). Bu yöntemlerden, düşük akım yoğunluklarının kullanılmasıyla daha iyi polipirol filmleri elde etmede daha kullanışlı olanının galvanostatik yöntem olduğu belirlenmiştir. Yüksek kalitede ve kalın polipirol kaplamaların propilen karbonat içeren ortamlarda sağlandığı belirlenmiştir. Ayrıca, değişik miktarlarda çinko içeren ortamlarda, çinko içeriğinin artışına paralel olarak polipirol kaplamanın daha kaliteli bir şekilde gerçekleştiği saptanmıştır.

Otmacic, H., Stupnisec-Lisac E., 2003; Toksit özelliği olmayan imidazol türevlerinin nötral sodyum klorürlü ortamda, bakırın korozyonundaki inhibisyon etkinlikleri, elektrokimyasal polarizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca kütle kaybı ölçümlerinden de 7–28 günlük bekleme süreleri kullanılarak bu amaç için yararlanılmıştır. İmidazol türeverinin bakır yüzeyine adsorpsiyonunu belirlemek için Freundlich izoterminden yararlanılmıştır. Çalışma sonucunda, inhibitörlerin yüzeye fiziksel adsorpsiyonla tutundukları belirlendi. Dört farklı sıcaklıkta (25, 35, 45 ve 55 ^{0} C) yapılan çalışmalar sonucunda fenil halkası içeren imidazol türevlerinin daha etkin birer inhibitör oldukları ve değişik sıcaklıklarda yine fenil halkası içeren imidazol türevlerinin etkinliklerinde diğerlerine oranla daha fazla değişim meydana geldiği gözlenmiştir.

Abd El-Maksoud, A.S., 2003; 1M sülfürik asit çözeltisi içindeki bakırın, korozyon inhibitörü olarak, ftalazin türevleri elektrokimyasal polarizasyon ve ağırlık kaybı teknikleri kullanılarak test edilmiştir. Tüm çalışmalar 303 K sıcaklıkta yapıldığı, uygulanan potansiyel aralığı ± 25 mV ve tarama hızı 0,1mV/s olarak seçilmiş olup incelenen inhibitörlerin varlığında, bakırın korozyon hızında, dikkate değer ölçüde azalmanın olduğu görülmüştür. İnhibitör etkinliğinin inhibitör konsantrasyonuyla artığı ve inhibitörlerin karma tip olmalarına karşın katodik etkilerinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. İnhibitörlerin bakır yüzeyine adsorpsiyonlarının ise Langmuir izoterm modeline uygun olduğu bulunmuştur.

Kılınççeker, G., Dehri, İ., Erbil, M., 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 K) 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.

Zhang, D., Gao, L., Zhou, G., 2004; 40^0 C sıcaklıkta % 3 lük NaCl ve 0,5 M HCl çözeltisi içindeki bakırın korozyonu üzerine, bis-(1-benzotriazolmetilen)-(2,5-tiadiazol)disülfitin (BBTD) inhibitör etkinliği araştırılmıştır. Çalışma elektrodu olarak % 99,99 saflıkta bakır elektrot, referans elektrot olarak SCE ve yardımcı elektrot olarak da platin elektrot kullanılmıştır. –800 - +700 mV aralığında 1 mV/s tarama hızıyla polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Ayrıca 100 kHz, 0,05 Hz frekans aralığında 5 mV luk genliklerle EIS ölçümleri alınmıştır. Ayrıca 4 günlük bekleme süresi sonundaki ağırlık kaybı ölçülmüştür. BBTD'nin bu ortamda çok iyi bir korozyon inhibitörü olduğu ve karma tip korozyon inhibitörü olarak davranış gösterdiği görülmüştür. Verilerden bu inhibitörün anodik reaksiyon hızını, katodik reaksiyon hızından çok daha fazla etkilediği belirlenmiştir. FT-IR spektroskopisi ile Cu(I) iyonu varlığında BBTD'nin bakır elektrot yüzeyinde koruyucu bir film tabakası oluşturduğu belirlenmiştir.

Herrasti, P., Diaz, L., Ocon, P., Ibanez, A., Fatas, E., 2004; Polipirol filmlerin morfolojik, mekanik özelliklerine ve korozyon davranışlarına polimer kaplamanın elde ediliş şeklinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, aynı koşullarda çelik elektrotların yüzeyleri, sabit potansiyel, sabit akım ve dönüşümlü voltametri teknikleriyle lityum perklorat içeren ortamlarda polipirolle kaplanması sağlanmıştır. En iyi mekanik özellikteki pirol kaplama, öncesinde bir gün 80^oC sıcaklıkta bekletilmiş çelik elektrotlarda sabit akımlı yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Korozyon testlerinden de yine bu yöntemle elde edilmiş olan kaplamanın en yüksek dirence sahip olduğu anlaşılmıştır.

Ertaş, M., Çırpan, A., Toppare, L., 2004; Süksinik asit bis-(4-pirol-yl-fenil)ester iletken kopolimerinin sentez ve karakterizasyonu araştırılmıştır. Bu monomerin tiyofenle platin yüzeyinde homopolimerizasyonu, asetonitril-tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBAFB) ve diklorometan-TBAFB ortam koşullarında sabit potansiyelli elektroliz yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ITO elektrodu yüzeyinde bortriflorür-etileter (BF_3 Et_2O; BFEE) gibi kuvvetli bir

Lewis asidinin kullanıldığı ortamlarda elde edilen kaplamanın oldukça homojen karakterde olduğu yapılan yüzey incelemeleri sonucunda belirlenmiştir. Ayrıca, DSC analizleri yapılarak polimer filminin termodinamik parametreleri tespit edilmiştir.

Chen-Yang, Y.W., Li, J.L., Wu, T.L., Wang, W.S., Hon, T.F., 2004; Pirolun N-hidroksi alkil türevlerinin (N-(2-hidroksietiy)pirol, HE, ve N-(3-hidroksipiropil)pirol, HP) polimerizasyonu elektrokimyasal yöntemler kullanılarak sağlanmaya çalışılmıştır. PHE, PHP gibi homopolimerlerle birlikte Py/HE, Py/HP kopolimerleri de elde edilmiştir. Potansiyel-zaman profil sonuçları pirole oranla HE ve HP'nin polimerleşmesi için daha büyük potansiyellere gereksinim duyulduğunu ve N-hidroksialkil gruplarının yüksek konsantrasyonlarının sterik etkiye yapacağı katkıyla birlikte polimerleşme hızını azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca, Py/HE ve Py/HP kopolimerleri için gereken potansiyel değerlerinin birbirine yakın olduğu; şarj/deşarj ölçümlerinden PYHP82 kopolimerinin hazırlanan pirol polimerleri arasında en yüksek deşarj kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Kuramitz, H., Matsushita, M., Tanaka, S., 2004; Bir anot yüzeyinde; bisfenol A ve türevlerinin, elektrokimyasal yöntemler kullanılarak organik kirliliklerin polimerizasyonu üzerine bir araştırma yapılmıştır. Voltametrik yöntem kullanılarak bu bileşiklerin (Bisfenol A, Bisfenol S, Difenolik Asit) elektrokimyasal oksidasyonla, karbon fiber elektrot yüzeyinde, polimerik bir film oluşumu sağlanmıştır. Çalışmada karbon fiber elektrot geniş yüzey alanına sahip olduğundan tercih edilmiştir. Öncelikle sodyum sülfatlı ortamda fenolik bileşiklerin dönüşümlü voltamogramları elde edilmiştir ve bu voltamogramlardan oksidasyon parametreleri belirlenmiştir. Belirlenen bu potansiyeller dikkate alınarak her bileşik türü için sabit potansiyel değerleri uygulanarak, potansiyostatik olarak, organik bileşiklerin oksidasyona uğratılarak, bozunma parametreleri tespit edilmiştir. Fenolik bileşiklerin elektropolimerizasyon sonucu elde edilen polimer film kalınlığının oldukça ince olduğu literatürden bilinmektedir. Bu fenolik bileşiklerden elde edilen polimer filminin iletkenliğinin oldukça düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Fenolik bileşiklerin farklı konsantrasyonlarında yapılan potansiyostatik çalışmalarda parçalama oranları artan konsantrasyonla azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç her defasında sabit elektrot yüzeyinde elde edilen kaplama kalınlıklarının düşük

iletkenlikten dolayı sabit olmasına bağlanmıştır. Ortamdaki fenolik bileşik miktarını arttırmak daha fazla miktarda bu bileşiklerin parçalanmasına yol açmadığı belli bir limit değere ulaştıktan sonra okside olan madde miktarının da sabit kaldığı anlaşılmıştır. FT-IR ve UV/Vis teknikleri kullanılarak anot yüzeyinde oluşan polimer filmin karakterizasyonu yapılmış ve polimer filminin her çalışmada kullanılan monomerik yapıdan oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca, parçalama işlemi hareketli ortamlarda da (monomer içeren çözeltinin elektrokimyasal hücreye belirli bir hızda beslendiği bir sistemde) gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda hareketsiz ortam koşullarında elde edilen deneysel verilere paralel sonuçlar elde edilmiştir.

Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., 2004a; Bakır ve pirinç elektrod yüzeylerinde, dönüşümlü voltametrik yöntem kullanılarak, polipirol sentezlenmiştir. Destek elektrolit olarak okzalik asit kullanılmıştır. Ayrıca, 0,1M sülfürik asit içeren ortamlarda, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman eğrileri kullanılarak, elde edilen kaplamanın korozyon performansı incelenmiştir. Bakır ve pirinç elektrodlar için PPy kaplamanın korozyona karşı önemli ölçüde koruma sağladığı, polimer kaplamanın bakır elektrot yüzeyinde, pirinç elektroda oranla daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir.

Tüken, T., Arslan, G., Yazıcı, B., Erbil, M., 2004b; Dönüşümlü voltametrik yöntem kullanılarak, polipirol kaplı yumuşak çelik elektroda, ikinci bir polimer kaplama olarak elektrokimyasal olarak polifenol kaplanmıştır. Çok tabakalı organik kaplamanın korozyon performansı 0,05 M sülfürik asit içeren korozif ortamda denenmiştir. Bunun için, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyelinin zamana göre değişimi eğrileri kullanılmıştır. Çok tabakalı organik kaplamalı elektrodun, sadece polipirol kaplamalı elektroda göre korozyon performansının çok daha iyi olduğu, elektrodun korozif ortama daldırılışının 340. saatinde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda % 98,3'lük inhibisyon sağladığı tespit edilmiştir.

Bazzaoui, M., Martins, J.I., Bazzaoui, E.A., Reis, T.C., Matins, L., 2004; Sulu ortamda, bakır ve pirinç yüzeyinde, tek basamaklı prosesle, pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu araştırılmıştır. Dönüşümlü voltametri, galvanostatik ve potentiostatik yöntemlerin kullanıldığı çalışmada desteDönüşümlü

elektrolit olarak sodyum tartarat tercih edilmiştir. Galvanostatik yöntemle; bu ortamda elde edilen polipirol kaplamanın yüzeye çok kuvvetli bir şekilde tutunduğu ve oldukça homojen bir film görünümüne sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, pirincin elektrokimyasal polimerizasyonu için gerekli olan akım yoğunluğunun bakırınkinden daha büyük olduğu; HCl içeren ortamlarda, kullanılan DC polarizasyon ve kütle kaybı yöntemleri sayesinde, kaplamalı bakır elektrodun korozyon hızının pirol kaplama varlığı net bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir.

Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., 2005a; Lityum perklorat içeren asetonitrilli ortamda ($LiCl_4$-ACN), bakır elektrot yüzeyinde, elektrokimyasal olarak politiyofen elde edilmeye çalışılmıştır. Fakat, bakır yüzeyinin yeterince pasif olmamasından ve monomer oksidasyon aralığında bakırın hızlı bir şekilde çözündüğünden dolayı, bakırı korozyondan koruyucu bir film tabakası elde edilememiştir. Bunu engelleyebilmek için daha öncesinde yüzeyinde ince bir polipirol film tabakası oluşturulmuş bakır elektrot kullanılmıştır. ACN-$LiCl_4$ koşullarında polipirol kaplı bakır elektrot yüzeyinde politiyofen iletken polimer kaplaması elde edilmiştir. %3,5'lik NaCl içeren korozif koşullarda kaplamalı elektrotların korozyon testleri yapılmıştır. Bu amaçla elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli – zaman diyagramları kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, PPy/PTh kaplamanın bakır korozyonunu önemli ölçüde azalttığı ve daha uzun sürelerde korozyon hızını oldukça düşük seviyelerde tutabildiği tespit edilmiştir.

Heras, M.A., Lupu, S., Pigani, L., Pirvu, C., Seeber, R., Terzi, F., Zanardi, C., 2005; Fenolün oksidasyonunda; amperometrik sensor olarak kullanılmak üzere, elektrokimyasal polimerizasyon teknikleri uygulanarak, poli(3,4-etilendioksitiyofen)-poli(stiren sülfonat) kompozit polimeri elde edilip, geliştirilmeleri konusunda çalışılmıştır. Destek elektrolit olarak $LiClO_4$, çalışma elektrdu olarak da platin disk elektrod kullanılmıştır. Sulu ve organik ortamlarda Dönüşümlü voltametrik yöntemle elde edilen kaplamalardan, pH'ın 7,2 olduğu fosfat tamponu içeren ortamlarda fenolün oksidasyon parametrelerinin belirlenmesinde yararlanılmıştır.

Lalitla, A., Ramesh, S., Rajeswary, S., (2005); 1,2,4 triazol, 3-amino 1,2,4-triazol (ATA), 3-amino 5-merkapto 1,2,4 triazol (AMP), 3-amino 5-metiltiyo 1,2,4

triazol (AMTT) ve setil trimetil amonyum bromid (CTAB) ve sodyum dodesil sülfat (SDS) iyonik sülfaktantlarının asidik ortamdaki bakırın korozyonuna etkileri gravimetrik ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırılmıştır. Korozyon potansiyelleri, korozyon akım yoğunlukları, korozyon hızları ve inhibisyon etkinlikleri belirlenmiştir. Sonuçlar, inhibitör olarak denenen bu maddelerden en iyi inhibisyon etkinliğine sahip olanının AMTT olduğu ve sülfaktantlar arasında da SDS'nin CTAB'den daha etkin koruma sağladığı belirlenmiştir. Polarizasyon verileri, tüm inhibitörlerin karma tipten olduğunu ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak yüzeye adsorbe olduklarını göstermektedir.

Mendez, M.A., Suarez, M.F., Cortes, M.T., 2006; Platin, camsı karbon, titanyum dioksit ve polipirol modifiye elektrod kullanılarak, bisfenol A'nın (BPA) elektrokimyasal oksidasyonu araştırılmıştır. Çözücü olarak asetonitril ve su tercih edilmiştir. Elektrot yüzeyinde çözünmeyen oksidasyon ürünleri oluşmaması için pasivasyon yapılmamıştır. Sodyum perklorat içeren asetonitrilli ve sulu ortamlarda dönüşümlü voltametrik teknikle platin elektrod kullanılarak, bisfanol A'nın voltamogramları elde edilmiştir. Elde edilen voltamogramlardan BPA'nın asetonitrilli ortamda 1,25 V dolaylarında, sulu ortamda 0,75 V dolaylarında yükseltgendiği ve ileri yöndeki ilk döngü sırasında hızlı bir şekilde polimer filminin oluştuğu sonraki döngülerde akım yoğunluklarından oksidasyon hızının birden düştüğü görülmüştür. Elde edilen bu sonuç kaplamanın iletkenliğinin oldukça düşük olduğunu ve iletkenliğin bu şekilde düşük olmasından dolayı, film gelişiminin oldukça sınırlı olduğu anlaşılmıştır. Çalışmada platin elektrodan başka yukarıda bahsedilen çalışma elektrodlarının her biri için dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. Voltamogramlardan; titanyum dioksit elektrodun yüzeyinden herhangi bir sinyalin oluşmadığı, polipirol kaplı elektrodun platin elektroda göre daha düşük yükseltgenme piki verdiğini görülmüştür. Açık devre potansiyellerinde alternatif akım impedans spektroskopisi yöntemi kullanılarak impedans eğrileri elde edilmiştir. Çalışmanın bu bölümünde ise asetonitrilli ve sulu ortamlarda farklı BPA konsantrasyonları çalışılmış ve ortamdaki BPA miktarının platin elektrod yüzeyindeki polarizasyon direncine etkileri araştırılmıştır. Ortamdaki BPA derişimi 5 ppm ve üzerindeki koşullarda elde edilen impedans eğrilerinde yüzeydeki direncin

BPA içermeyen ortamda elde edilenden daha düşük olduğu görülmüştür. Artan BPA miktarı, metal yüzeyindeki hidrofilik karakterden ötürü BPA moleküllerinin elektrokimyasal çift tabakaya girmek yerine hidrofobik etkileşimler sonucu yüzeyde iyi bir şekilde adsorbe olmamasını sağlamaktadır. Ancak, daha düşük BPA derişimlerinde (2 ppm ve altındaki konsantrasyonlarda) BPA moleküllerinin platin elektrod yüzenine oldukça iyi bir şekilde adsrobe olduğu ve bunun sonucunda BPA içermeyen koşullara nazaran daha büyük polarizasyon direnç değerlerinin oluşmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Çözücü farklılığına ilişkin olarak, sulu ortamdaki adsoprsiyonun asetonitril koşullarındakine göre daha fazla olduğu ve sulu ortamlarda BPA'nın platin yüzeyindeki inhibisyon etkinliğinin daha büyük olduğu tespit edilmiştir.

Ferreira, M., Varela, H., Torresi, R.M., Tremiliosi-Filho, G., 2006; Farklı fenolik bileşiklerinin polimerizasyonuyla elde edilen polimer filmlerinin ve bu kaplamaların altın ve platin elektrot yüzeylerinin pasivasyon parametreleri etkisi araştırılmıştır. Fenol, m-kresol, 2,5-dimetiyfenol ve 2,3,5-trimetil fenolün Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) yöntemi kullanılarak farklı elektrot yüzeylerinde elektrooksidasyonla polimerizasyonları sağlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, altın elektrot yüzeyinde elde edilen polimerin daha homojen ve yüzeyi tamamen örttüğü belirlenmiştir. Platin yüzeyinde elde edilen polimerlerin ise, genel olarak poröz yapılı olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan her iki destek elektrot yüzeyinde elde edilen verilerden, sübstitüe fenollerin fenole oranla elektrooksidasyonunun daha kolay gerçekleştiği, bunun da fenolik yapıdaki sübstitüentten kaynaklanabileceği belirlenmiştir.

Martins Dos Santos, L.M., Lacroix, J.C., Chane-Ching, K.I., Adenier, A., Abrantes, L.M., Lacaze, P.C., 2006; Asidik ve nötral sulu ortamlarda bakır elektrot yüzeyinde polipirolun elektrokimyasal sentezi araştırılmıştır. Polipirol filminin kolaylıkla sentez edilebilmesi için destek elektrolit materyali olarak okzalik asit, sodyum okzalat, sodyum/potasyum tartarat ve sodyum salisilat kullanılmıştır. Pirol içeren ve içermeyen ortamlarda bu elektrolitlerin varlığında bakırın pasivasyonunu sağlamak için elektrokimyasal yöntemler uygulanmıştır. Okzalik asit içeren ortamlarda elde edilen kaplamanın düşük mekanik özelliklere ve daha düşük

homojen karaktere sahip olduğu belirlenmiştir. Okzalat içeren ortamlarda elde edilen polipirol filminin Cu(I) okzalat içermesi ve bunun pasif bakır yüzeyinde homojen ve yapışkan film elde etmede kullanışlı olmasından dolayı metali korumda ideal ortamın okzalat içeren ortam olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra salisilat iyonu içeren koşullarda filmin yapısında Cu(II) iyonlarının oluşturduğu komplekslerin var olduğu yapılan FT-IR analizleriyle belirlenmiştir.

De La Plaza, M.A., Izquierdo, M.C., 2006; Çözücü olarak asetonitrilin, destek elektrolit olarak da p-toluen sülfonik asidin kullanıldığı ortamlarda polipirol ve polipirol-poli[bis(fenoksifosfazen] kompozit filmlerinin oluşturulması üzerine polimerizasyon zamanlarının etkisi araştırılmıştır. 4,2 mA/cm^2 akım yoğunluğundaki galvanostatik koşullar altında 10-60 dk'lık periyotlarda filmlerin ve kompozitlerin gelişmesi takip edilmiştir. PPy'nin elektrooksidasyonu kaplamaların tamamında difüzyon kontrollü gerçekleştiği belirlenmiştir. Polimerizasyon zamanlarının artışıyla kaplamaların tamamındaki spesifik yük depolama kapasitelerinin azaldığı tespit edilmiştir. PBPP tüm polimerizasyon zamanları için iletkenliği arttırmıştır, fakat bekleme sürelerinin faklılaşmasının polimerizasyon etkinliği üzerine olan etkisinin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu belirlenmiştir. Spesifik yük depolama kapasitesinin ve iletkenliğin PBPP kalınlığıyla orantılı olarak arttığı saptanmıştır. Diğer taraftan, kalın kompozit kaplamalar için polimerleşme etkinliği düşüktür. Ayrıca, yüzey inceleme yöntemleri de kullanılarak polimerizasyon zamanlarının kaplama morfolojisi üzerine etkileri de araştırılmıştır. Zamanla çok daha homojen, stabil film ve kompozit elde edilebileceği görülmüştür.

Ravikiran, Y.T., Lagare, M.T., Sairam, M., Mallikarjuna, N.N., Sreedhar, B., Manohar, S., MacDiarmid, A.G., Aminabhavi, T.M., 2006; Bu çalışmada, polianilin-niobyum pentaoksit (PANI/Nb_2O_5) iletken nanokompozitleri elde edilmiştir. X-ray difraction (XRR), X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), SEM, transmition electron microscopy (TEM) ve termogravimetrik analiz (TGA) gibi yöntemlerle kaplama karakterize edilmiştir. Ayrıca, kompozitin AC iletkenlikleri belirlenmiş ve Nb_2O_5 içeriğinin artması sonucunda kaplama iletkenliğinin azaldığı, benzer şekilde dielektrik sabitinin de düşmesine neden olduğu belirlenmiştir.

Kaya, İ., Yıldırım, M., 2007; Bu çalışmada, poly-4-[(2-metilfenil) iminometil] fenolun sentez, karakterizasyon ve termal kararlılığı ile elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. 50-90^{o}C sıcaklık aralığında alkali ortamlarda, oksitleme materyali olarak O_2, H_2O_2 ve NaOCl kullanılarak kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler aracılığıyla belirtilen polimer sentezlenmiştir. Yapılan dönüşümlü voltametrik yöntemler sonucunda, polimerin sahip olduğu düşük iletkenlikten dolayı metal elektrod yüzeyinde az miktarda sentezlenebildiği, bu düşük iletkenliğinden dolayı elektronik, elektroaktif ve fotovoltaik uygulamalar için kullanışlı olmadığı belirlenmiştir.

Kılınççeker, G., Galip, H., 2008a; Klorür içeren oratmlarda, farklı sıcaklıklarda, asetat iyonlarının, bakırın korozyonuna olan etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla potansiyodinamik ve EIS (Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi) ölçümleri yapılmıştır. Korozyon hızları polarizasyon eğrilerinden ekstrapolasyon yöntemiyle belirlenmiştir. Anodik ve katodik reaksiyon hızları üzerine sıcaklık, iyonik türlerin varlığı, oksit film bileşiminin etkisi incelenmiştir. Serbest entalpi, entalpi, entropi ve aktivasyon enerjisi gibi termodinamik özellikler, akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen parametrelerden hesaplama yapılarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar, korozif ortama asetat iyonlarının eklenmesiyle bakırın klorürlü ortamdaki korozyon hızının azalttığını göstermiştir. Termodinamik hesaplamalar sonucunda; asetat iyonlarının, bakır yüzeyinde fiziksel adsorpsiyonla tutunduğu tespit edilmiştir.

Kılınççeker, G., Erbil, M., 2010; 0,1 M Na_2SO_4 içeren asidik, nötr ve bazik ortam koşullarında pirincin elektrokimyasal davranışlarına fosfat iyonlarının etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla potansiyodinamik ve EIS (Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi) teknikleri kullanılmıştır. Korozif ortama maruz bırakılan metal yüzeylerinin morfolojik yapılarının belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) tekniğinden yararlanılmıştır. Ayrıca, belirtilen koşullarda pirincin korozyonuna sıcaklık etkisi de araştırılmıştır. Elde edilen deneysel verilerden bazı termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar, sodyum sülfatlı ortamlarda fosfat iyonlarının, pirincin korozyon hızını azaltıp, inhibisyona neden olduğu tespit edilmiştir. Fosfat iyonlarının, pirinç metali

yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla tutunduğu ve koruyucu bir film tabakası oluşturduğu belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

- Platin levha (%100; 1x1 cm) elektrodu ve Bakır (%99.5;0.3 cm yarıçapında) çubuklardan hazırlanan bakır elektrotlar çalışma elektrotları olarak kullanılmıştır.
- Pirol, Bisfenol A: Analitik saflıktaki bu maddelerden, hazırlanan platin levha elektrot ve bakır elektrot yüzeylerinde polimerleşme ve kopolimerleşme materyali olarak faydalanılmıştır.
- Okzalik Asit: Analitik saflıktaki bu madde, polimerleşme ve kopolimerleşme çalışmalarında destek elektrolit olarak kullanılmıştır.
- H_2SO_4: Analitik saflıktaki bu maddeden korozif özellikteki deney ortamları hazırlanmıştır.
- CHI 604A ve CHI 660C Elektrokimyasal Analiz Cihazları: Elektrokimyasal tekniklerin uygulanabilmesi amacıyla belirtilen cihazlardan yararlanılmıştır.
- Zview2 Yazılımı: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi sonuçları kullanılarak, çalışılan elektrokimyasal sistemler için uygun eşdeğer devrelerin önerilmesinde kullanılmıştır.
- Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi Cihazı (FT-IR): Elektrot yüzeylerinde elde edilen polimer kaplamaların karakterizasyonunda kullanılmıştır.
- Scanning Electron Microscopy (SEM): Elektrot yüzeylerinde elde edilen polimer kaplamaların yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla kullanılmıştır.
- Termal Gravimetrik Analiz Cihazı (TGA): Elektrot yüzeylerinde elde edilen polimer kaplamaların termal davranışlarını belirlemek amacıyla kullanılmıştır.
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): Elektrot yüzeylerinde elde edilen polimer kaplamaların termal davranışlarını belirlemek amacıyla kullanılmıştır.
- Metal Parlatıcı, Zımpara Kâğıdı (1200; 1000; 800 ve 600 gritlik): Çalışma elektrotlarının yüzeylerini parlatmak için kullanılmıştır.
- Termostat: Deney ortamlarının sıcaklığını sabit bir değerde tutmak için kullanılmıştır.

- Pt Elektrot: Yardımcı elektrot olarak kullanılmıştır.
- Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot (Ag/AgCl): Referans elektrot olarak kullanılmıştır.
- Manyetik Karıştırıcı ve Mağnet: Çözeltileri karıştımak amacıyla kullanılmıştır.
- pH-Metre: Çözeltilerin pH'ını ölçmek için kullanılmıştır.

3.2. Metod

ü Öncelikle Bisfenol A'nın (BPA) sülfürik asitli ortamlarda platin levha çalışma elektrodu yüzeyindeki adsorpsiyon davranışları, elektrokimyasal alternatif akım impedans spektroskopisi tekniği (EIS), anodik ve katodik akım – potansiyel eğrileri yardımıyla belirlenmiştir. Aynı ortamda ve aynı elektrokimyasal yöntemler kullanılarak BPA'nın bakır yüzeyindeki adsorpsiyon davranışları ve inhibisyon etkinlikleri belirlenmiştir.

ü Platin levha çalışma elektrodu yüzeyinde Pirol, Bisfenol A ve Pirol-Bisfenol A içeren okzalik asitli ortamlarda, oda sıcaklığında ve farklı sıcaklıklarda, dönüşümlü voltametrik yöntem uygulanarak, polimerizasyon parametreleri belirlenmiştir (deney düzeneği Şekil 3.1'de verilmektedir). Bakır elektrot yüzeyinde de aynı işlemler tekrarlanmıştır. Uygun polimerizasyon parametreleri belirlendikten sonra bakır elektrot yüzeyinde farklı miktarlarda BPA içeren ortamlarda kopolimer kaplamalı elektrotlar elde edilmiştir. Elde edilen kaplamaların karakterizasyonu amacıyla FT-IR, DSC, TGA ve SEM analizleri yapılmıştır.

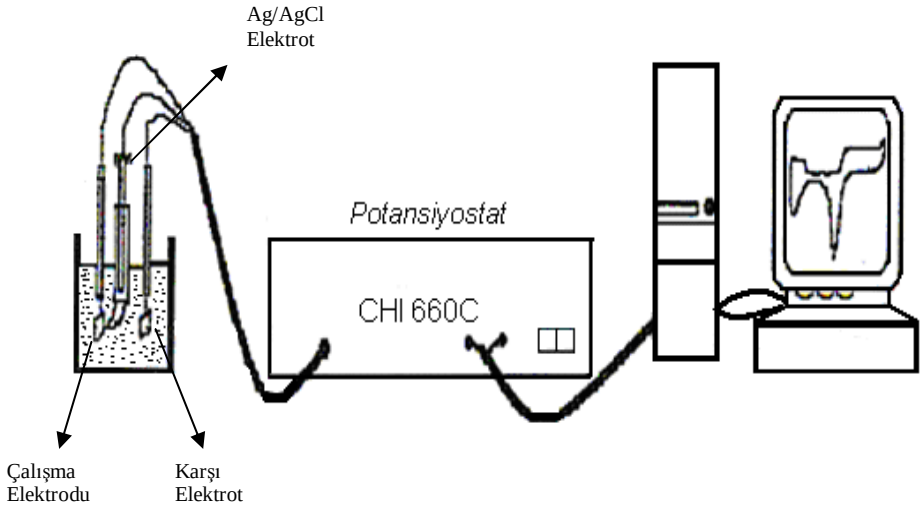
ü Elde edilen kopolimer kaplamalı bakır elektrotların korozyon davranışları, oda sıcaklığında, AC impedans tekniği ile Nyquist ve Bode Diyagramları, anodik polarizasyon eğrileri ve korozyon potansiyelinin zamanla değişimini veren eğriler elde edilerek aydınlatılmıştır.

ü Ayrıca, polipirol kaplı bakır çalışma elektrodu yüzeyinde, BPA kullanılarak ikinci bir polimer kaplama elde edilmiştir. Elde edilen çift kaplamalı bakır elektrotlar için de kopolimer kaplamalı bakır elektrotların korozyon davranışlarını belirlemede kullanılan test yöntemleri uygulanmıştır.

ü AC impedans ölçümleriyle açık devre potansiyelinde 10^5 Hz ile 10^{-3} Hz

frekans aralığında ve 5 mV'luk genlik uygulanarak Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Anodik polarizasyon eğrileri ise açık devre potansiyelinden başlanarak +0.900 V'a kadar 0.010 V/s'lik tarama hızı kullanılarak elde edilmiştir.

ü BPA saf suda oldukça az çözünmektedir. Çalışmada BPA derişimi 1000 ppm olacak şekilde belirli bir miktarda BPA tartılmış ve sıcak haldeki saf suya eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı üzerinde yaklaşık 1 saat kadar bekledikten sonra soğutulmuş ve çözelti saf suyla 1 L'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan bu stok çözeltiden diğer çalışma çözeltileri hazırlanmıştır.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal çalışmaların yapıldığı deney düzeneği.

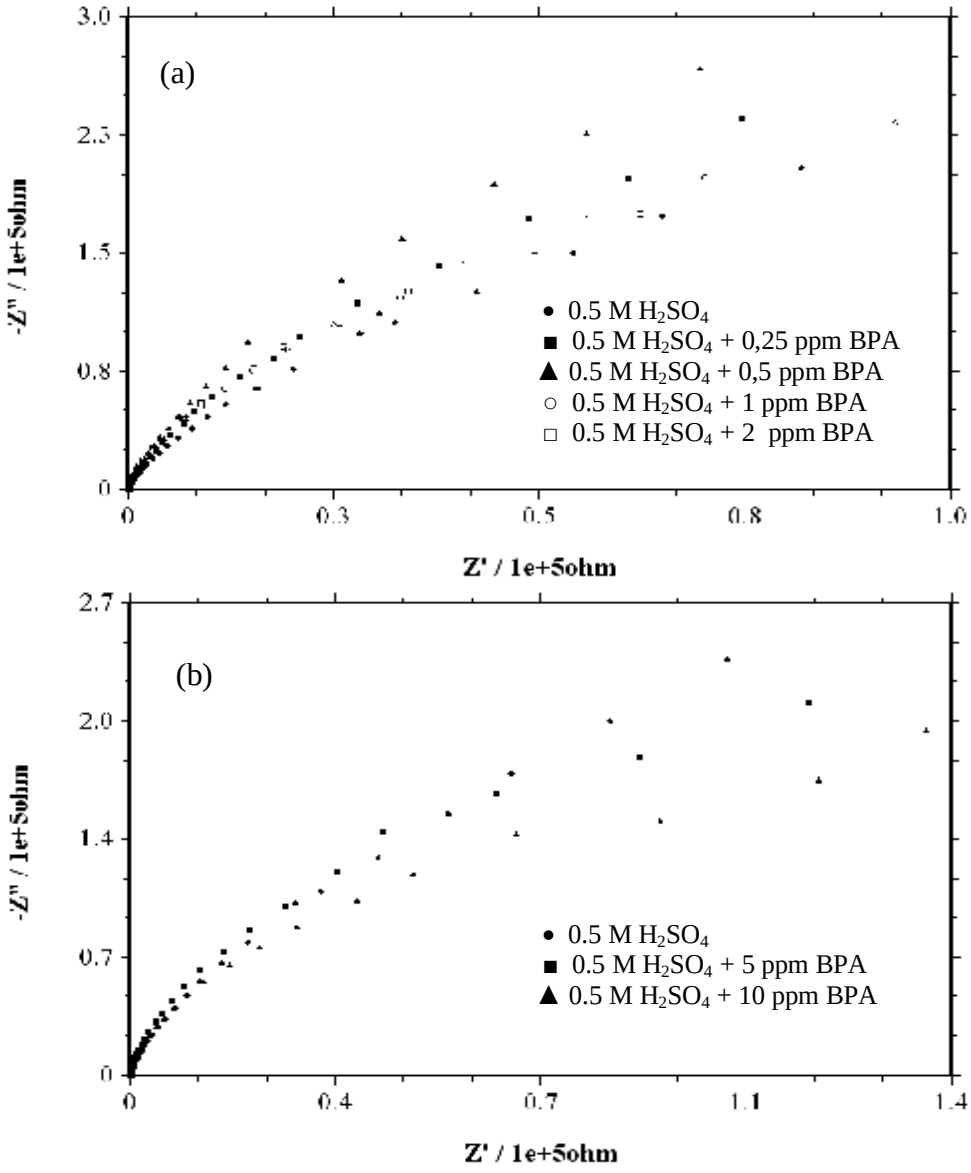
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Bisfenol A'nın Elektrokimyasal Davranışları

4.1.1. Bisfenol A'nın Platin Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Davranışları

Metallerin elektrokimyasal veya kimyasal yollarla doğadaki yükseltgenmiş formlarına dönüşmelerini yavaşlatarak korozyon kayıplarını azaltmak amacıyla sanayide yoğun olarak kullanılan tekniklerin başında inhibitör kullanımı gelmektedir. Kullanılan inhibitörler ağırlıklı olarak organik kökenli bileşiklerdir. İnhibitörler genel olarak metal yüzeyine fiziksel veya kimyasal yollarla adsorbe olurlar ve yüzeyde koruyucu bir film tabakası oluştururlar. Oluşan film tabakası metal yüzeyindeki polarizasyon direncini arttırarak metalin korozyon hızının yavaşlamasına neden olur. Bu durum, korozyon sonucunda oluşan ürünlerden kaynaklanan yüzeydeki pasif film tabakasının, metalin korozyon hızının kısmen azalmasına sebep olan pasiflik koşullarının sağlanması durumuyla benzerlik göstermektedir. Genel olarak bazı metaller içinde bulundukları ortam koşullarından oldukça kolay etkilenerek hızlı bir şekilde korozyona uğrarken bazılarındaysa korozyon reaksiyonları yavaş gerçekleşmektedir. Doğada elementel halde oldukça kararlı olan platin gibi metallerde ise korozyona karşı çok daha büyük bir direnç söz konusu olabilmektedir. Korozyon, metal yüzeyinin pasiflik koşullarını sağlaması durumunda çok düşük hızlarda devam etmektedir. Platin gibi reaksiyona girme eğilimi düşük metal yüzeylerinin ortamlardan kolay etkilenmediği bilinmektedir (Degn, 2002). Genel olarak, korozif ortam koşullarına karşı inert olan olan veya pasifleşebilen metal yüzeylerinde daha koruyucu film tabakaları veya daha kararlı kaplamalar elde edilebilmektedir. Bu bilgilerden hareketle Bisfenol A'nın oldukça korozif ortamlarda (0.5 M H_2SO_4) platin levha elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon davranışları araştırılmıştır. Bu kapsamda, platin levha elektrot kullanılarak, Bisfenol A (BPA) içermeyen ve farklı derişimlerde (0.25, 0.50, 1.0, 2.0, 5.0 ve 10 ppm) BPA içeren 0.5 M'lık H_2SO_4 çözeltisinde aynı bekleme sürelerinde (2 saat) alternatif akım impedans

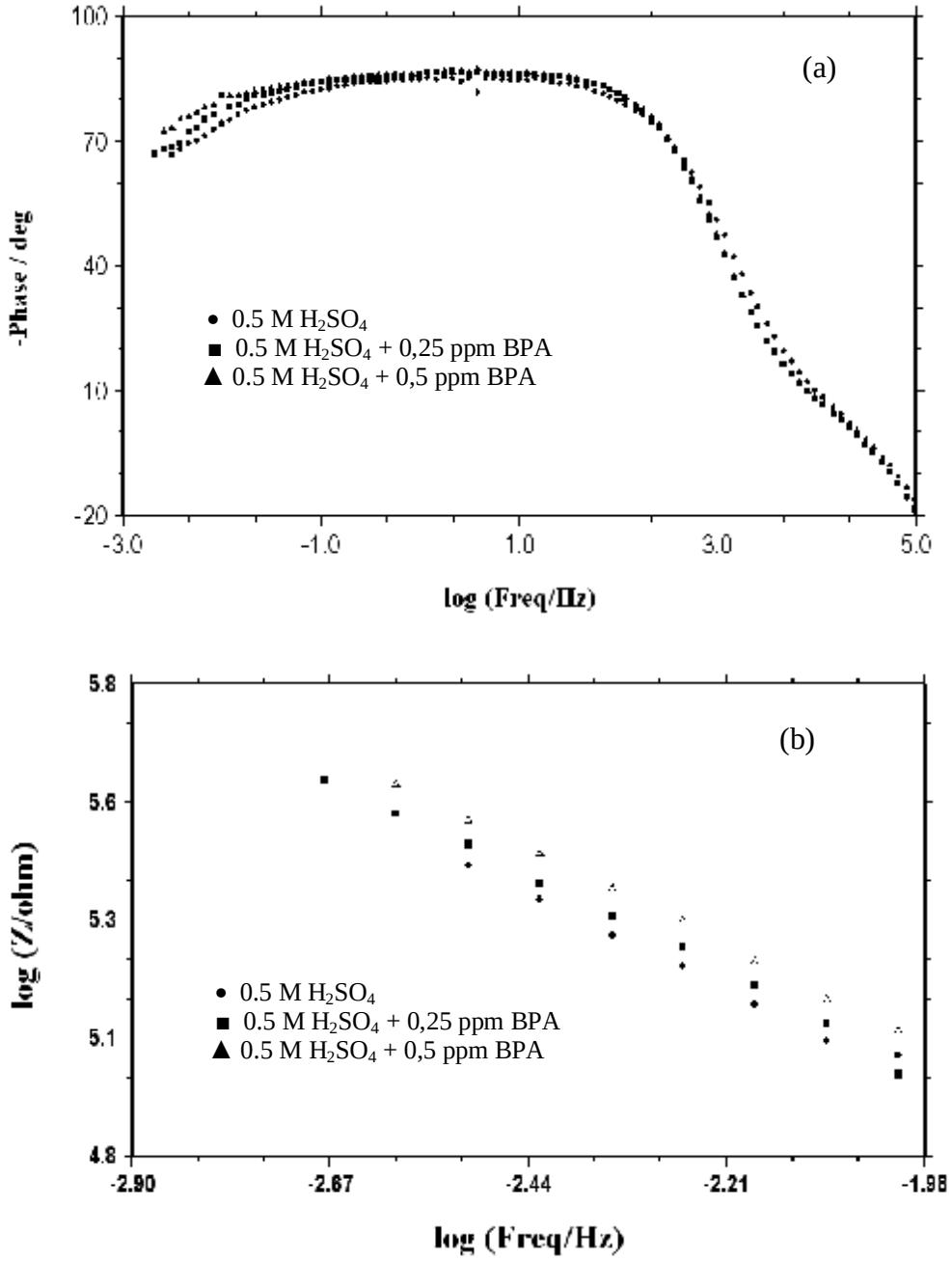
tekniği kullanılarak Nyquist diyagramları elde edilmiştir. Elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.1'de verilmiştir.



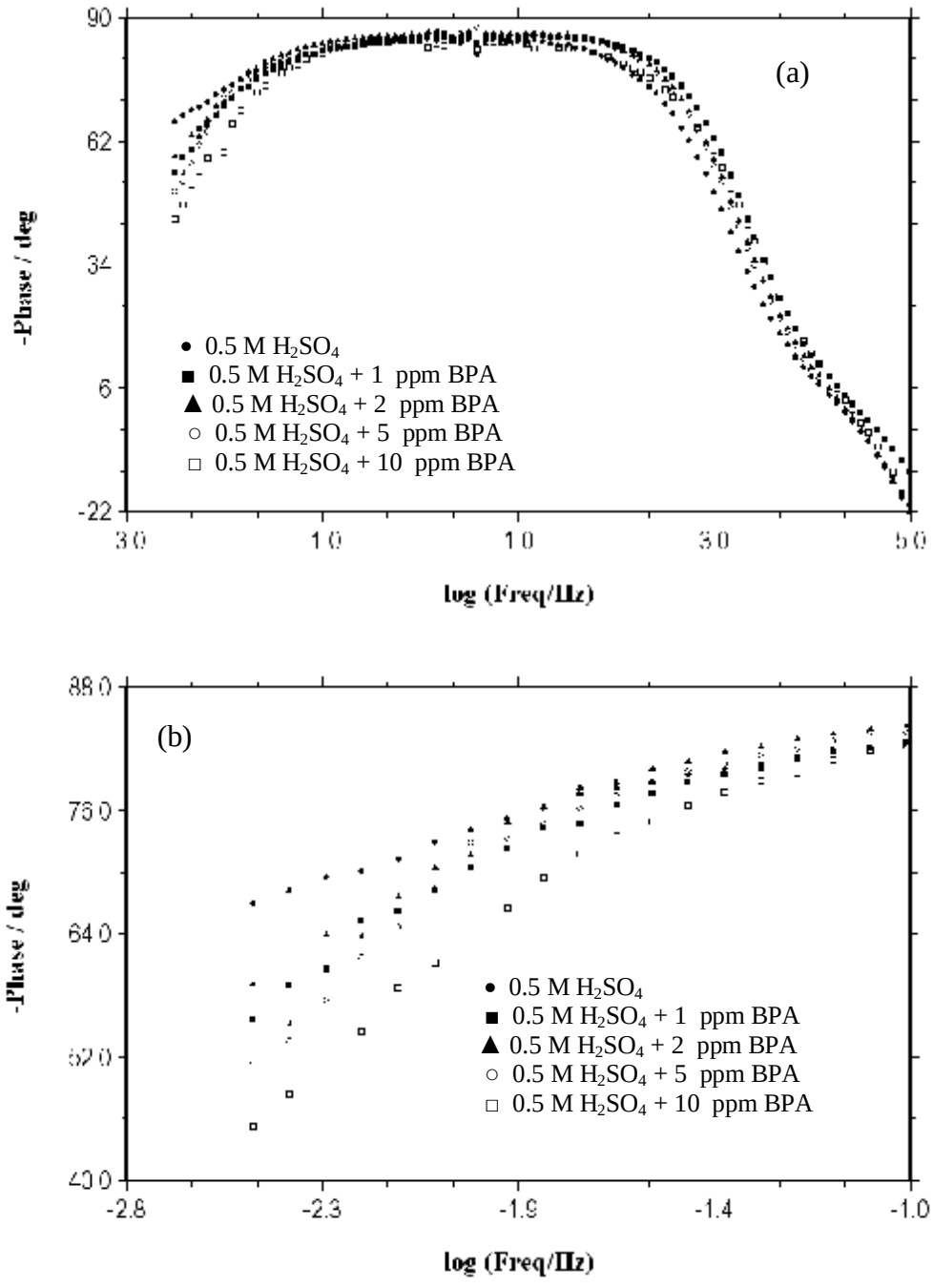
Şekil 4.1. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, farklı derişimlerde (0.25 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 2 ppm) (a), (5 ppm, 10 ppm) (b) BPA ve 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramları.

Şekil 4.1.a incelendiğinde, düşük BPA derişimlerinde platin elektrot yüzeyinde daha büyük polarizasyon dirençlerinin oluştuğu görülmektedir. Çıplak koşullarda 671260 ohm olan polarizasyon direncinin; 0,25 ppm BPA içeren ortamlarda 829150 ohm, ve 0,5 ppm BPA içeren ortamlarda 1218800 ohm, 1 ppm BPA içeren ortamlarda 942630 ohm, 2 ppm BPA içeren ortamlarda 732560 ohm olarak belirlenmesi, BPA derişimi arttırılırken polarizasyon direncinin önce arttığını sonra da azaldığını göstermektedir. Özellikle 0.5 ppm BPA içeren ortamlarda polarizasyon direncinin en yüksek olduğu belirlenmiştir. BPA derişimi daha da arttırıldığında, Şekil 4.1.b'den de görüldüğü gibi, çıplak koşullara göre polarizasyon direncinin azaldığı tespit edilmiştir (5 ppm BPA içeren ortamlarda R_p=591890 ohm; 10 ppm BPA içeren ortamlarda R_p=.306470 ohm). Aynı şekilde, Şekil 4.2.a'da verilen Bode diyagramları incelendiğinde (θ – log Freq eğrileri), 0.25 ppm ve 0.5 ppm BPA içeren ortamlarda, BPA derişimine paralel olarak düşük frekans bölgesindeki faz açılarının (0.25 ppm BPA içeren ortamda θ=64 ^{o}, 0.5 ppm BPA içeren ortamda θ=68^o) çıplak koşullara göre (θ=61^o) daha büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.2.b'de verilen Bode diyagramlarından (Log Z – Log Freq eğrileri) ortamdaki BPA varlığının toplam polarizasyon direncini arttırdığı net olarak görülmektedir.

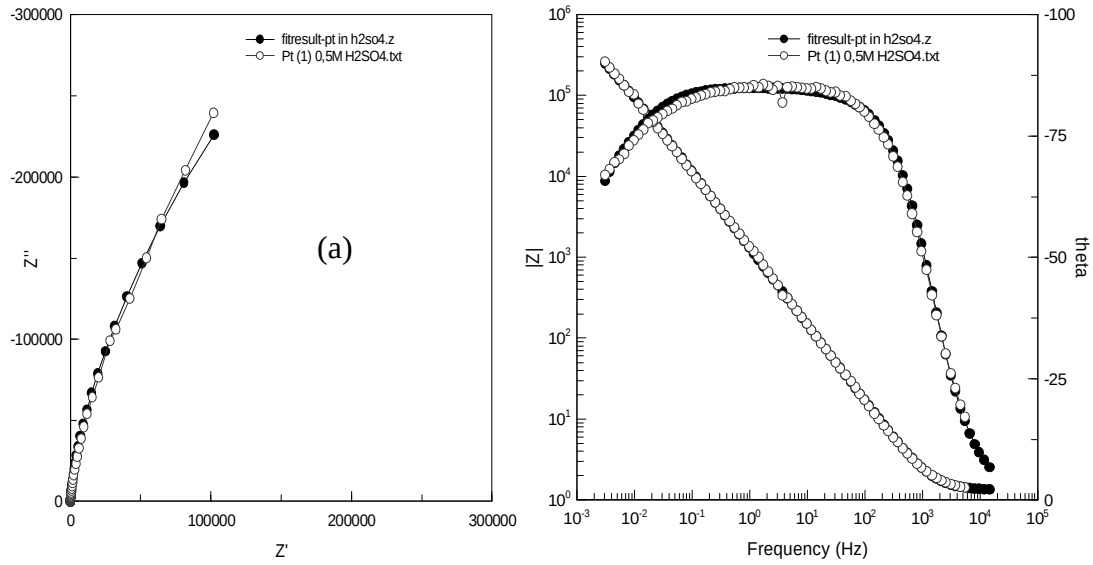
Şekil 4.3.'te verilen Bode diyagramlarından (θ – log Freq eğrileri) BPA derişiminin daha da artması durumunda, faz açılarının azalmaya başladığı ve buna paralel olarak polarizasyon dirençlerinin de azaldığı görülebilmektedir. Eğriler ekstrapole edildiğinde elde edilen faz açısı değerleri 1 ppm BPA'lı ortamda 46 ^{o}, 2 ppm BPA'lı ortamda 42 ^{o}, 5 ppm BPA'lı ortamda 30^o ve 10 ppm BPA'lı ortamda ise 26^o olarak belirlenmiştir. Yapılan Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) çalışmaları sonucunda elde edilen verilerden, BPA derişimi ile önce polarizasyon direnci ve faz açıları yükselirken belirli bir limit değerden sonra faz açılarının ve buna bağlı olarak polarizasyon direncinin azaldığı tespit edilmiştir. BPA belirli bir doygunluk derişimine ulaştıktan sonra (0.5 ppm), BPA derişimi daha da arttırılırsa yüzeyde oluşan toplam polarizasyon direncinin azaldığı; 5 ppm ve 10 ppm BPA içeren ortamlarda toplam polarizasyon direncinin çıplak metalinkinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Düşük BPA derişimlerinde, yüksek BPA derişimlerindekine



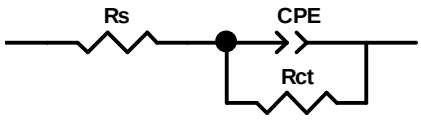
Şekil 4.2. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, farklı derişimlerde (0.25 ppm, 0.5 ppm) BPA ve 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen θ – Log Freq eğrileri (a) ve Log Z – Log Freq diyagramının düşük frekans bölgesi (b).



Şekil 4.3 Pt elektrodun, oda sıcaklığında, farklı derişimlerde (1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm) BPA ve 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen θ – log Freq eğrileri (a) ve bu eğrilerin düşük frekans bölgesinin büyütülmüş hali (b).



(b)



Şekil 4.4. Platin elektrot yüzeyine BPA adsorpsiyonu sonucu alınan Nyquist diyagramlarının ZView2 programında modellenmesiyle elde edilen diyagramlar (a) ve önerilen eşdeğer devre (b) (R_s: çözelti dienci, R_{ct}: yük transfer direnci, CPE: sabit faz elemanı).

oranla daha büyük polarizasyon direncinin meydana gelmesinin nedeni, önce çok az miktarda bulunan aktif metal yüzeylerinin BPA molekülleri adsorpsiyonuyla kapatılarak korozif ortamla temasının kesilmesidir. BPA derişimi doygunluk limitinin üzerine çıkartıldığında, hidrofobik karakterdeki BPA molekülleri arasındaki apolar etkileşimlerin ağırlık kazanması, etkin metal yüzeylerine adsorbe olan BPA moleküllerinin yavaş yavaş metal yüzeyinden ayrılmanına neden olmaktadır. Bunun sonucunda, platin levha elektrot yüzeyindeki polarizasyon direnci azalmaya başlamıştır (Mendez, 2006).

Platin, korozif ortamlarda oldukça büyük bir dirence sahiptir. Platin sahip olduğu bu büyük dirençten dolayı elektrokimyasal bir kapasitör davranışı göstermektedir. Şekil 4.4.a ve Şekil 4.4.b'de Nyquist diyagramları ZView2 programında modellendiğinde elde edilen Bode diyagramları ve önerilen eşdeğer

devre verilmiştir. Eşdeğer devrede, R_s, çözelti dienci, R_{ct}, yük transfer direncine karşılık gelmektedir. Platin elektrot için elde edilen Nyquist diyagramlarının her aşamasında yüksek kapasitif davranışın etkin olduğu görülmektedir. Bundan dolayı platin elektrodun elektrokimyasal davranışları için önerilen eşdeğer devrenin, BPA içeren ve içermeyen koşullarda birer sabit faz elemanı sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ortama ilave edilen BPA'nın farklı derişimlerinin sistemin yük transfer direncini değiştirdiği görülmektedir. Bu sonuç BPA'nın platin levha elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır.

4.1.2. Bisfenol A'nın Bakır Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Davranışları

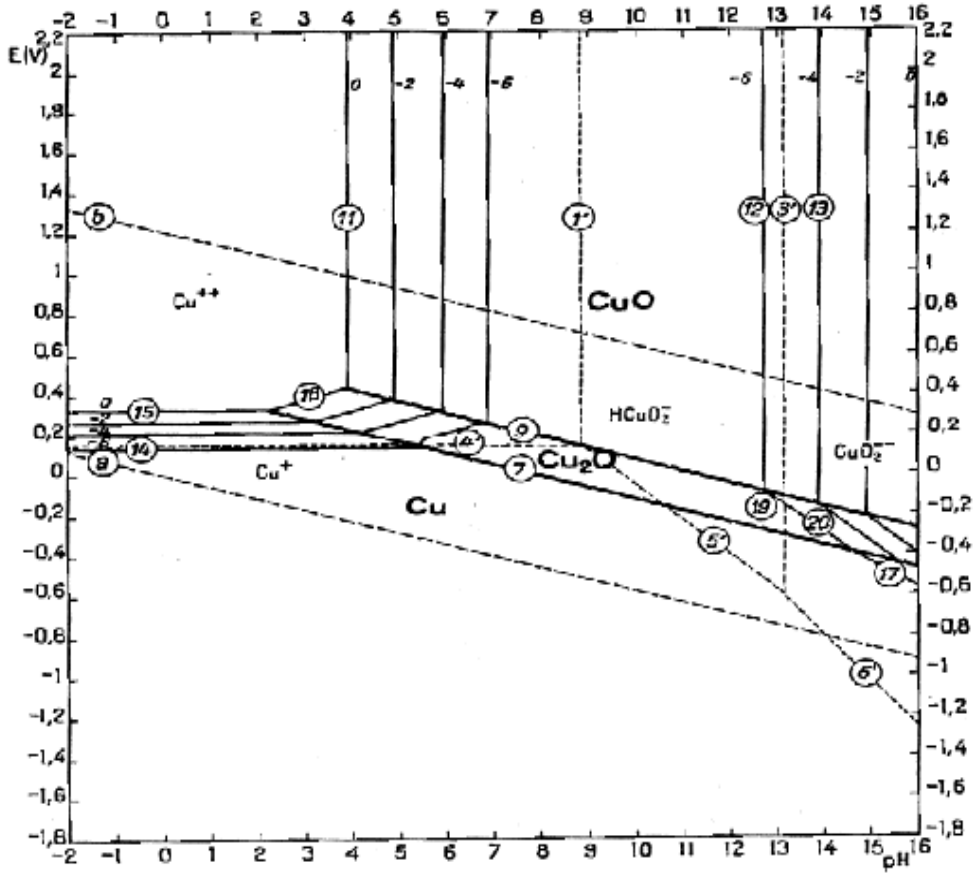
Platin levha elektrodun, BPA içeren sülfürik asitli ortamlarda elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için yapılan çalışmalara benzer şekilde, bakır elektrot kullanılarak da aynı ortamlardaki elektrokimyasal davranışlar belirlenmiştir.

Bakır elektrodun sulu sistemlerdeki genel elektrokimyasal davranışları hakkında Şekil 4.5'te verilen potansiyel – pH diyagramı kullanılarak bazı genellemelerde bulunulabilir. Pourbaix tarafından oluşturulan bu diyagramdan pH=1.3 dolaylarında 0.1 V'ta Cu^+ oluşmaktadır. 0,3 V'ta ise oluşan Cu^+ Cu^{+2}'ye yükseltgenmekte veya doğrudan Cu^{+2} oluşmaktadır. Bakıra ait sözü edilen elektrokimyasal dönüşümlere ait tepkime denklikleri ve standart indirgenme potansiyelleri Eşitlik 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilmektedir.

$$Cu^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu \qquad E^{o}= 0{,}52V \text{ (SHE)} \qquad (4.1)$$

$$Cu^{++} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+} \qquad E^{o}= 0{,}16V \text{ (SHE)} \qquad (4.2)$$

$$Cu^{++} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu \qquad E^{o}= 0{,}34V \text{ (SHE)} \qquad (4.3)$$



Şekil 4.5. Bakırın, 25 ^{o}C'de sulu ortamlarda elde edilmiş potansiyel – pH diyagramı (Pourbaix, 1974).

4.1.2.1. BPA İçeren Ortamlarda Bakır Elektrot Kullanılarak Yapılan EIS Çalışmaları

Oda sıcaklığında, 0.5 M sülfürik asitli ortamlarda bakır elektrot için 2 saatlik bekleme süresi sonunda Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılarak Nyquist diyagramı elde edilmiştir. Aynı şekilde, farklı derişimlerde BPA içeren sülfürik asitli ortamlarda da aynı bekleme süresi sonucunda Nyquist diyagramları elde edilmiştir. Elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.6'da verilmiştir. Sadece sülfürik asit içeren ortamlarda bakır yüzeyinde oluşan polarizasyon direnci değeri 1412 Ω iken, ortama BPA eklenmesiyle birlikte

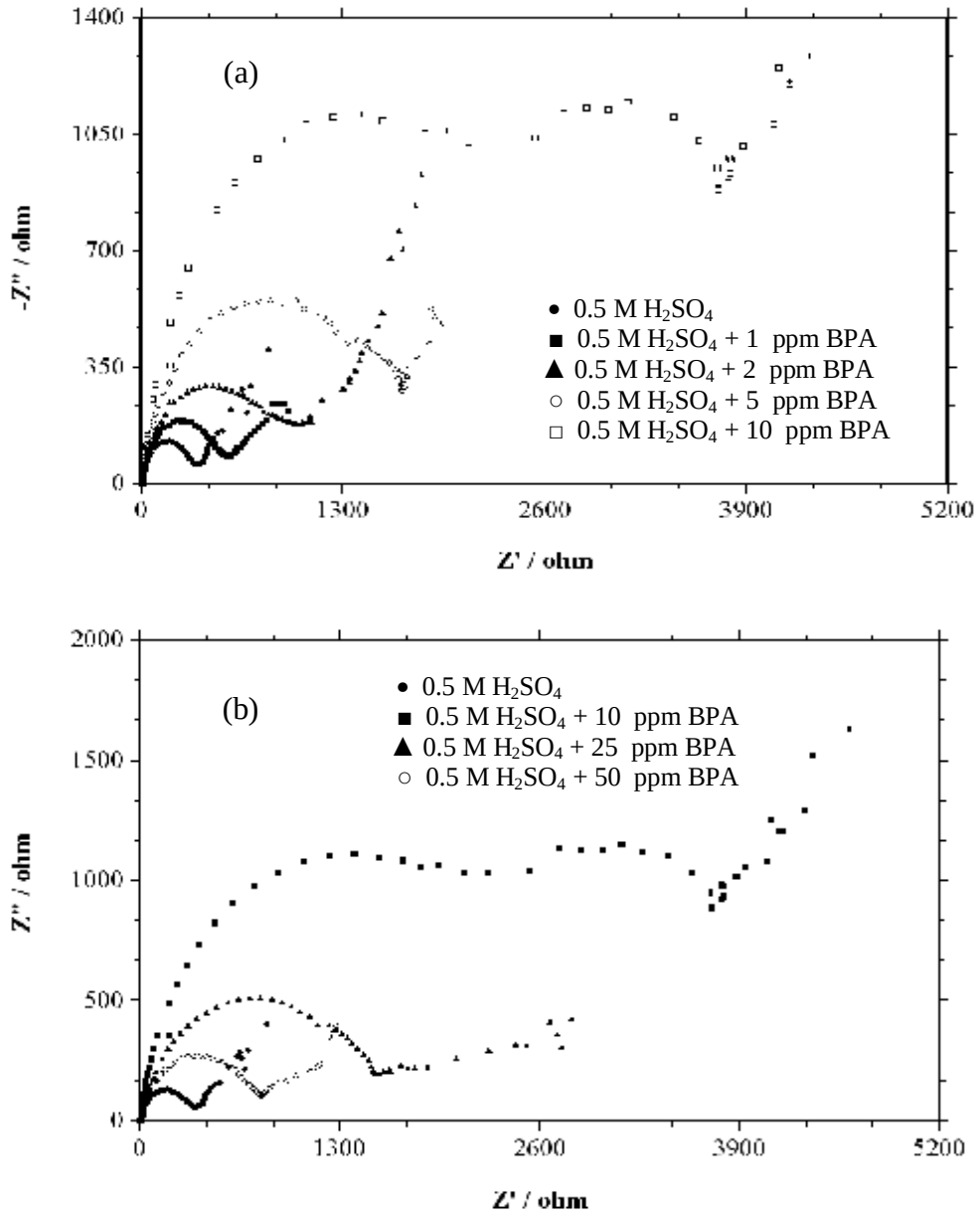
polarizasyon direncinin arttığı görülmektedir (2 ppm BPA içeren ortamlarda 2824 ohm; 5 ppm BPA içeren ortamlarda 4682 ohm; 10 ppm BPA içeren ortamlarda 85114 ohm; 25 ppm BPA içeren ortamlarda 5248 ohm; 50 ppm BPA içeren ortamlarda 1862 ohm).

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de aynı koşullarda elde edilen Bode diyagramları (log Z – Log Freq, θ – log Freq diyagramları) verilmiştir. log Z – Log Freq diyagramları, ortama BPA ilavesinin polarizasyon dirençlerini ne ölçüde değiştirdiğini belirgin bir şekilde göstermektedir. Ayrıca, θ – log Freq diyagramlarından, BPA derişimi arttıça yüksek ve orta frekans bölgesinde gözlenen lupların faz açılarının önce yükseldiği ve sonra azaldığı tespit edilmiştir.

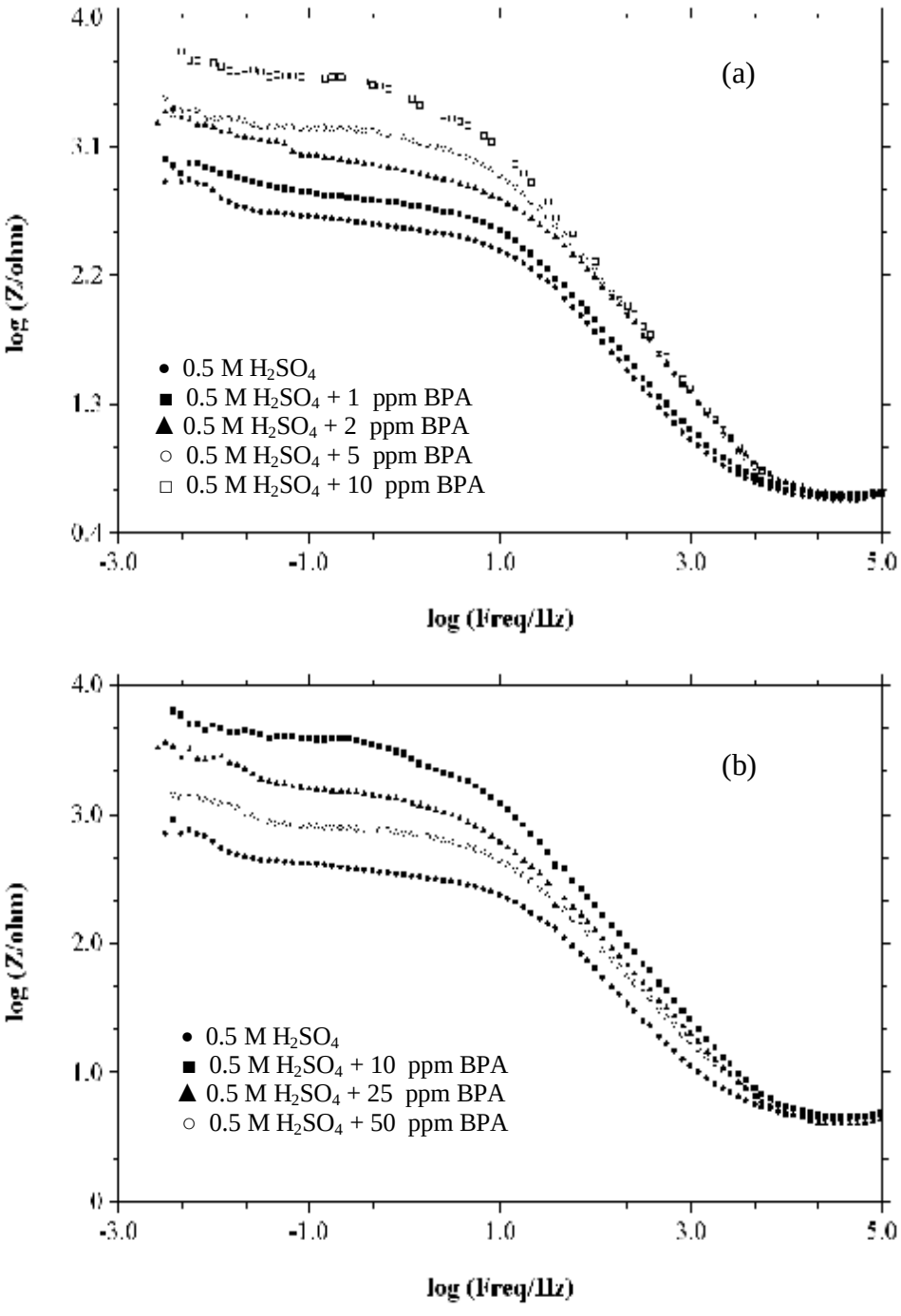
Nyquist diyagramlarının genelinde görülen ilk lupun yük transfer direnci ve difüz tabaka direnci toplamı olan por direncine karşılık geldiği, sonraki yarım lupun ise yüzeydeki pasif filmin direncinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır (Tüken, 2007). BPA derişimi 10 ppm'e kadar arttırıldığında polarizasyon direncinin maksimum olduğu, 10 ppm'den sonra polarizasyon direncinin azaldığı belirlenmiştir. Aynı ortamlardaki platin levha elektrodun elektrokimyasal davranışlarına benzer şekilde bakır elektrot için de yüzeydeki BPA derişiminin belirli bir doygunluk limitinin olduğu anlaşılmaktadır. Bu doygunluk değerine ulaştıktan sonra BPA miktarını arttırmanın yüzeyde oluşan koruyucu film tabakasının inhibisyon etkinliğini azaltarak bakırın korozyon hızını arttırdığı görülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu, bakır elektrot için bu doygunluk derişiminin 10 ppm dolayında olduğu tespit edilmiştir. Doygunluk derişiminden sonra, BPA'nın hidrofobik karakterinin yüzeydeki filmin koruyuculuğunun ve polarizasyon direncinin azalmasına neden olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.9'da BPA içeren ve içermeyen sülfürik asitli ortamlarda bakır için elde edilen Nyquist diyagramlarının ZView2 programında modellenmiş halleri ve elektrokimyasal sistem için önerilen eşdeğer devre verilmiştir. Çalışma koşullarında bakır çözelti arayüzeyinde korozyon başlamakta ve buna bağlı olarak oksit filmi oluşmaktadır. BPA ilavesiyle yüzeydeki oksit filmine ek olarak BPA adsorpsiyonu sonucu bir film tabakası oluştuğu kabul edilmektedir. Ayrıca oksit filmin haricinde, çıplak bakır yüzeylerinde devam eden korozyona karşılık gelen por direnci de

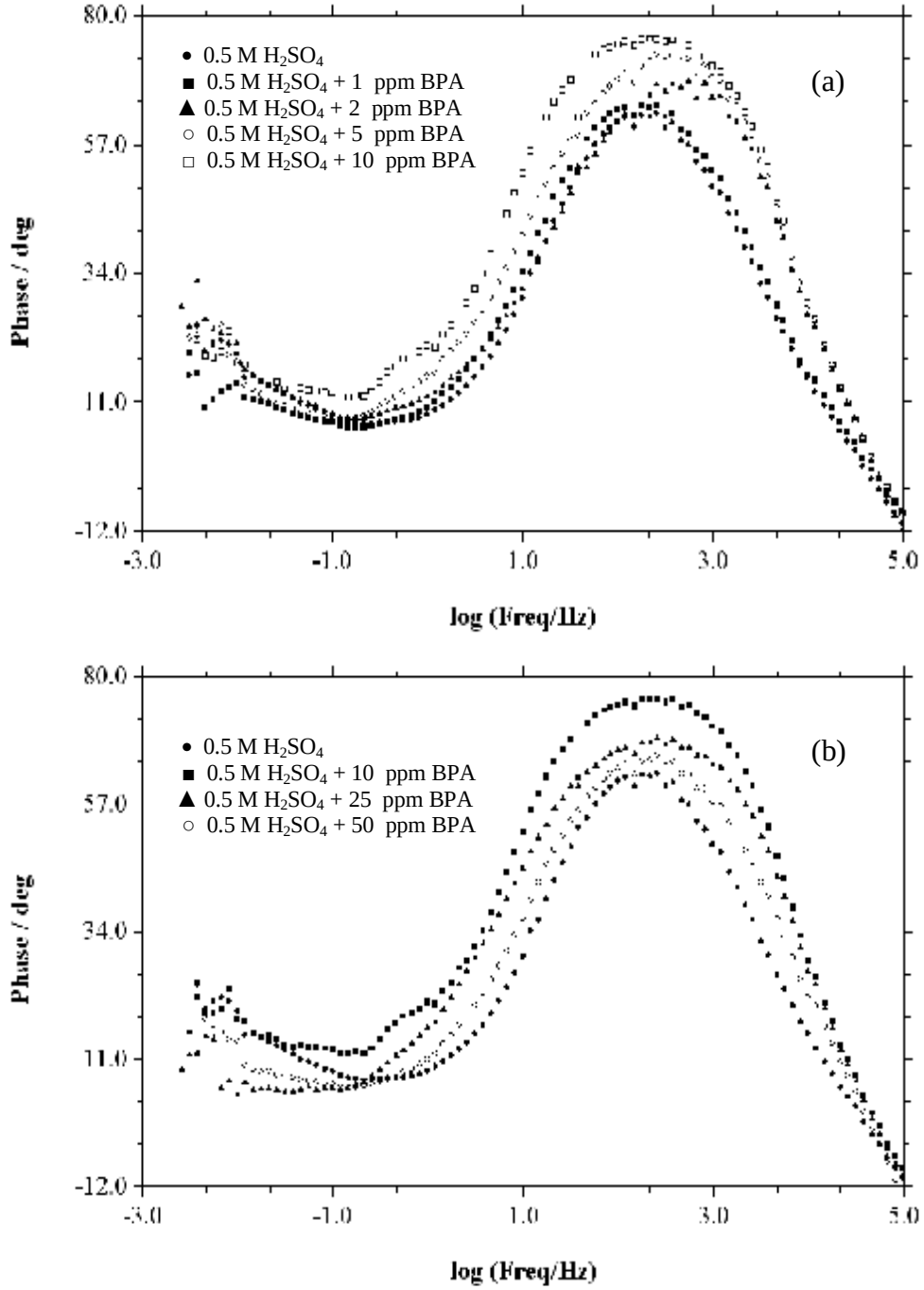
oluşmaktadır. Ek olarak, katodik olayı üstlenecek iyon ve moleküllerin, Dış Helmholtz tabakasının çözelti tarafındaki iyon birikmelerinden dolayı difüzyonlarının güçleştiği, bundan kaynaklanan kapasitif etkisinin de eşdeğer devrede dikkate alınması gereken bir değişken olduğu anlaşılmıştır. Sıralanan tüm bu parametreler göz önüne alındığında Şekil 4.9.b'de verilen eşdeğer devre önerilebilir.



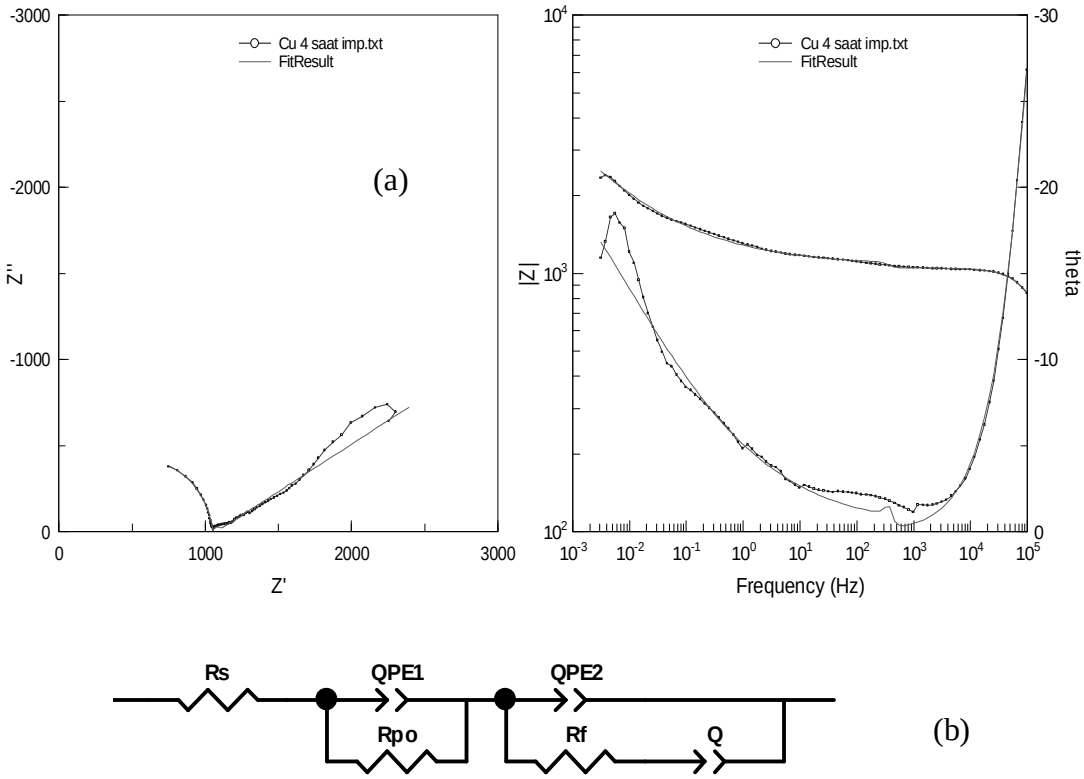
Şekil 4.6. Bakırın, oda sıcaklığında, farklı derişimlerde (1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm) (a) (10 ppm, 25 ppm, 50 ppm) (b) BPA ve 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramları.



Şekil 4.7. Bakırın, oda sıcaklığında, farklı derişimlerde (1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm) (a) (10 ppm, 25 ppm, 50 ppm) (b) BPA ve 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Bode diyagramları (log Z – log Freq).

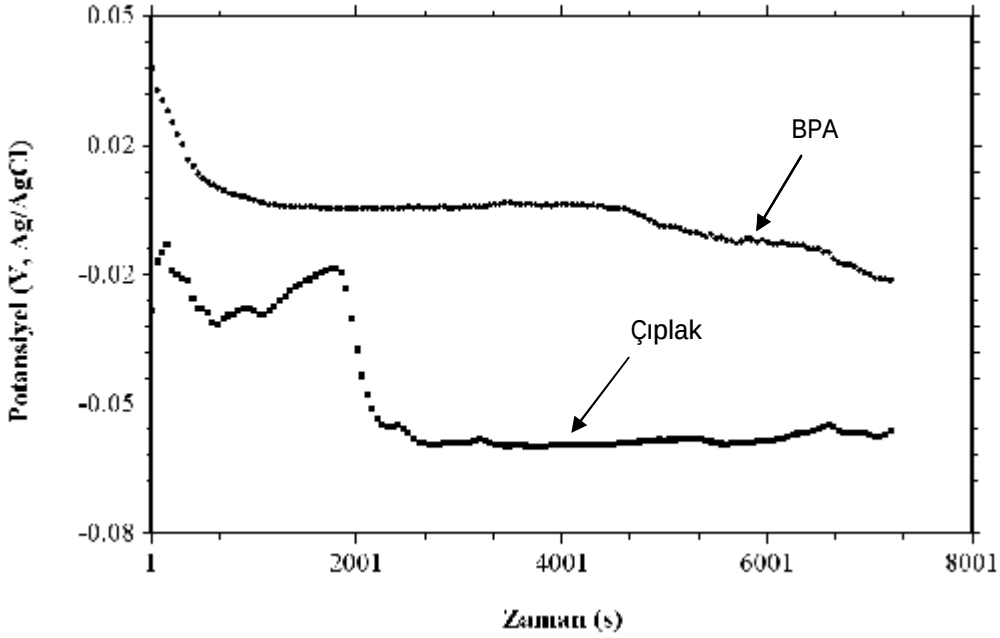


Şekil 4.8. Bakırın, oda sıcaklığında, farklı derişimlerde (1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm) (a) (10 ppm, 25 ppm, 50 ppm) (b) BPA ve 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Bode diyagramları (θ – log Freq).



Şekil 4.9. Bakır elektrot yüzeyine BPA adsorpsiyonu sonucu elde edilen Nyquist diyagramlarının ZView2 programında modellenmesiyle elde edilen diyagramlar (a) ve önerilen eşdeğer devre (b) (R_s: çözelti dienci, R_{po}: por direnci, QPE1/2: diferansiyel kapasitanslar, Q: yüzeyde iyon birikmelerinden kaynaklanan diferansiyel kapasitans).

0.5 M H_2SO_4 ve altı farklı derişimde BPA içeren ortamlarda açık devre potansiyelleri ve EIS yöntemi uygulanarak belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Ayrıca, 10 ppm BPA içeren ve BPA içermeyen 0.5 M H_2SO_4'li ortamlarda 7200 saniye boyunca bakır elektrot için açık devre potansiyelleri takip edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.10'da verilmiştir. Açık devre potansiyeli – zaman eğrisinden, BPA varlığının açık devre potansiyelini daha soy potansiyellere kaydırdığı ve iki saatlik bekleme süresi sonunda çıplak metale göre 0.037 mV'luk bir farkın oluştuğu görülmektedir. Bu sonuç, BPA'nın artan polarizasyon direnciyle birlikte bakırın korozyonunu yavaşlattığını desteklemektedir. Ayrıca, BPA içeren ortamlarda bakır elektrodun potansiyelinin, BPA içermeyen ortamlardakine göre daha kararlı olduğu anlaşılmaktadır.

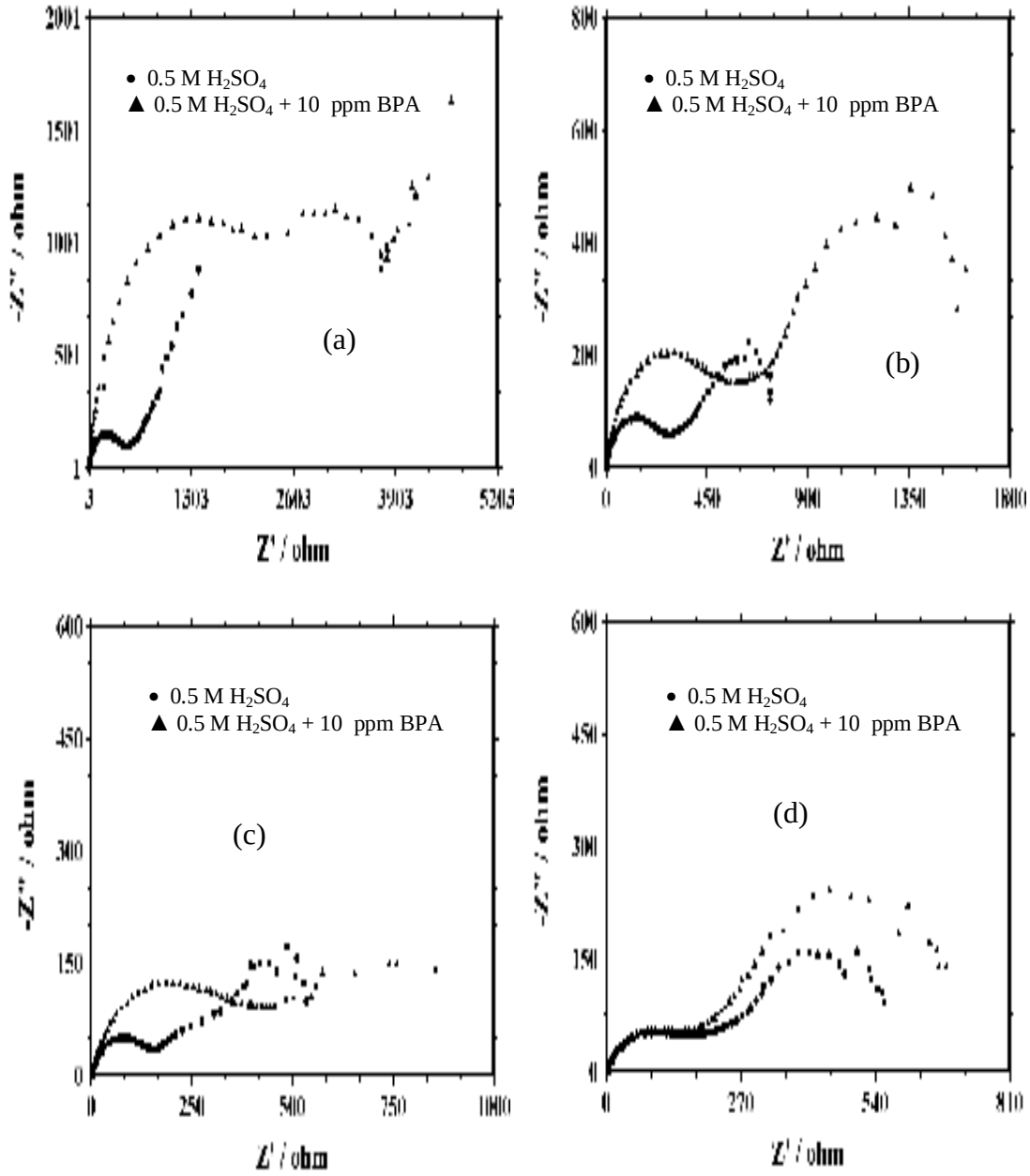


Şekil 4.10. Bakırın, oda sıcaklığında, 0.5 M H_2SO_4 ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA içeren ortamlarda açık devre potansiyelinin zamanla değişimi.

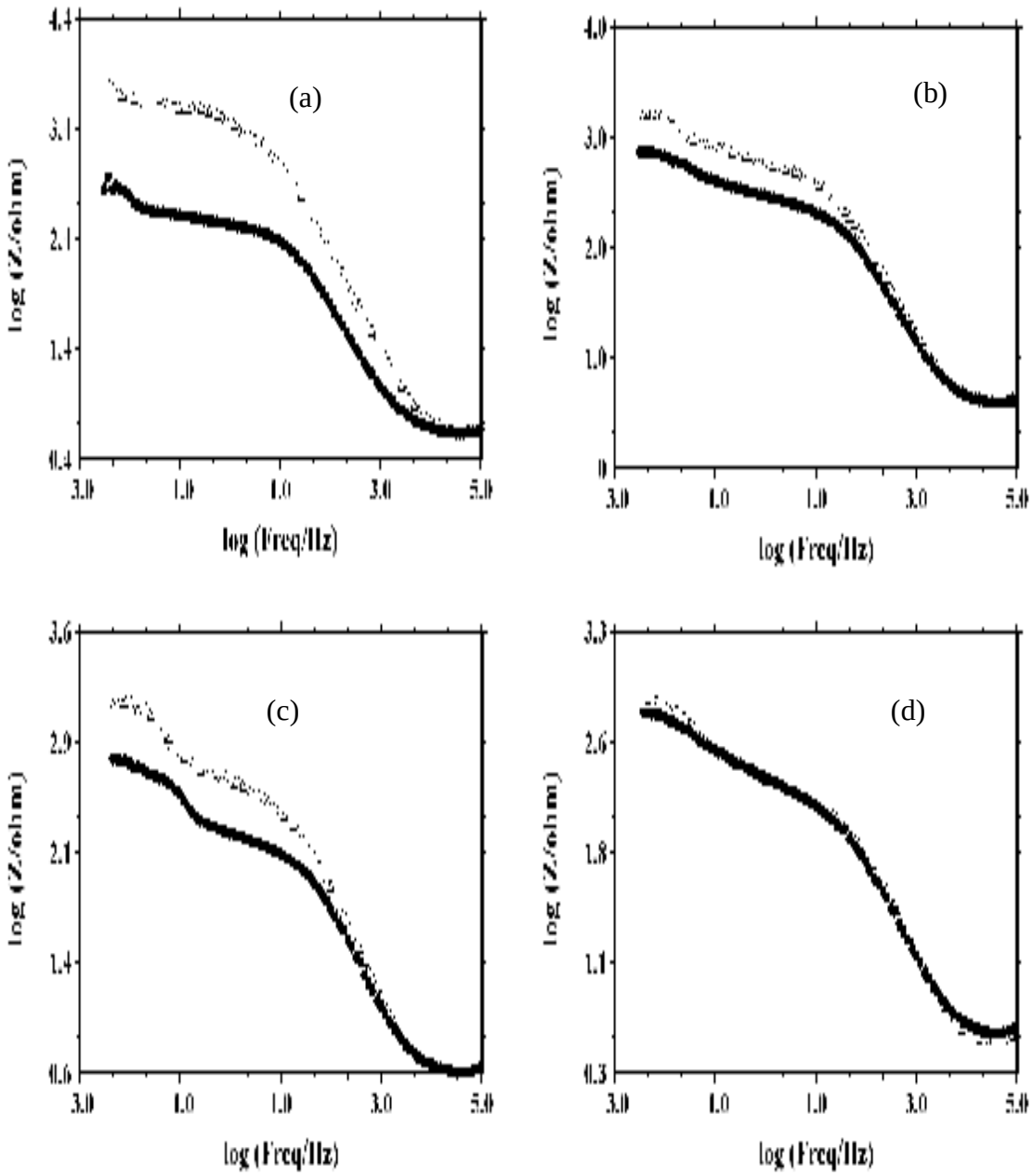
Oda sıcaklığında, BPA'nın en fazla etkinlik gösterdiği konsantrasyon belirlendikten sonra, bakır elektrodun farklı sıcaklıklarda 10 ppm BPA içeren ortamlarda elektrokimyasal davranışları EIS yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. 0.5 M H_2SO_4 ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA içeren ortamlarda 298, 308, 318 ve 328 K'de elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.11'de, Bode diyagramları (log Z – log Freq) ise Şekil 4.12'de verilmiştir. Nyquist diyagramlarından hesaplanan polarizasyon dirençleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Gerek Nyquist gerekse Bode diyagramlarından her sıcaklıkta BPA varlığının çıplak koşullara göre yüzeyde daha büyük polarizasyon direnci oluşturduğu ve sıcaklık artışının polarizasyon direncini azalttığı tespit edilmiştir. Genel olarak sıcaklık artışının, inhibitör iyon veya moleküllerinin inhibisyon etkinliklerini azalttığı ve korozyon hızını arttırdığı bilinmektedir (Kılınççeker, 2008b).

Oda sıcaklığında, farklı konsantrasyonlarda BPA içeren ve içermeyen 0.5 M H_2SO_4'li ortamlarda bakır elektrot için aynı bekleme süresi sonunda yapılan

elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları sonucu belirlenen polarizasyon dirençlerinden, $i_{kor} = B.R_p^{-1}$ (Eşitlik 1.7) bağıntısı kullanılarak, korozyon akım yoğunlukları hesaplanabilir. Eşitlik 1.7'de verilen B sabiti kaplamasız



Şekil 4.11. Bakırın, 0.5 M H_2SO_4 ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA içeren ortamlarda farklı sıcaklıklarda (298 K (a), 308 K (b), 318 K (c) ve 328 K (d)) elde edilen Nyquist diyagramları.



Şekil 4.12. Bakırın, 0.5 M H_2SO_4 ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA içeren ortamlarda farklı sıcaklıklarda (298 K (a), 308 K (b), 318 K (c) ve 328 K (d)) elde edilen Bode diyagramları (• : 0.5 M H2SO4; Δ : 0.5 M H2SO4 + 10 ppm BPA).

.

metaller için 0.026 V'tur (Stern, 1957). Aynı şekilde 10 ppm BPA içeren ve içermeyen H_2SO_4'lü ortamlarda farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucu belirlenen polarizasyon dirençleri kullanılarak da korozyon akım yoğunlukları

hesaplanmış ve bulunan korozyon akım yoğunlukları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Gerek oda sıcaklığında, gerekse farklı sıcaklıklarda BPA varlığının bakırın korozyon akım yoğunluklarını düşürdüğü görülmektedir. Çizelge 4.1. incelendiğinde, sıcaklık yükseldikçe inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullardaki korozyon akım yoğunlukları arasındaki farkın azalmasının, bakır yüzeyine adsorbe olan BPA miktarının azalmasından ve dolayısıyla film tabakasının koruyuculuğunu yitirmesinden kaynaklandığı söylenebilir (Lalitla, 2005).

Elektrokimyasal yöntemlerle belirlenen korozyon akımları kullanılarak Eşitlik 4.4 ile inhibisyon etkinliği hesaplanabilir. Aynı zamanda, EIS yöntemiyle belirlenen polarizasyon dirençleri aracılığıyla da Eşitlik 4.5'te verilen bağıntı kullanılarak inhibisyon etkinliği hesaplanabilir (Kılınççeker, 2008b; Benali, 2010). Eşitlik 4.5 ile hesaplanarak bulunan inhibisyon etkinliği Çizelge 4.1'de verilmiştir. İnhibisyon etkinlikleri incelendiğinde, ortama BPA ilave edilmesiyle bakır yüzeyinde belirli oranlarda inhibisyon oluştuğu ve derişim artışına paralel olarak inhibisyon etkinliğinin arttığı, belirli bir derişimden sonra inhibisyon etkinliğinin azaldığı görülmektedir.

$$I = \frac{i_{cor} - i_{cor(inh)}}{i_{cor}} x100 \tag{4.4}$$

$$I = \frac{R_{p(inh)} - R_p}{R_{p(inh)}} x100 \tag{4.5}$$

4.1.2.2. BPA İçeren Ortamlarda Bakır Elektrot Kullanılarak Yapılan Anodik ve Katodik Polarizasyon Çalışmaları

Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleriyle BPA moleküllerinin varlığında 0.5 M H_2SO_4'lü ortamlarda bakır elektrot kullanılarak anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Oda sıcaklığında farklı miktarlarda BPA içeren ortamlarda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.13'te verilmiştir. Şekil 4.13.a'da EIS çalışmaları sonucu belirlenen kritik BPA konsantrasyonuna kadar artan BPA derişimine paralel olarak anodik akım yoğunluklarının genel olarak azaldığı

görülmektedir. Şekil 4.13.b'de ise BPA derişimindeki artışın anodik akım yoğunluklarını azalttığı tespit edilmiştir. 0.15 V ve 0.35 V gibi iki farklı potansiyelde anodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen akım yoğunlukları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Ayrıca sülfürik asitli ortamlarda BPA varlığının bakırın elektrokimyasal davranışlarına etkisinin sıcaklıkla değişimini belirlemek için dört farklı sıcaklıkta (298 K, 308 K, 318 K ve 328 K) anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiş ve elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.14'te verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinden, artan sıcaklıkla akım yoğunluklarının arttığı görülmektedir. Çizelge 4.1'de, sıcaklık artışının BPA moleküllerinin inhibisyon etkinliklerini azalttığı görülebilir.

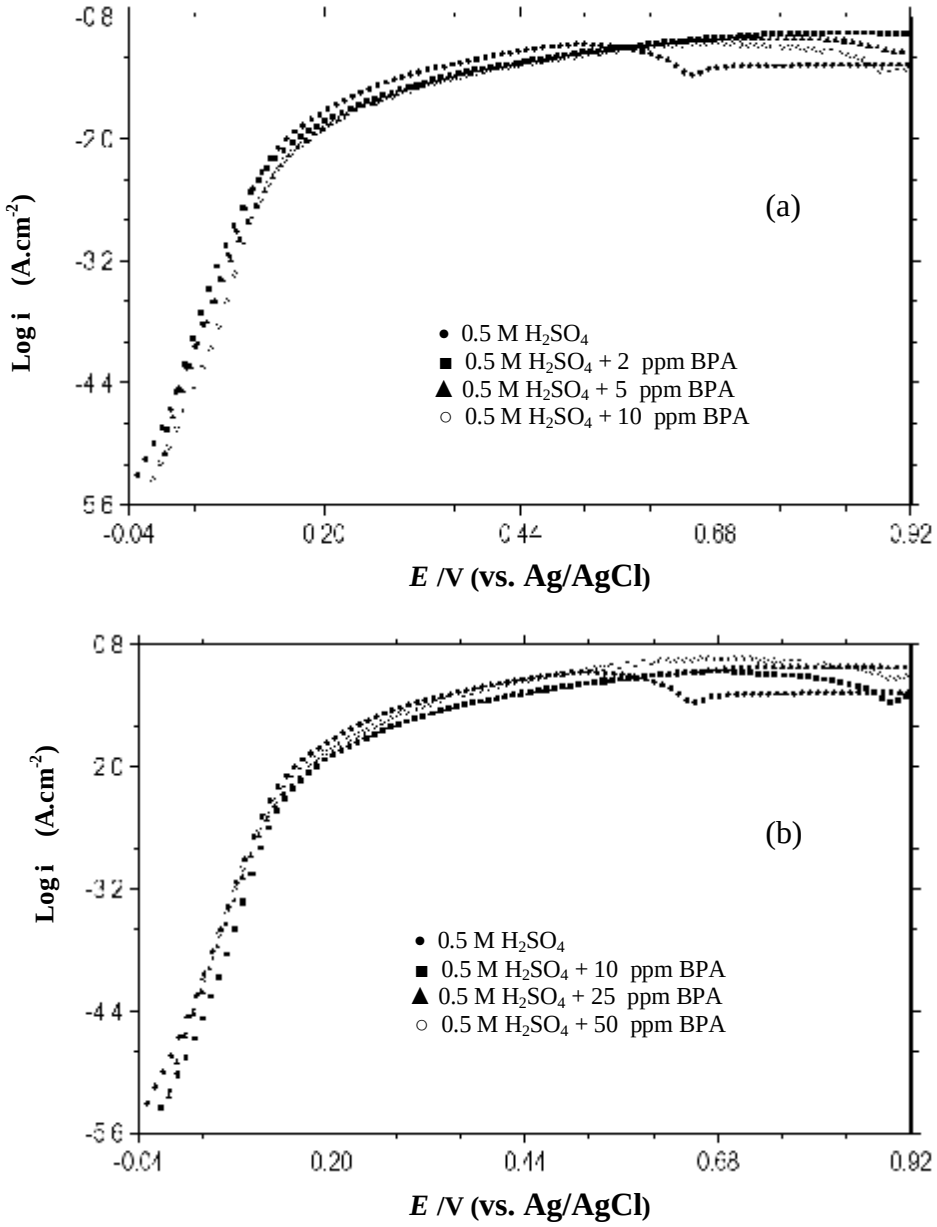
Anodik yönde yapılan polarizasyonda öncelikle Eşitlik 4.1'e göre Cu^{+} iyonları oluşmakta, daha sonra Eşitlik 4.2 ve 4.3'e göre Cu^{+2} iyonları oluşmaktadır. Atmosfere açık, sülfürik asitli ortamlarda korozyon tepkimeleri sonucu oluşan Cu^{+2} iyonları yüzeyi kısmen pasifleştiren CuO tabakası oluşturmaktadır. Sıcaklık artışının bakır elektrot yüzeyindeki oksit tabakası oluşumunu hızlandırdığı, gelişen oksit filminden dolayı bakır yüzeyindeki BPA adsorpsiyonunun azaldığı ve bu sayede oda sıcaklığında elde edilen deneysel parametrelerden farklı olarak BPA'dan kaynaklanan inhibisyon etkinliğinin azalmasına neden olduğu anlaşılmaktadır (Quartarone, 2003).

Ayrıca BPA'nın en etkin olduğu 10 ppm'lik 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4.15'te verilmiştir. Bakırın teorik tersinir denge potansiyeli, aşağıda verilen elektrokimyasal denge gereği aktiflik (a_i) ~ 10^{-6} M kabul edilirse;

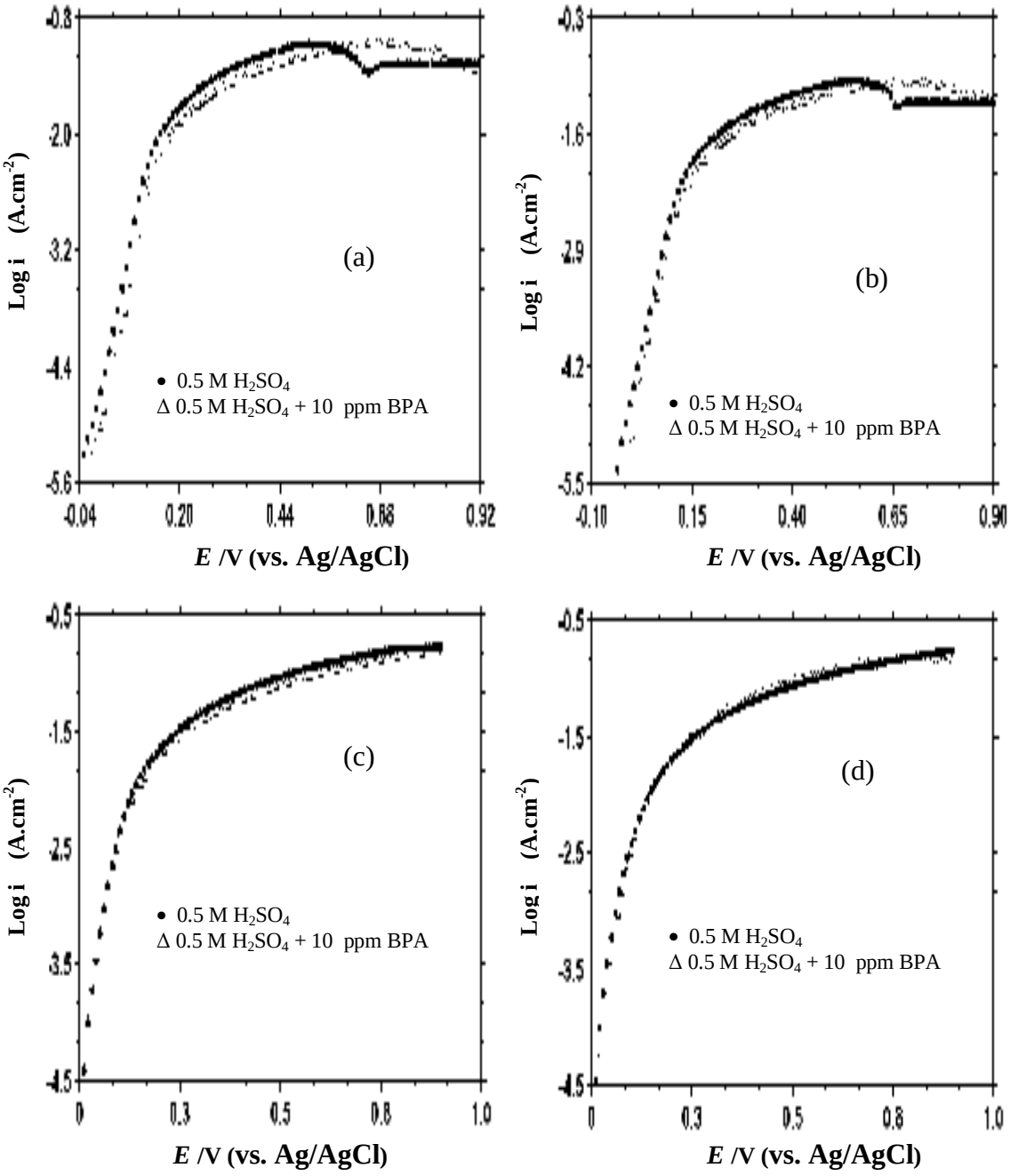
$$Cu_{(k)} \leftrightarrow Cu^{+2}_{(aq)} + 2e^{-};\ E^{o} = 0.337 + 0.0295 \log a_{Cu^{2+}};\ E^{o} = 0.160V / SHE$$

olarak hesaplanabilir. Literatür bilgilerine göre, dengedeki sistemlere katodik potansiyel uygulandığı zaman genellikle oksijen ($O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \leftrightarrow 2H_2O$) ve/ya da hidrojen ($2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow H_2$) indirgenmeleri olur. Bu olayların tersinir elektrot potansiyelleri; 298 K ve 1 atm'de, $E^{o}_{O_2/H_2O} = 1.228 - 0.0591pH$ ve $E^{o}_{H^{+}/H_2} = 0.000 - 0.0591pH$ değerlerinde olduğundan, O_2 indirgenmesi hidrojenden

1.23 V daha soy potansiyellerden itibaren gerçekleşmeye başlayabilmektedir. Ortamın pH'sına bağlı olarak, katodik olayların (O_2 ve/veya H^+) tersinir elektrot potansiyelleri sırası ile aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.13. Bakırın, oda sıcaklığında, 0.5 M H_2SO_4 içeren ve farklı derişimlerde (2 ppm, 5 ppm, 10 ppm (a), 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm (b)) BPA içeren ortamlarda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri (tarama hızı : 10 mV/s).



Şekil 4.14. Bakırın, 0.5 M H_2SO_4 ve 10 ppm BPA içeren ortamlarda farklı sıcaklıklarda (298 K (a), 308 K (b), 318 K (c), ve 328 K (d)) elde edilen anodik polarizasyon eğrileri (tarama hızı : 10 mV/s).

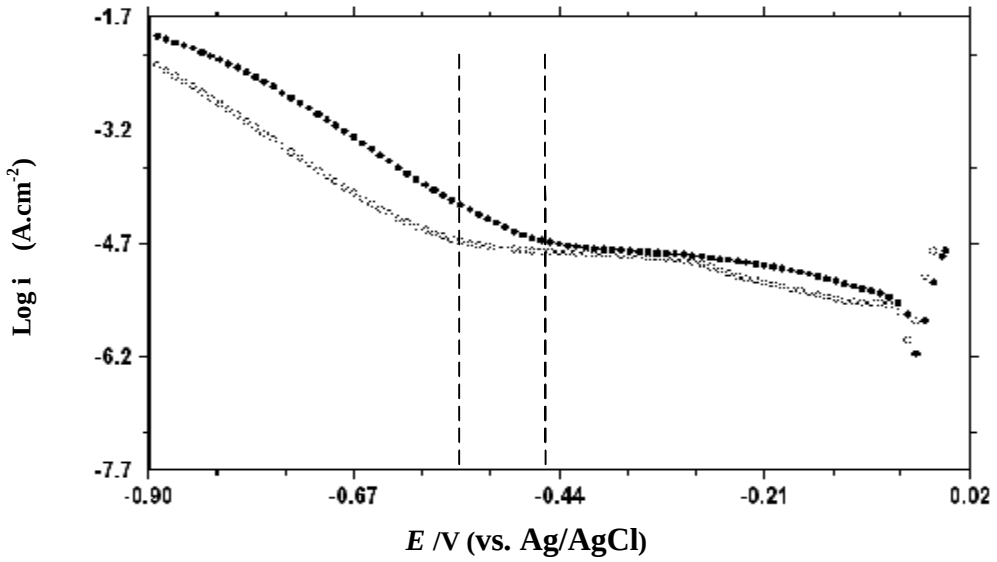
Çizelge 4.1. Bakırın, BPA içeren sülfürik asitli ortamlarda belirlenen potansiyodinamik parametreler.

Ortam Bileşenleri	T (K)	E_O (Ag/AgCl) (V)	i_{cor} (A/cm^2)	R_p (ohm)	i_a (0,150 V; A/cm^2)	i_a (0,350 V; A/cm^2)	I (%)
0,5 M H_2SO_4	298	-0.035	$1.8x10^{-5}$	1412	0.0375	0.194	-
0,5 M H_2SO_4 + 2 ppm BPA	298	-0.018	$1.0x10^{-5}$	2824	0.0302	0.150	50.0
0,5 M H_2SO_4 + 5 ppm BPA	298	-0.012	$7.3x10^{-6}$	4682	0.0244	0.144	69.8
0,5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA	298	-0.027	$3.0x10^{-6}$	8511	0.0244	0.138	83.5
0,5 M H_2SO_4 + 25 ppm BPA	298	-0.019	$4.9x10^{-6}$	5248	0.0263	0.138	73.1
0,5 M H_2SO_4 + 50 ppm BPA	298	-0.018	$1.4x10^{-5}$	1862	0.0301	0.178	24.2
0,5 M H_2SO_4	308	-0.006	$3.1x10^{-5}$	851	0.0426	0.201	-
	318	0.007	$4.0x10^{-5}$	645	0.0448	0.199	-
	328	0.006	$4.3x10^{-5}$	602	0.0390	0.183	-
0,5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA	308	-0.009	$1.4x10^{-5}$	1862	0.0281	0.154	54.3
	318	0.003	$2.0x10^{-5}$	1318	0.0386	0.172	51.1
	328	0.000	$3.0x10^{-5}$	870	0.0400	0.203	30.1

pH=1.3 için $E^o{}_{O_2/H_2O} = 1.151V/SHE$ ve $E^o{}_{H^+/H_2} = -0.077V/SHE$

pH=1.3'de katodik tepkime için teorik olarak hesaplanan denge potansiyelleri göz önüne alınırsa ve Şekil 4.15 incelenirse katodik polarizasyon eğrilerinde iki farklı değişme biçimi görülmektedir. Eğrilerde düşük aşırı gerilim bölgesinde oksijen, yüksek aşırı gerilim bölgesinde ise H^+ iyonları indirgenmektedir. Eğrilerin sınır akım bölgesinde belirlenen farklılıklar da ortamda bulunan BPA'dan kaynaklanmaktadır. BPA varlığının, oksijen indirgenmesine bağlı olan sınır akımına

çok fazla etki etmediği buna karşın katodik tepkimede hidrojen indirgenmesinin baskın olmaya başladığı ve oksijen sınır akımının etkisini kaybettiği potansiyeli daha katodik potansiyellere kaydırdığı belirlenmiştir ($-0.490V \rightarrow -0.580V$). BPA'nın, katodik tepkimeye katılacak hidrojen iyonlarının metal yüzeyine adsorbe olmalarını engellediği tespit edilmiştir. Genel olarak, bakır, korozyon potansiyelinden itibaren katodik yönde polarize edildiğinde ortamdaki çözünmüş oksijen adım adım indirgenerek oksijen sınır akımına erişmekte, arkasından H^+ iyonu indirgenmesi artarak devam etmektedir (Kılınççeker, 2008a).



Şekil 4.15. Bakırın, 0.5 M H_2SO_4 (●) ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA (○) içeren ortamlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.

4.1.2.3. Langmiur Adsorpsiyon İsotermi Koşullarının Belirlenmesi

Sulu ortama daldırılan elektrot yüzeyi ve çözelti arasındaki arayüzeyde bir kondansatördekine benzer şekilde çift tabaka oluşmaktadır. Bu elektriksel çift tabakada çözelti tarafında su molekülleri bulunmaktadır. Bir organik bileşik ortama ilave edildiğinde zamanla organik moleküller difüzyonla metal yüzeyine adsorbe olur ve su molekülleriyle yer değiştirir. Dış Helmholtz tabakası ve metal arayüzeyinde oluşacak kapasitansın organik moleküllerin su moleküllerinin yerini aldığı miktarıyla orantılı olarak değişen dış Helmholtz tabakasının dielektrik sabitiyle değiştiği

bilinmektedir. Böyle bir çift tabakanın kapasitansı $C_{dl} = \frac{e}{4pd}$ bağıntısıyla belirlenebilir. Sulu ortamdaki organik moleküllerin metal yüzeyine adsorbe olan su molekülleriyle yer değiştirme tepkimesi için aşağıdaki tepkime denkliği önerilmektedir (Bokris,1964, El-Maksoud, 2008).

$$Org_{(sol)} + xH_2O_{(ads)} \quad \boldsymbol{f} \quad Org_{(ads)} + xH_2O_{(sol)} \tag{4.6}$$

Eşitlik 4.6 'da verilen *x*, bir organik madde molekülüyle yer değiştirecek olan su molekülü sayısıdır. Genel olarak yüksek organik madde adsorpsiyonunun, metal yüzeyine en düşük miktarda su molekülünün adsorbe olduğu koşulları sağlayan sıfır yük potansiyelinde gerçekleştiği bilinmektedir (Trasatti, 1971). Organik bileşikler π elektron transferiyle veya sahip oldukları fonksiyonel gruplar üzerinden bakır metalinin yüzeyine adsorbe olabilirler. BPA moleküllerinin bakır yüzeyine adsorpsiyonunun karakterini belirlemek için Langmiur adsorpsiyon izotermi koşulları incelenmiştir. Bu kapsamda Eşitlik 4.7 'de verilen bağıntı kullanılarak BPA moleküllerinin bakır metali yüzeyindeki adsoprsiyon karakteristiği belirlenebilir.

$$Kc = \frac{\Theta}{1-\Theta} \tag{4.7}$$

bu bağıntıda, Θ potansiyodinamik polarizasyon ölçümleriyle belirlenmiş olan kaplanma kesri olup Eşitlik 4.8'de verilen bağıntıyla hesaplanabilir. Ayrıca, K adsorpsiyon denge sabiti, C_{inh} ise inhibitör konsantrasyonudur.

$$\Theta = \frac{R_{p(inh)} - R_p}{R_{p(inh)}} \tag{4.8}$$

Eşitlik 4.7'de verilen Langmiur isoterminin yeniden düzenlenmesiyle Eşitlik 4.9'da verilen bağıntı türetilebilir.

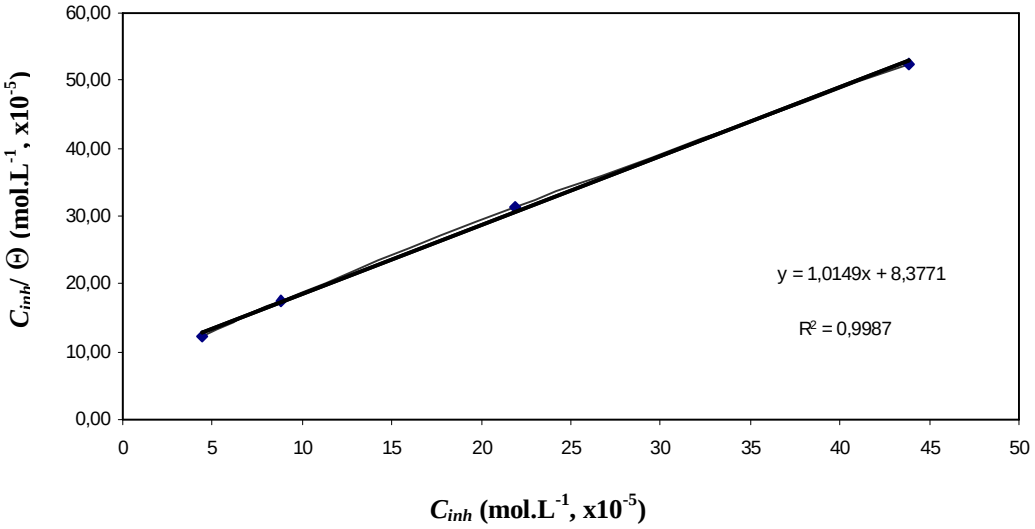
$$\frac{C_{\text{inh}}}{\Theta} = \frac{1}{K} + C_{\text{inh}} \tag{4.9}$$

Bu bağıtıya bakıldığında C_{inh}/Θ ile C_{inh} arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucu 0.5 M H_2SO_4 + x ppm BPA (x = 1, 2, 5, 10 ppm) ortamlarda elde edilen potansiyodinamik parametreler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Eşitlik 4.9'a göre Çizelge 4.2 'deki parametreler kullanılarak $C_{inh}/\Theta - C_{inh}$ ilişkisini gösteren ve Şekil 4.16'da verilen eğri elde edilmiştir. Eğrinin C_{inh}/Θ eksenini kesim noktasından belirlenen adsorpsiyon denge sabiti ve Eşitlik 4.10'da verilen bağıntı kullanılarak BPA'ya ait bakır yüzeyindeki adsorpsiyon serbest entalpisi hesaplanabilir.

Çizelge 4.2. Langmuir Adsorpsiyon İsotermi incelemesi için elde edilen termodinamik parametreler.

Ortam Bileşenleri	R_p (ohm)	Θ	C_{inh} (ppm)	C_{inh} ($mol.L^{-1}$ $x10^{-5}$)	C/Θ ($L.mol^{-1}$ $x10^{-5}$)
0,5 M H_2SO_4	1412	-	-		-
0,5 M H_2SO_4 + 1 ppm BPA	2215	0,362	1	4,4	12,15
0,5 M H_2SO_4 + 2 ppm BPA	2824	0,500	2	8,8	17,60
0,5 M H_2SO_4 + 5 ppm BPA	4682	0,698	5	21,9	31,38
0,5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA	8511	0,835	10	43,8	52,46



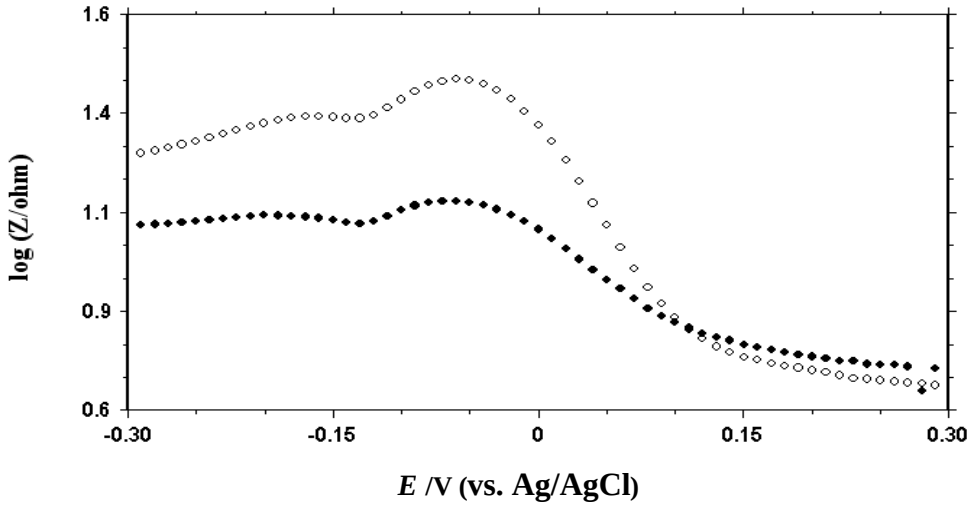
Şekil 4.16. Bakırın, 0.5 M H_2SO_4 ve x ppm BPA içeren ortamlarda elde edilen c/Θ – c grafiği (x = 1, 2, 5, 10 ppm)

$$K = \frac{1}{C_{çözücü}} e^{-\Delta G / RT} \tag{4.10}$$

Su için molar konsantrasyonun 55,5 mol.dm^{-3} olduğu kabul edilmesiyle, polarizasyon dirençleri kullanılarak belirlenen adsorpsiyon serbest entalpi değeri -33,208 kj.mol^{-1} olarak belirlenmiştir. Adsoprsiyon serbest entalpi değerinin -20 kj.mol^{-1} ile -40 kj.mol^{-1} arasında olması durumunda fiziksel adsorpsiyon, -40 kj.mol^{-1} 'dan daha büyük olması durumunda ise kimyasal adsorpsiyon koşulları geçerlidir (Quartarone, 2008). Yapılan çalışmalar, Langmuir adsorpsiyon isotermine göre BPA'nın bakır yüzeyinde fiziksel adsorpsiyonla tutunduğunu ve koruyucu bir film tabakası oluşturarak bakırın korozyon hızını azalttığını göstermektedir. BPA'nın bakır yüzeyinde bir inhibisyon tabakası oluşturuyor olması aynı zamanda metal/çözelti arayüzeyine kadar gelebildiğini göstermektedir.

Bakırın, BPA varlığında 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamlarda, uygulanan potansiyelle toplam impedansın değişimini veren Potansiyel – Log Z diyagramları elde edilmiş ve Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17'den BPA içeren ve içermeyen ortamlarda bakırın sıfır yük potansiyellerinin aynı değerlerde olduğu (-0.050 V),

diğer taraftan BPA varlığının sıfır yük potansiyelinde toplam impedansı yaklaşık olarak 1.36 kat arttırdığı belirlenmiştir. Literatürden bilgilerinden, BPA'nın metal yüzeylerine –OH grubu üzerinden adsorbe olduğu, Çalışma koşullarında BPA'nın moleküler halde ve nötral olduğu bilinmektedir (Dong, 2010). Deneysel sonuçlar, BPA'nın bakırın açık devre potansiyelinde çok büyük farklılıklara neden olmadığını, diğer taraftan sıfır yük potansiyelinde Van Der Waals etkileşimleriyle ve katodik potansiyellerde ise Van Der Waals etkileşimlerine ek olarak zayıf elektrostatik çekim kuvvetleriyle bakır yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.17. Bakırın, 0.5 M H_2SO_4 (●) ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA (○) içeren ortamlarda elde edilen Potansiyel – Log Z diyagramı.

4.2. Polipirol/PoliBPA Kopolimer Çalışmaları

İletken polimerler genel olarak yüzeyi pasif olan metaller üzerinde kolaylıkla sentezlenebilirler. Yüzeyleri pasif olan ve monomer elektrooksidasyonunun gerçekleştiği potansiyel aralığında pasifliği bozunmayan metal yüzeylerinde polimer kaplama sentezleri daha kolay gerçekleşebilmektedir. Diğer taraftan, iletken polimerlerle kaplama, pasif olmayan, ortam koşullarına bağlı olarak yüzeyi pasifleşebilen, ancak pasifliği kolayca bozulabilen metal yüzeylerinde de

gerçekleştirilebilir. Bu tür metallerin yükseltgenme tepkimelerinin gerçekleştiği potansiyellere yakın potansiyellerde monomer oksidasyonu gerçekleştiği için adhezyonu zayıf, homojen olmayan ve elektrokimyasal sentezin, yüzeyi pasif metallere (platin, paslanmaz çelik gibi) oranla daha yavaş gerçekleştiği iletken polimer filmlerinin oluştuğu bilinmektedir (Tüken, 2005a).

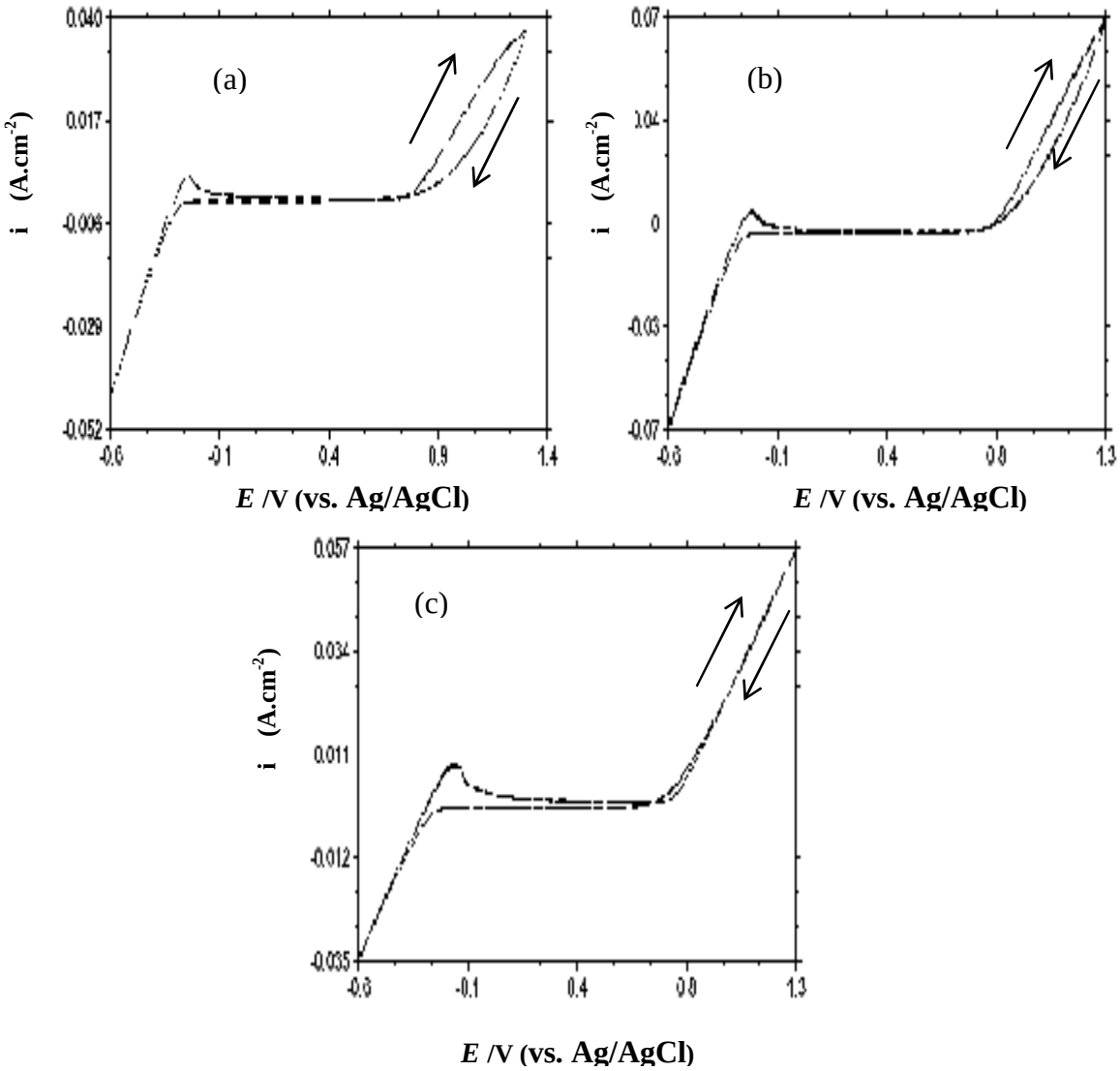
Polimer filminin yüzeye daha fazla tutunmasını sağlamak ve daha homojen kaplamalar elde etmek için bakır veya yumuşak çelik gibi pasifliği kolaylıkla bozulabilen metaller; örneğin okzalik asit gibi destek elektrolitler varlığında kaplanabilmektedir. Bu durumda CuC_2O_4 ve FeC_2O_4 gibi yüzeyde çöken tuzlar sayesinde daha kararlı pasif tabakalar oluşturulmaktadır (Tüken, 2005a, Wencheng, 2000). Oluşan kararlı pasif tabaka üzerinde daha homojen bir polimer filmi çok daha kolay bir şekilde elde edilebilmektedir. İletken polimer fimleri elde edilmeden önce, çalışmada kullanılacak metal (bakır) yüzeyinde kararlı, homojen ve oldukça kaliteli kaplamalar elde edebilmek için, öncelikli olarak platin levha elektrot kullanılarak polimerizasyonun gerçekleşeceği potansiyel aralığı belirlenmiştir.

4.2.1. Platin Elektrot Yüzeyinde Sentez

Kopolimer sentez koşullarının belirlenmesi için öncelikli olarak platin levha elektrot yüzeyinde pirol ve BPA'nın elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla platin levha elektrodun 0,3 M okzalik asit içeren ortamlarda elektrokimyasal davranışları belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametrik yöntem kullanılarak okzalik asit içeren ortamlarda dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiş ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.18'de verilmiştir.

Şekil 4.18 incelendiğinde, dönüşümlü voltamogramların tamamında oldukça geniş bir potansiyel aralığında sistemden geçen akım sıfır dolaylarında olduğu görülmektedir. Çift tabaka koşullarının söz konusu olduğu bu bölgenin hemen ardından yaklaşık +0.7 V dolaylarında akım hızla artmaya başlamıştır. Ortam koşulları (pH=1.6) göz önüne alınırsa oksijen çıkışının gerçekleşmesinin akımdaki bu hızlı artışın nedeni olduğu söylenebilir (Tüken, 2004b). Genel olarak düşük tarama hızlarıyla elde edilen voltamogramlar, elektrokimyasal olaylarla ilgili daha

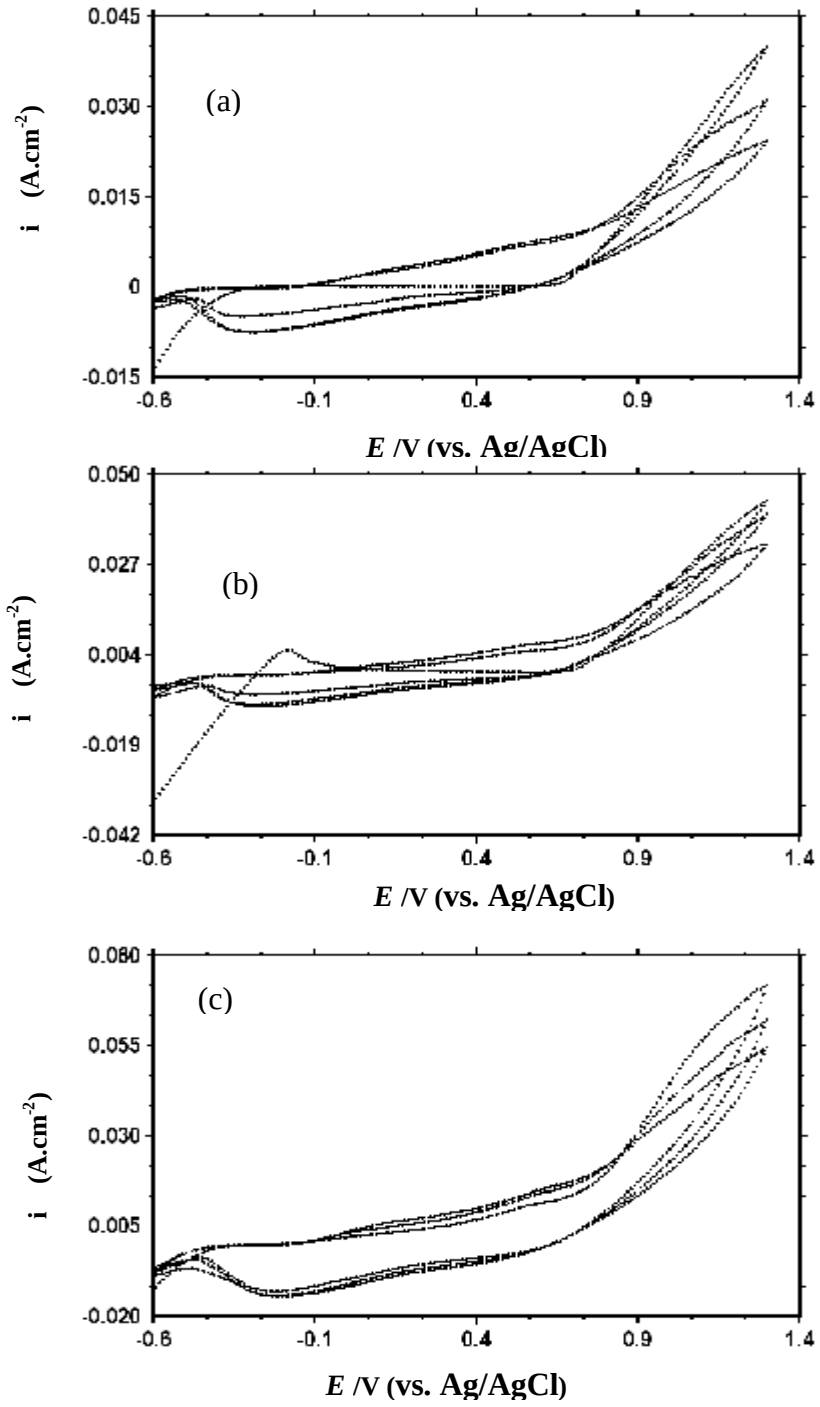
ayrıntılı bilgiler edinmemizi sağlamaktadır. Şekil 4.18.a ile gösterilen ve 10 mV/s tarama hızıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramda görülen ve oksijen gazı oluşumuna karşılık gelen akım yükselmesinin potansiyele göre değişimi daha büyük tarama hızlarında elde edilenlere göre daha fazla ayrıntılara sahipken, 20 mV/s tarama hızında elde edilen



Şekil 4.18. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0,3 M $H_2C_2O_4$ çözeltisinde faklı tarama hızlarında (10 mV/s (a), 20 mV/s (b), 50 mV/s (c)) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

eğride (Şekil 4.18.b) +0.8 V'tan sonra ileri ve geri yöndeki eğriler birbirine yaklaşmış ve tarama hızının 50 mV/s olduğu koşullarda elde edilen voltamogramda (Şekil 4.18.c) +0.8 V 'tan daha anodik potansiyellerde ileri ve geri yöndeki akım – potansiyel eğrilerinin üst üste çakıştığı görülmüştür. Tüm voltamogramlarda -0.3 V dolaylarında anodik yönde yüzeye adsorbe olan hidrojen gazının yükseltgenmesi gerçekleşirken, katodik yönde ise hidrojen çıkışına ait pikler yer almaktadır.

0.1 M pirol içeren 0,3 M $H_2C_2O_4$'li ortamlarda platin levha elektrot kullanılarak farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ise Şekil 4.19'da verilmiştir. Şekil 4.19'da verilen voltamogramların ilk döngüleri incelendiğinde, genel olarak düşük tarama hızlarında (10 mV/s (a) ve 20 mV/S (b)) +0.7 V'a kadar akımın sıfır dolaylarında gerçekleştiği ve +0.7 V'tan itibaren akımın hızlı bir şekilde arttığı; tarama hızının 50 mV/s olduğu koşullarda (c) ise -0.1 V'tan itibaren akımın artmaya başladığı ve +0.7 V'tan sonra akım artışının daha da hızlandığı görülmektedir. Pirol içermeyen koşullara göre +0.7 V'tan itibaren akımdaki hızlı artışın, oksijen gazı çıkışıyla birlikte monomer oksidasyonunun gerçekleşiyor olmasından kaynaklanmaktadır (Wencheng, 2000; Tüken, 2004a). Düşük tarama hızlarına göre yüksek tarama hızında (50 mV/s) akım artışının -0.1 V'tan sonra başlıyor olması, artan tarama hızının metal yüzeyindeki elektrokimyasal olayı (monomer oksidasyonunu) daha erken potansiyellerde başlatmasından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca, genel olarak tarama hızındaki artış, sistemden geçen akım miktarının da artmasına neden olmaktadır (Tietje-Girault, 2007). Dönüşümlü voltamogramlarda geri yönde platin levha elektrot yüzeyinde elektrooksidasyon sonucu oluşmaya başlayan polimer filminin indirgenmesine karşılık gelen pikler görülmektedir. İlk döngüye göre sonraki döngülerde film gelişimine paralel olarak -0.3 V dolaylarındaki indirgenme piki artmaktadır. İlerleyen döngülerde görülen ve filmin indirgenmesi ve yükseltgenmesine karşılık gelen akımdaki artışla birlikte, film gelişimi sırasında filmin yük dengesini sağlamak üzere ileri yönde film gözenekleri arasında okzalat iyonlarının yer alması, geri yönde okzalat iyonlarının polimer filminin gözeneklerini terk ederek çözeltiye geçişleri söz konusu olmaktadır (Tüken, 2005b). Kaplamaların elektrokimyasal olarak



Şekil 4.19. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirollü ortamlarda farklı tarama hızlarında (10 mV/s (a), 20 mV/s (b), 50 mV/s (c)) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

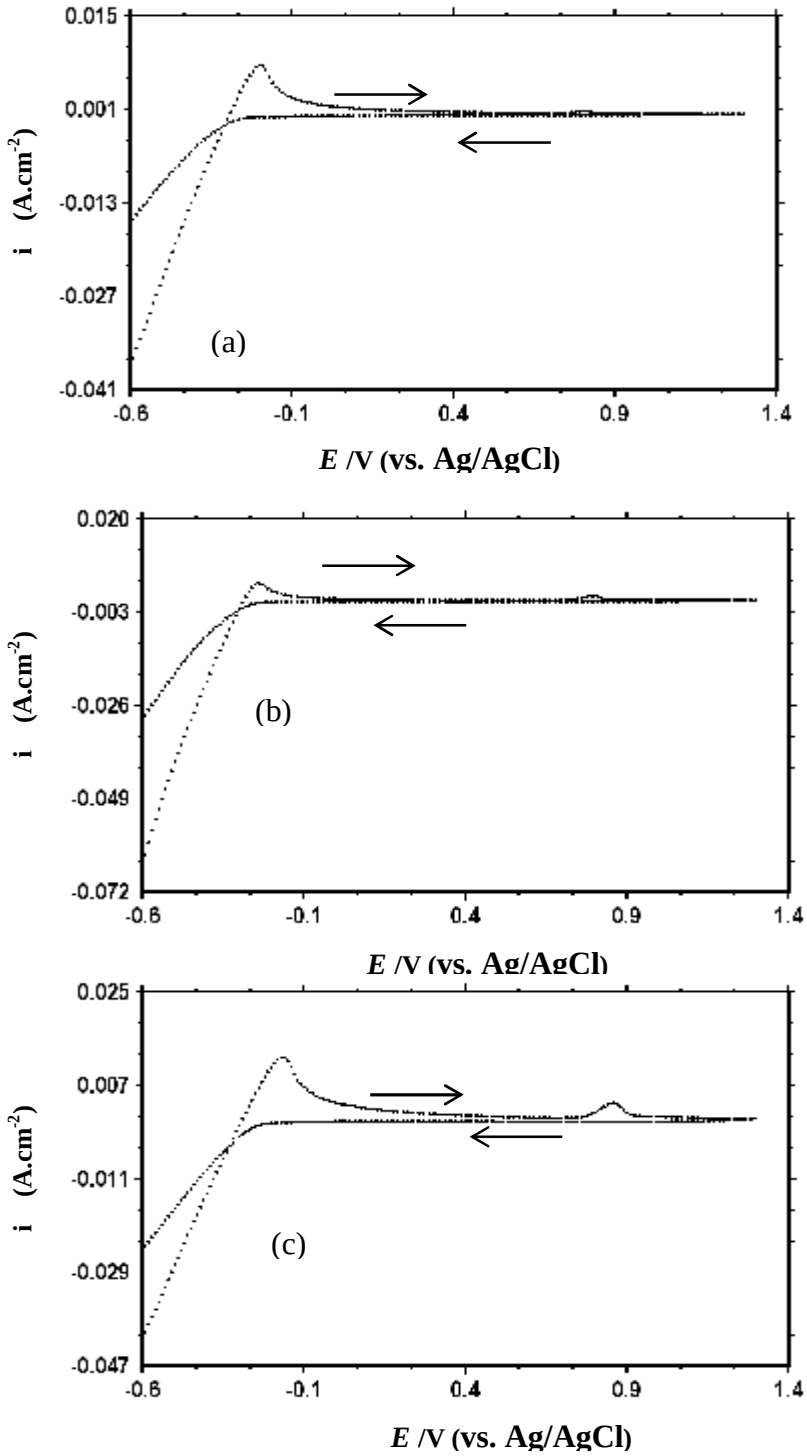
indirgenmesi ve yükseltgenmesi sırasında :

$\left((PPy)^{y+}(C_2O_4)^-_y\right)_n + 2nye^- \leftrightarrow (PPy)_n + ny(C_2O_4)$ tepkimesi gerçekleşmektedir.

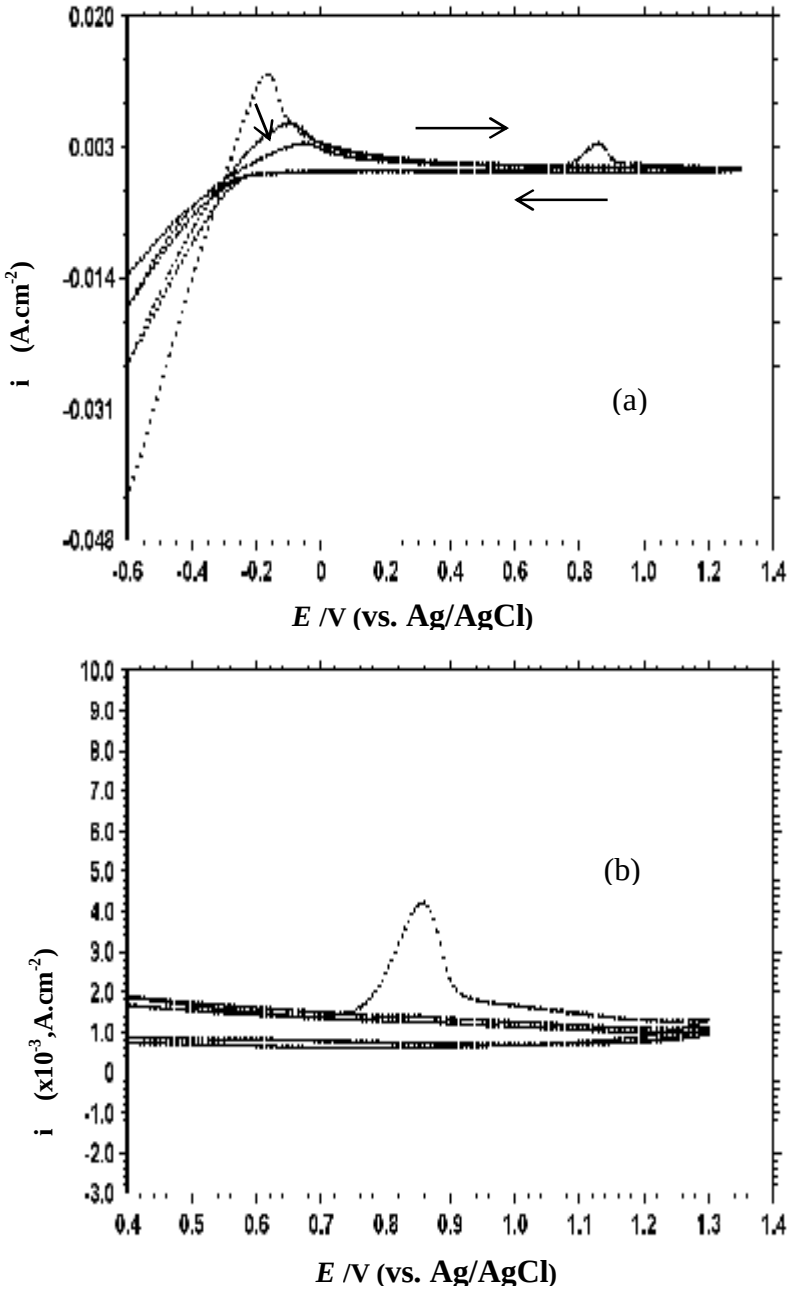
BPA'nın sudaki çözünürlüğünün çok az olmasından dolayı, çalışmada çözelti fazındaki kararlı BPA konsantrasyonunun en çok 500 ppm dolayında olduğu belirlenmiştir. 500 ppm'den fazla BPA içeren ortamlarda BPA moleküllerinin bir araya gelerek daha büyük tanecikler oluşturduğu ve zamanla çözeltinin tabanına çöktüğü gözlemlenmiştir.

0,3 M $H_2C_2O_4$ içeren ortamlarda BPA varlığında platin levha elektrot kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.20'de verilmiştir. Genel olarak ortama BPA'nın eklenmesiyle, BPA'nın bulunmadığı okzalik asitli ve okzalik asit + pirollü ortamlarda elde edilen akım yoğunluklarından farklı olarak +0.700 V ile +0.800 V aralığında oluşan ve BPA'nın elektrooksidasyonuna karşılık gelen pikler görülmektedir. Tarama hızının artmasıyla bu piklerin daha da belirginleştiği görülmektedir. BPA'nın elektrooksidasyonu sonucu oluşan iletkenliği çok düşük olan ince polimer filminin, anodik potansiyellerdeki oksijen gazı oluşumu tepkimesini engellediği görülmektedir (Mendez, 2006). Şekil 4.21.a'da 50 mV/s tarama hızında ilk üç döngü, Şekil 4.21.b'de ise BPA'nın oksidasyonunun gerçekleştiği aralığın büyütülmüş hali verilmiştir. İlk döngünün ardından sonraki döngülerde akımın sıfır dolaylarında seyretmesinin nedeni platin levha elektrot yüzeyinde yalıtkan ve yüzeyi tamamen kapatan BPA polimer filminin oluşmasıdır (Kuramitz, 2004).

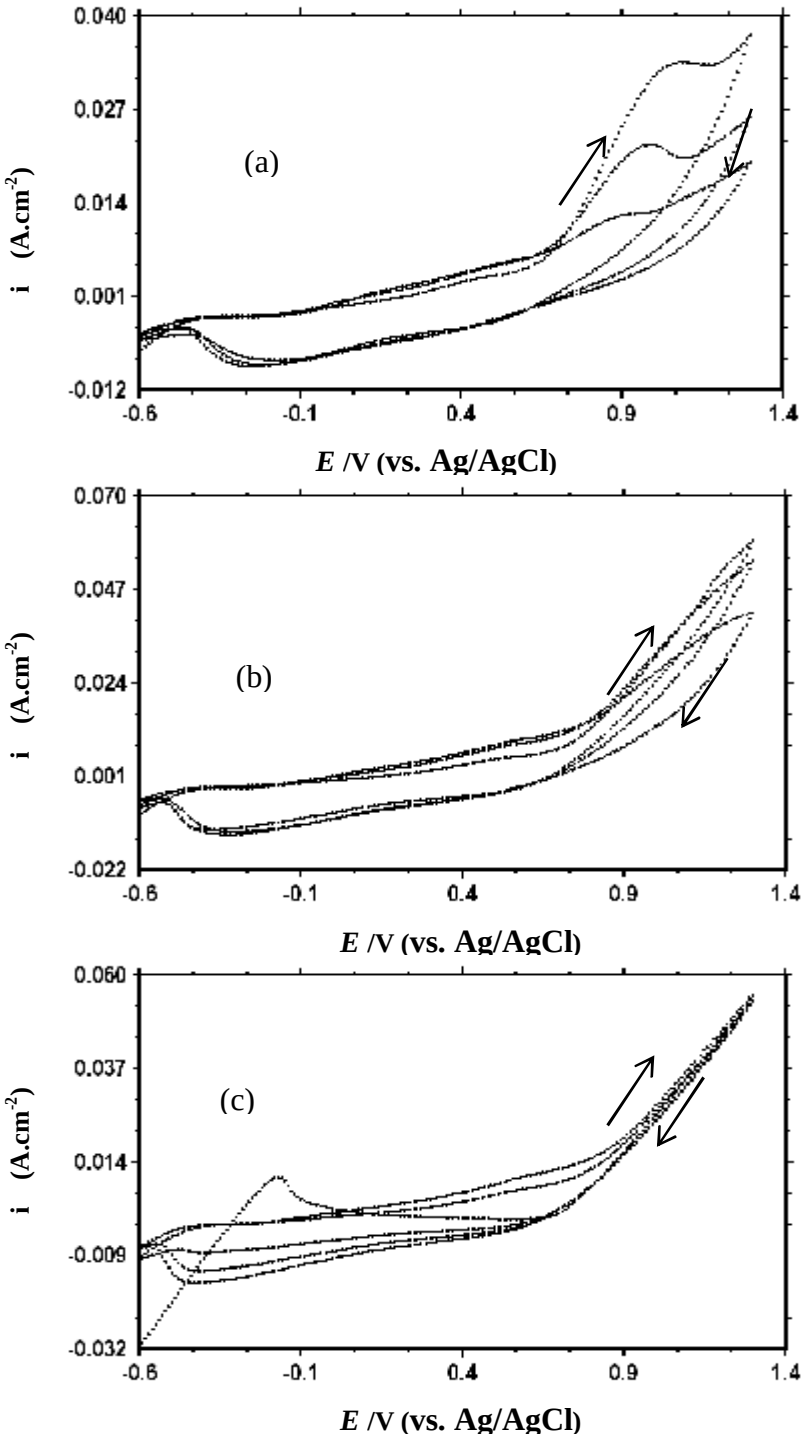
0.1 M pirol ve 100 ppm BPA içeren 0.3 M $H_2C_2O_4$'lü ortamlarda platin levha elektrot kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.22'de verilmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde, tarama hızının arttırılmasıyla genel olarak akım miktarlarının arttığı ve elektrokimyasal olaylarla ilgili daha az bilgi edinilmektedir. 10 mV/s tarama hızında elde edilen voltamogram, daha yüksek tarama hızlarına göre 0.900 V dolayında başlayan akım düşüşünü gösteren pikten dolayı çok daha anlamlı bilgiler sunmaktadır. Bu potansiyelde, oluşan iletken polimerin içindeki BPA moleküllerinin varlığı, polimer filminin gelişimini yavaşlattığı gibi daha anodik potansiyellerde, oluşan polimer filminin porları



Şekil 4.20. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 100 ppm BPA'lı ortamlarda farklı tarama hızlarında (10 mV/s (a), 20 mV/s (b), 50 mV/s (c)) elde edilen dönüşümlü voltamogramları.



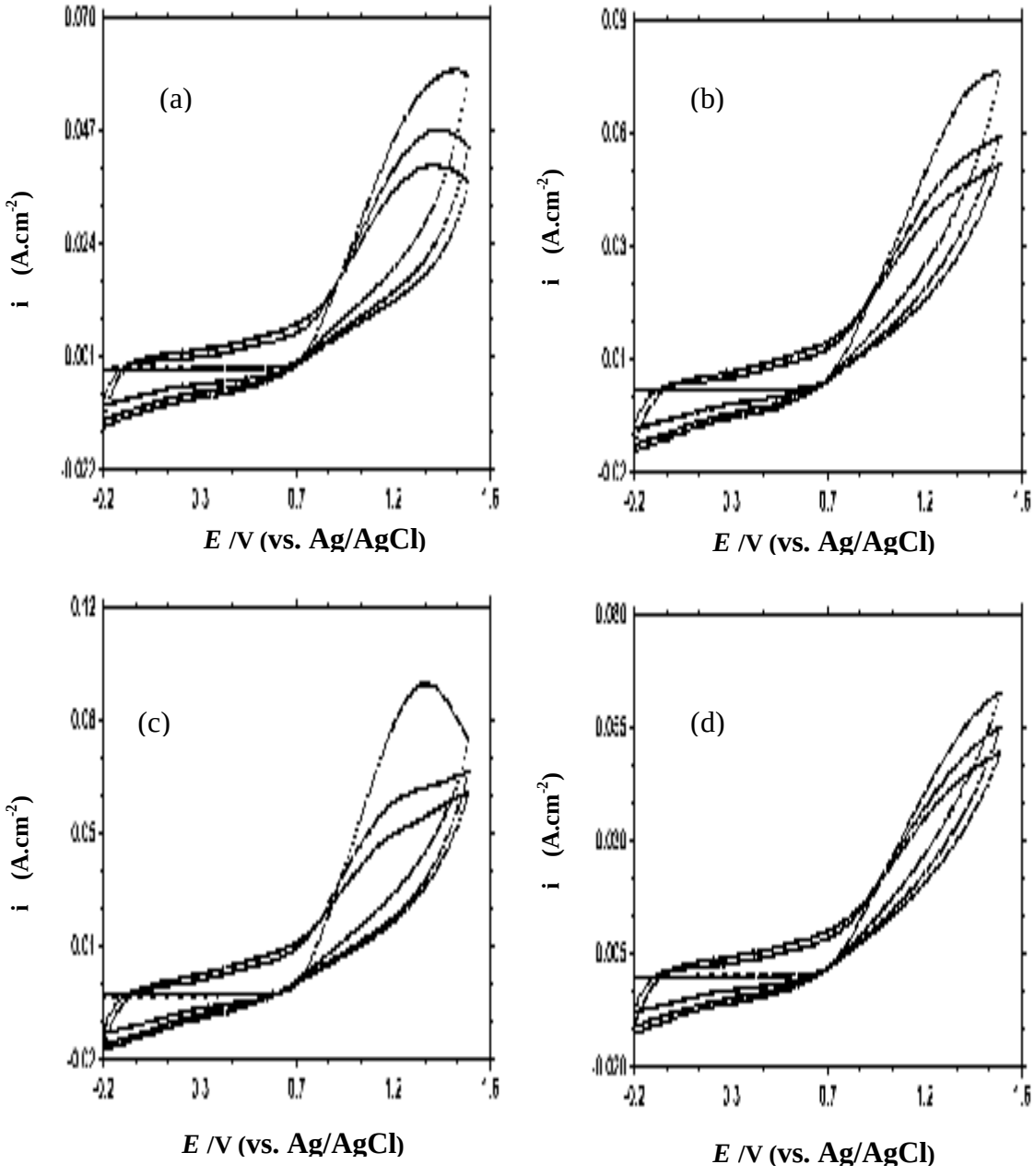
Şekil 4.21. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 100 ppm BPA ortamlarında 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı (a) ve BPA elektrooksidasyon bölgesinin büyütülmüş hali (b).



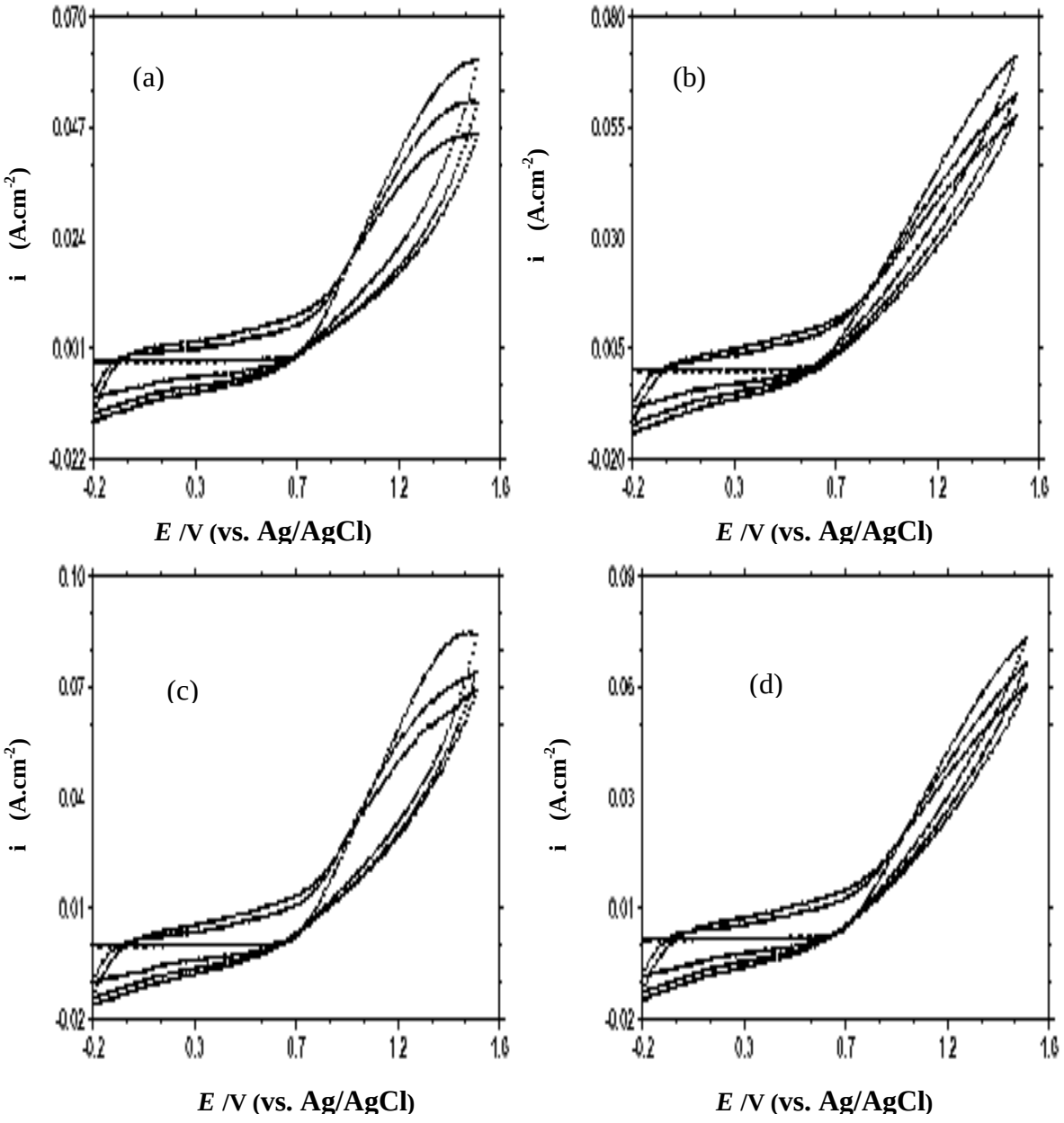
Şekil 4.22. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M Pirol + 100 ppm BPA'lı ortamlarda 10 mV/s (a), 20 mV/s (b) ve 50 mV/s tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları.

boyunca çözeltiyle temas halindeki çıplak metal yüzeylerinde gerçekleşen oksijen gaz çıkışının yavaşlamasına da neden olmaktadır. BPA içeren ve içermeyen ortamlarda düşük tarama hızlarında (10 mV/s) elde edilen voltamogramlar incelendiğinde, BPA'nın pirolün elektrooksidasyon davranışını değiştirerek platin yüzeyinde oluşan polimerin yapısına girdiği, polimer filminin iletkenliğini düşürdüğü, buna rağmen polimer film gelişiminin devam ettiği anlaşılmaktadır. +0.900 V'taki akım düşüşünün ardından daha anodik potansiyellerde oksijen çıkışının hızlanmasıyla birlikte akım tekrar artmıştır. İlk döngünün ardından sonraki döngülerde oksidasyon piklerine karşılık gelen ve -0.300 V dolayında gerçekleşen indirgenmeye karşılık gelen akım miktarlarının azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, oluşan kopolimerin polipirol filmine göre daha düşük iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir. Daha önceden de belirtildiği gibi tarama hızının arttırılmasıyla +0.900 V dolayındaki BPA'dan kaynaklanan pik kaybolmakta ve tek bir oksidasyon piki varmış gibi görülmektedir. Artan tarama hızına paralel olarak akım yoğunlukları yükselmiştir. Akım yoğunluklarının yükselmesinden dolayı, düşük tarama hızında (10 mV/s) elde edilen voltamogramda görülen ve BPA'nın polimer yapısına girerken meydana gelen elektrooksidasyonunu gösteren pik, ana oksidasyon pikinin altında kalmıştır.

Elde edilmesi hedeflenen kopolimerin sentez sıcaklığının belirlenmesi için pirol ve pirol + BPA içeren okzalik asitli ortamlarda dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiş ve Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te verilmiştir. Platin levha elektrot yüzeyinde -0.200 V ile +1.500 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla elde edilen voltamogramlar incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda polimerizasyon akım yoğunluklarının düşük olduğu, oda sıcaklığında akım yoğunluklarının en yüksek değerlerde gerçekleştiği görülmektedir. Buna benzer şekilde ortama BPA eklenmesiyle birlikte kopolimer oluşumu için en ideal sıcaklık olarak oda sıcaklığı



Şekil 4.23. Pt elektrodun, 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M Pirol içeren ortamlarda, farklı sıcaklıklarda (278 K (a), 288 K (b), 298 K (c) ve 308 K (d)) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı: 50 mV/s).

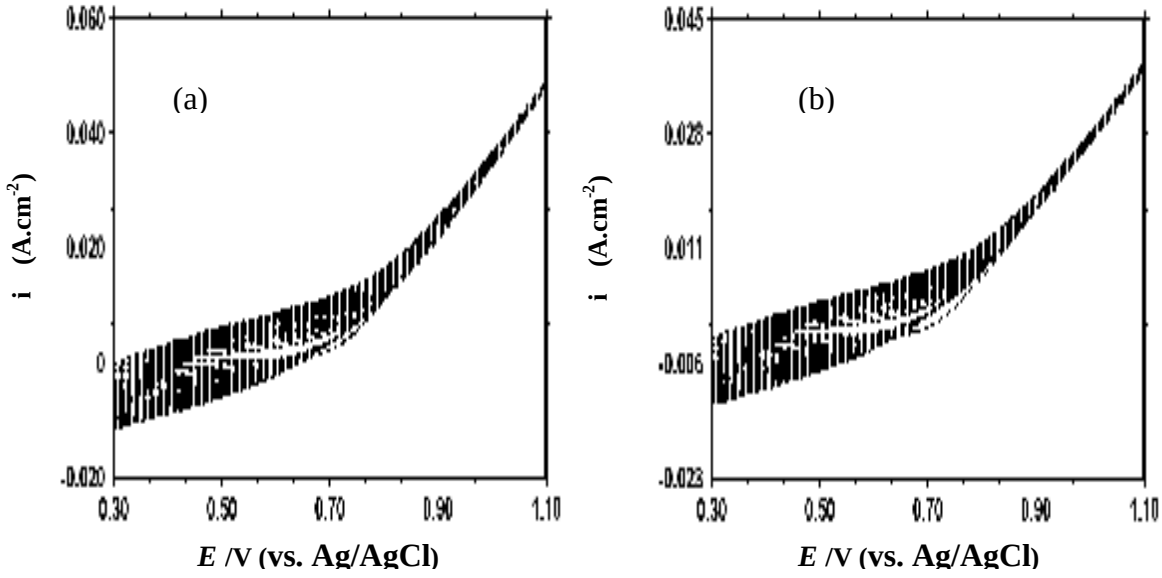


Şekil 4.24. Pt elektrodun, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M Pirol + 100 ppm BPA içeren ortamlarda, farklı sıcaklıklarda (278 K (a), 288 K (b), 298 K (c) ve 308 K (d)) elde edilen dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı 50 mV/s).

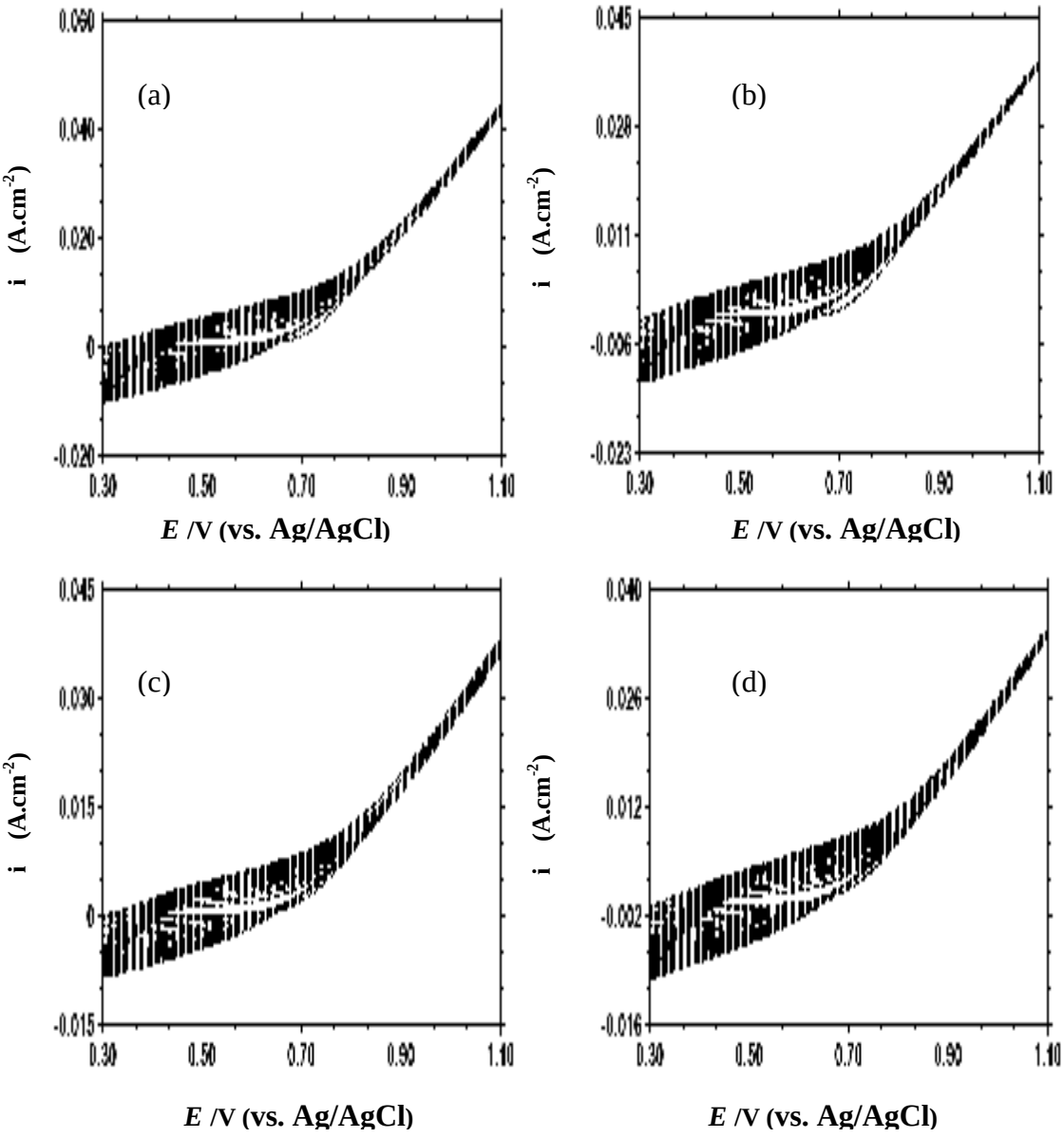
(298 K) olduğu belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda (278 K) kopolimer oluşumu için maksimum akım yoğunluğu 0.061 $A.cm^{-2}$ iken sıcaklık arttıkça maksimum akım yoğunluğunun da arttığı tespit edilmiştir (288 K sıcaklıktaki maksimum akım yoğunluğu: 0.071 $A.cm^{-2}$). Oda sıcaklığındaki maksimum akım

yoğunluğu 0.085 $A.cm^{-2}$ civarında iken daha yüksek sıcaklıklarda maksimum akım yoğunluğunun azalmaya başladığı görülmektedir (308 K sıcaklıktaki maksimum akım yoğunluğu: 0.075 $A.cm^{-2}$). Bu sonuçlar, kopolimer oluşumu için en uygun ortam sıcaklığının oda sıcaklığı olduğunu göstermektedir.

Oda sıcaklığında okzalik asit içeren ortamlarda platin levha elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametrik yöntem kullanılarak 50 mV/s tarama hızıyla polipirol filmi oluşturulmuştur. Ayrıca aynı ortam koşullarında, ortama farklı miktarlarda (50, 100, 300 ve 500 ppm) BPA ilave edilmiş ve film gelişimi için dönüşümlü voltametri tekniği uygulanmıştır. Potansiyel aralığı olarak +0.300 V - +1.100 V aralığı tercih edilmiş ve 30 tam döngü alınmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.25 ve 4.26'da verilmektedir. Şekil 4.25.a'da polipirol film gelişimi gösterilirken, Şekil 4.25.b'de kopolimerin film gelişimine ait voltamogram gösterilmektedir. BPA'nın ilave edilmesiyle, sadece pirol içeren ortamlara göre sistemden geçen akım yoğunluklarının azaldığı görülmektedir. Bu durum, BPA'nın, kopolimerin iletkenliğini belirli ölçüde azalttığını göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.26 incelendiğinde, BPA miktarındaki artışın film gelişim hızının bir göstergesi olan anodik akım yoğunluklarının azalmasına neden olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.25. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0.1 M Pirol (a) ve 0.1 M Pirol + 100 ppm BPA (b) içeren 0,3 M $H_2C_2O_4$'lü ortamlarda elde edilen voltamogramları (tarama hızı: 50 mV/s).



Şekil 4.26. Pt elektrodun, oda sıcaklığında, 0.1 M Pirol + 50 ppm BPA (a) / 100 ppm BPA (b) / 300 ppm BPA (c) / 500 ppm BPA (d) içeren 0,3 M $H_2C_2O_4$'lü ortamlarda elde edilen voltamogramları (tarama hızı 50 mV/s).

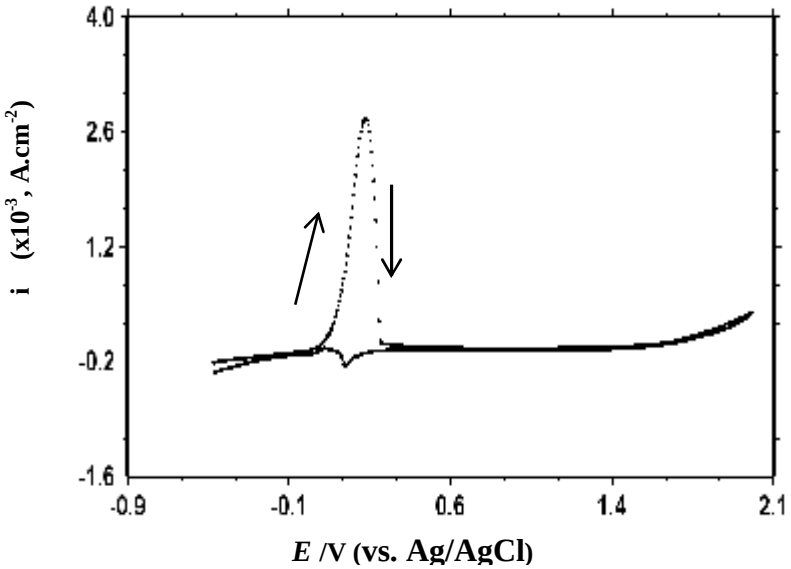
4.2.2. Bakır Elektrot Yüzeyinde Sentez

Bakır elektrodun, okzalik asit içeren ortamlarda elektrokimyasal davranışlarını belirlemek için Şekil 4.27'de verilen dönüşümlü voltamogram elde

edilmiştir. Voltamogram incelendiğinde, anodik yönde -0.100 V dolayında akım artışının olduğu +0.250 V'ta akım maksimum değere yükseldikten sonra ani olarak sistemden geçen akımın azaldığı ve +0.320 V'ta sıfır dolayında gerçekleştiği görülmektedir. Bakırın yükseltgenmeye başlaması ve anodik potansiyel arttırıldıkça yükseltgenme hızının artması, akım yoğunluğundaki artışın nedeni olarak söylenebilir. Diğer taraftan, oluşan Cu^{+} ve Cu^{2+} iyonlarının bir kısmının oksit formlarına dönüşmesi diğer kısmının ise ortamdaki okzalat iyonlarıyla birleşerek çözünürlüğü düşük olan CuC_2O_4'ü oluşturmasıyla sağlanan pasiflik koşullarından dolayı akım aniden düşerek sıfır dolayında gerçekleşmeye başlamıştır. +1.500 V'a kadar sistemden çok az miktarda akım geçmeye devam ederken +1.500 V'tan itibaren bakır yüzeyinde bulunan gözenekler arasında gerçekleşen oksijen çıkışını gösteren akım artışının meydana geldiği görülmektedir. Anodik yönde potansiyel taraması yapılırken Eşitlik 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilen tepkime denkliklerinde belirtilen elektrokimyasal değişimlere ek olarak Eşitlik 4.11 ve 4.12'de verilen elektrokimyasal değişimlerin de gerçekleştiği anlaşılmaktadır (Herrasti, 2007).

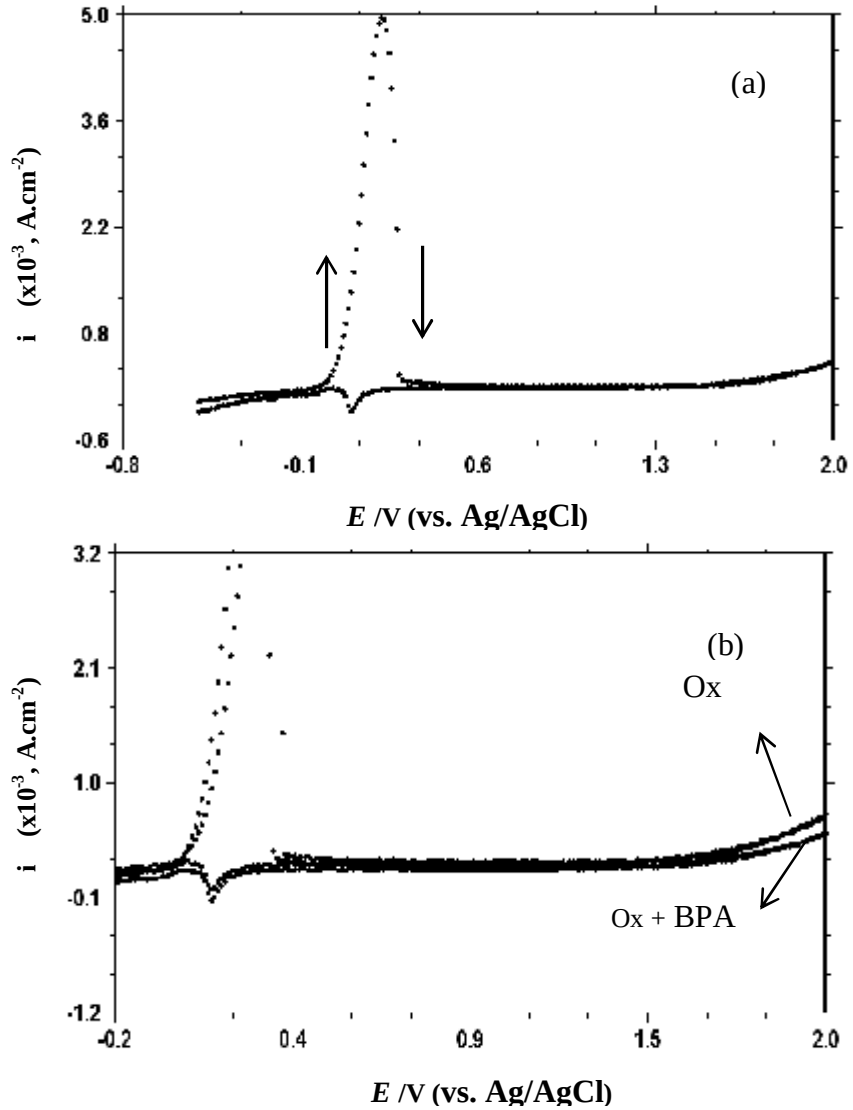
$$Cu + C_2O_4^{-2} \rightleftharpoons CuC_2O_{4(k)} + 2e^{-} \qquad (4.11)$$

$$Cu^{+2} + C_2O_4^{-2} \rightleftharpoons CuC_2O_{4(k)} \qquad (4.12)$$



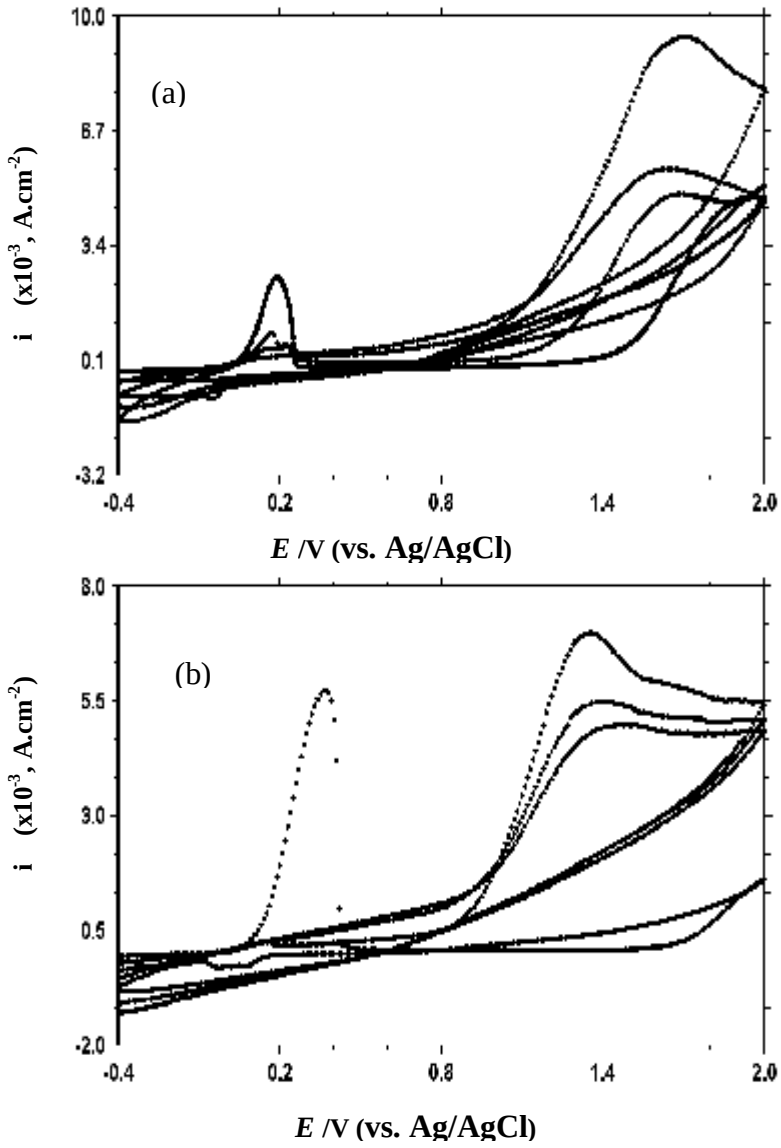
Şekil 4.27. Bakırın, oda sıcaklığında, 0,3 M $H_2C_2O_4$'lü ortamlarda elde edilen voltamogramları (tarama hızı: 50 mV/s).

Şekil 4.28'de okzalik asitli ortamda BPA varlığında elde edilen voltamogramlar verilmiştir. Şekil 4.28.a'da verilen voltamogramdan BPA'nın olmadığı ortamlardaki elektrokimyasal davranışa benzer davranışın gerçekleştiği anlaşılırken, Şekil 4.28.b'de verilen voltamogramdan, ortama BPA'nın eklenmesiyle, BPA'nın olmadığı ortamlarda oluşan pasifliğe ek olarak yüzeyde çok az miktarda oluşan poliBPA filminin de +2.0 V dolayındaki akım yoğunluğunu azalttığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.28. Bakırın, oda sıcaklığında, 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 100 ppm BPA içeren ortamlarda elde edilen voltamogramı (a); BPA içeren ve içermeyen 0,3 M $H_2C_2O_4$'lü ortamlarda elde edilen voltamogramları (b) (tarama hızı: 50 mV/s).

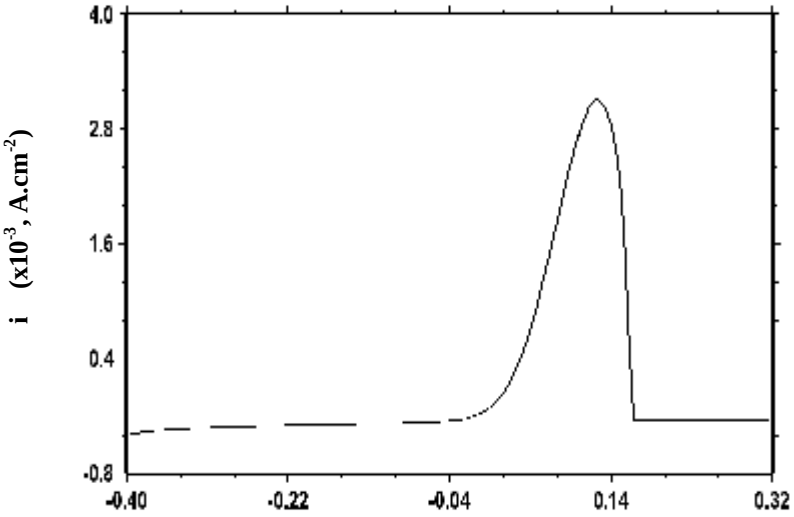
Şekil 4.29.a'da pirol içeren okzalik asitli ortamlarda elde edilen dönüşümlü voltamogram, Şekil 4.29.b'de ise BPA ve pirol içeren okzalik asitli ortamlarda elde edilen dönüşümlü voltamogram verilmiştir. BPA varlığının, platin levha elektrodun kullanıldığı çalışmalarda elde edilen sonuçlara paralel olarak gelişmekte olan polimer filminin iletkenliğine azaltıcı yönde etki ederek akım yoğunluklarının azalmasına neden olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.29.a 'da, pirol içeren ortamlarda +0.700 V



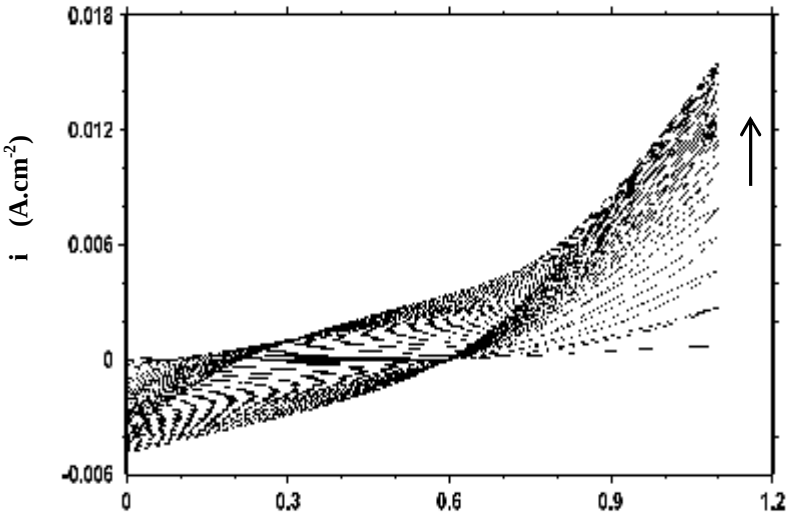
Şekil 4.29. Bakırın, oda sıcaklığında, 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol (a) ve 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol + 100 ppm BPA (b) içeren ortamlarda elde edilen voltamogramları (tarama hızı: 50 mV/s).

civarında pirol monomerinin elektrooksidasyona uğramaya başladığı görülmektedir, +1.700 V civarında sistemden geçen akım miktarı maksimum olmakta ve daha soy potansiyellere gidildikçe azalmaktadır. İlk çevrimde +0.200 V civarında belirgin olarak görülen aktivasyon pasivasyon pikleri, sonraki çevrimlerde yine +0.200 V dolayında küçük reaktivasyon pikleri şeklinde oluşmaya devam etmiştir. Şekil 4.29.b'de ise +0.800 V dolayında başlayan monomer oksidasyonu +1.300 V dolayına kadar artmakta, bu potansiyelden itibaren akım değerleri azalmaya başladığı görülmektedir. BPA, iletkenliği azaltıcı etkisinden ve sadece pirol içeren ortamlarda elde edilen filmin sağladığı pasiflik koşullarından daha etkili pasiflik koşullarını sağlamasından dolayı anodik yönde daha erken potansiyellerde akım younluğundaki maksimum noktanın görülmesine neden olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan, BPA'lı ortamlarda, sadece pirol içeren ortamlarda elde edilen voltamogramlardan farklı olarak sonraki çevrimlerde +0.200 V dolayında herhangi bir reaktivasyon piki oluşmamaktadır. Bu durum elde edilen filmin polipirol filmine oranla bakır yüzeyinde daha kararlı bir tabaka gibi davranış sergilediğini göstermektedir.

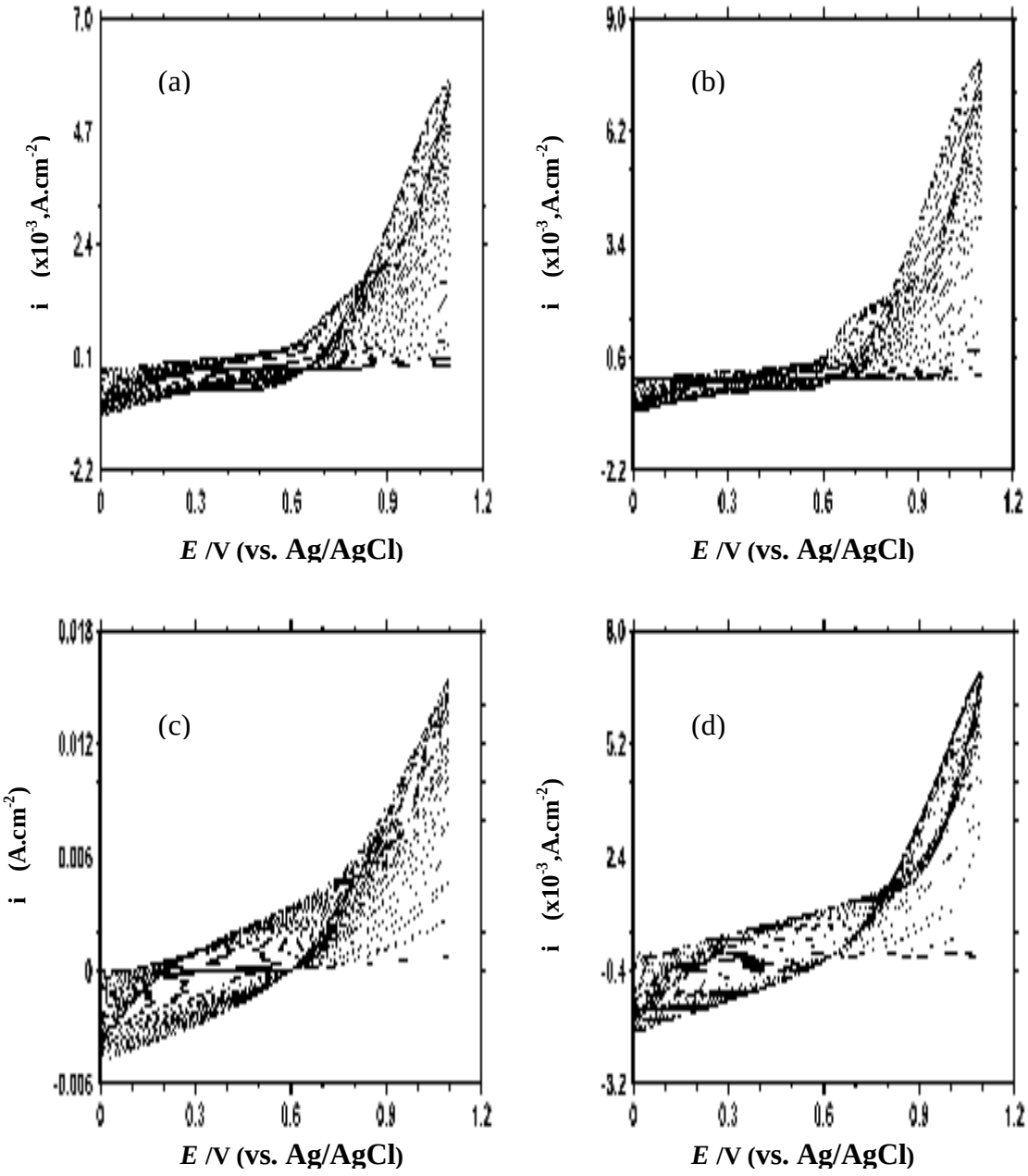
Polimerizasyondan önce, bakır yüzeyinde kararlı ve homojen bir polimer kaplama elde edebilmek için çıplak bakır yüzeyleri pasifleştirilmiştir. Bu işlem için yüzey 1200 gritlik zımpara kağıdında parlatılan bakır elektrot, 0.3 M okzalik asit çözeltisi içine daldırılmış ve -0.400 V ile +0.300 V arasında 5 mV/s tarama hızıyla anodik yönde polarize edilmiştir. Şekil 4.30'da sözü edilen ön polarizasyona ait voltamogram verilmiştir. Yüzeyi bu şekilde pasifleştirilen bakır elektrotlar polimerizasyon işleminin yapılacağı ortamlara daldırılarak dönüşümlü voltametrik yöntem kullanılarak 50 mV/s tarama hızıyla 60 tam döngü alınarak polipirol ve polipirol/poliBPA kopolimer kaplamalar elde edilmiştir. Şekil 4.31'de okzalik asitli ortamlarda, bakır yüzeyindeki polipirol film gelişimini gösteren dönüşümlü voltamogram verilmektedir. Şekil 4.32'de polipirol ve Şekil 4.33'te polipirol/poliBPA kopolimer kaplamalar elde edilirken sentez sıcaklığının etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklıklarda (278 K, 288 K, 298 K ve 308 K) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar verilmiştir. Şekil 4.34'te oda sıcaklığında sabit derişimde pirol (0.1 M) farklı derişimlerde BPA içeren ortamlarda (50 ppm, 100 ppm, 300 ppm, 500 ppm) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar verilmektedir.



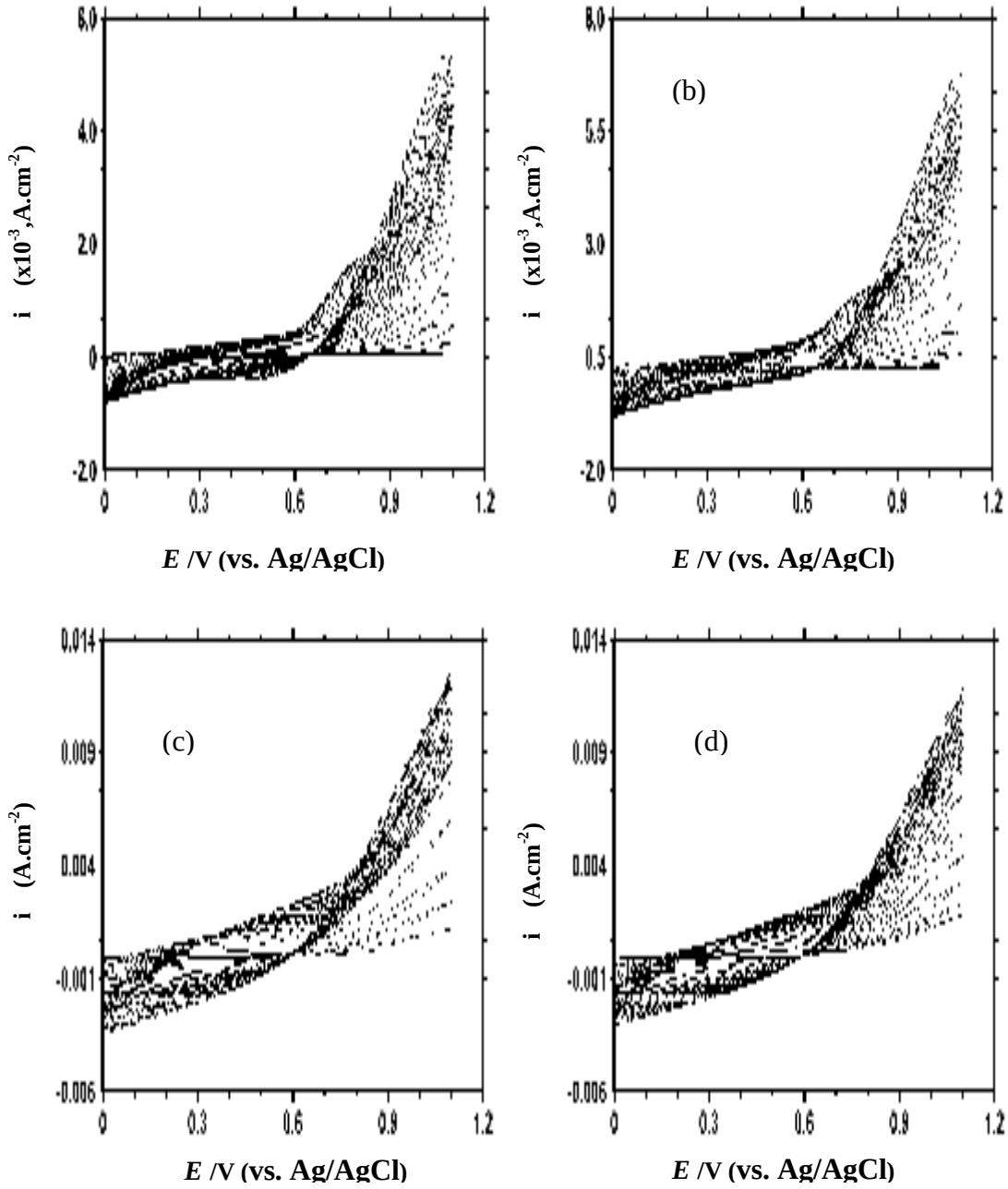
Şekil 4.30. Bakır yüzeyinin 0.3 M $H_2C_2O_4$ içinde ön pasivasyonu için alınan tek yönlü voltamogram (tarama hızı: 5 mV/s).



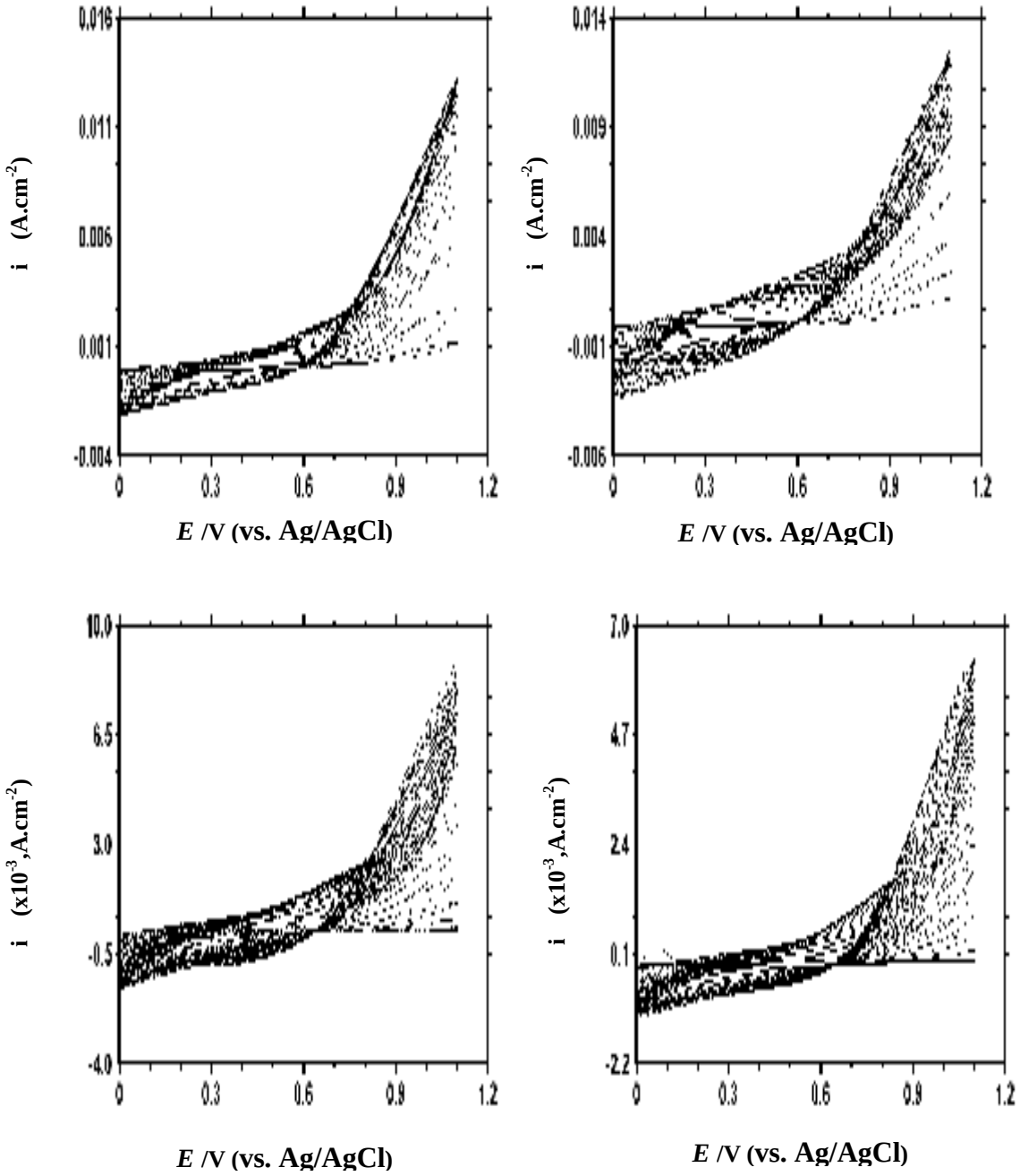
Şekil 4.31. Bakır yüzeyinde, oda sıcaklığında, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol içeren ortamlarda polipirol film gelişimi için elde edilen dönüşümlü voltamogram (tarama hızı: 50 mV/s).



Şekil 4.32. Bakır yüzeyinde, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol içeren ortamlarda, farklı sıcaklıklarda (278 K (a), 288 K (b), 298 K (c), 308 K (d)) polipirol film gelişimi için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı : 50 mV/s).



Şekil 4.33. Bakır yüzeyinde, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol + 100 ppm BPA içeren ortamlarda, farklı sıcaklıklardaki (278 K (a), 288 K (b), 298 K (c), 308 K (d)) kopolimer film gelişimi için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı : 50 mV/s).



Şekil 4.34. Bakır yüzeyinde, oda sıcaklığında, 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol ve farklı derişimlerde (50 ppm (a), 100 ppm (b), 300 ppm (c), 500 ppm (d)) BPA içeren ortamlarda elde edilen kopolimer film gelişimlerine ait dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı : 50 mV/s).

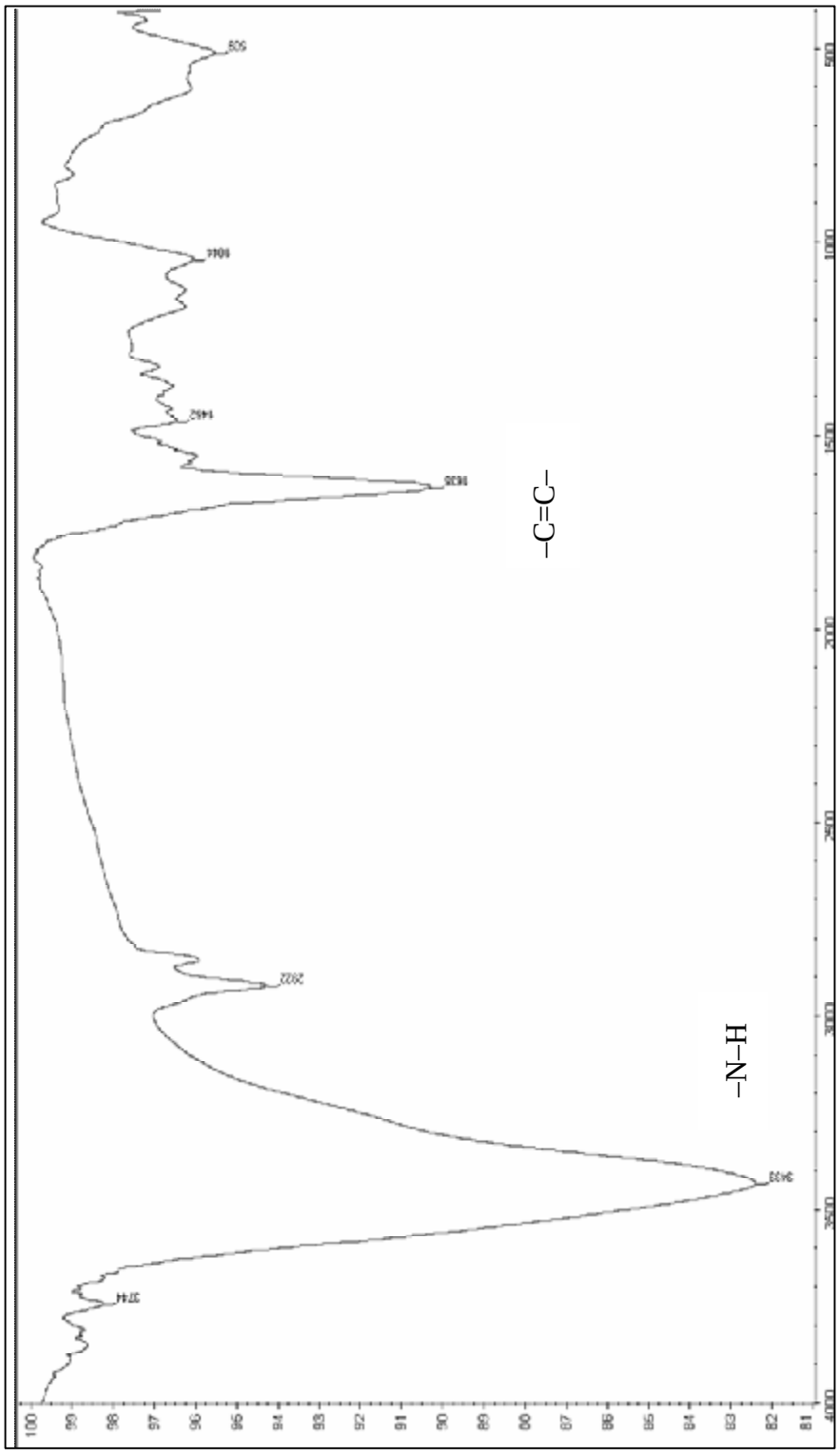
Şekil 4.32 ve 4.33 incelendiğinde, polimer film gelişimi için en uygun sıcaklığın 298 K olduğu anlaşılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda sistemden geçen

maksimum akım yoğunluklarının düşük olduğu (278 K'de 5-6 mA dolayları), oda sıcaklığına yaklaşıldıkça akım yoğunluklarının arttığı (288 K'de 6-8 mA; 298 K'de 12-16 mA dolayları) görülmektedir. 298 K'den sonra sıcaklık arttırılmaya devam edildiğinde akım yoğunluklarında bir miktar azalmanın gerçekleştiği tespit edilmiştir (308 K'de 11-15 mA dolayları). Ayrıca, Şekil 4.34 incelendiğinde, kopolimer oluştururken elektrodun daldırıldığı ortamdaki BPA miktarındaki artışın, maksimum akım yoğunluklarında azalmaya neden olduğu net olarak görülmektedir (60. döngüde elde edilen voltamogramlarda +1.1 V'taki akım yoğunlukları, 50 ppm BPA içeren ortamlarda 13 mA/cm^2, 100 ppm BPA içeren ortamlarda 12.6 mA/cm^2, 300 ppm BPA içeren ortamlarda 8.2 mA/cm^2 ve 500 ppm BPA içeren ortamlarda 6.3 mA/cm^2'dir).

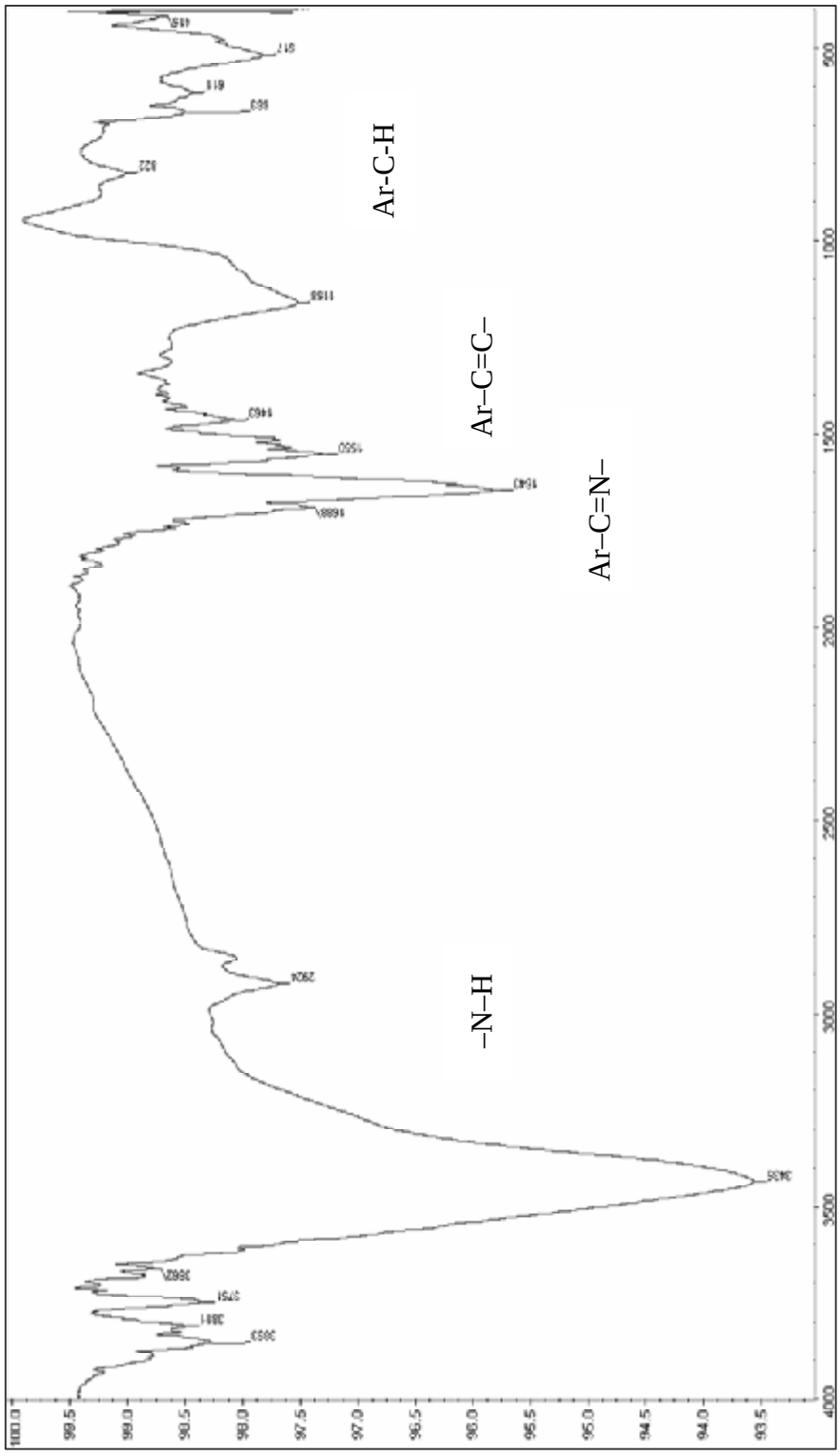
4.2.3. Spektroskopik Çalışmalar

4.2.3.1. FT-IR Analiz Sonuçları

Bakır yüzeyinde sentezlenen polimer filmlerinin yapısını aydınlatmak için yüzeyden alınan film örneğinden peletler hazırlanmıştır. Tüm karakterizasyon çalışmalarında, kopolimer oluşturulurken ortamda bulunan BPA derişimi 300 ppm olarak tercih edilmiştir. Pelet hazırlamada KBr'den destek materyali olarak yararlanılmıştır. Yapılan FT-IR çalışmaları sonucu elde edilen spektrumlar Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da verilmiştir. Şekil 4.35'te polipirol filmine ait karakteristik bandlar net olarak görülmektedir (3433 cm^{-1}'de geniş –N–H gerilme piki; 1500 – 1600 cm^{-1} aralığında pirol halkasına ait konjuge –C=C– çift bağlarının titreşimleri (Jeevananda, 2004). Kopolimere ait spektrumda ise, polipiroldekinden farklı olarak 822 cm^{-1}'de disubstitue benzen pikine ait –C–H gerilmeleri, 1640 cm^{-1}'de daha da belirgenleşen aromatik yapıya bağlı –C=N– gerilme piki (polipirole ait konjuge –C=N– pikinden daha kuvvetli bir bant şeklinde görülmektedir), 1550 cm^{-1}'de –N–H gerilmesini örten çok daha belirgin olan aromatik yapıdan kaynaklanan –C=C– gerilme piki görülmektedir. Tüm bu veriler ışığında elde edilen kopolimerin polipirole göre farklı spektroskopik özelliklere sahip olduğu söylenebilir.



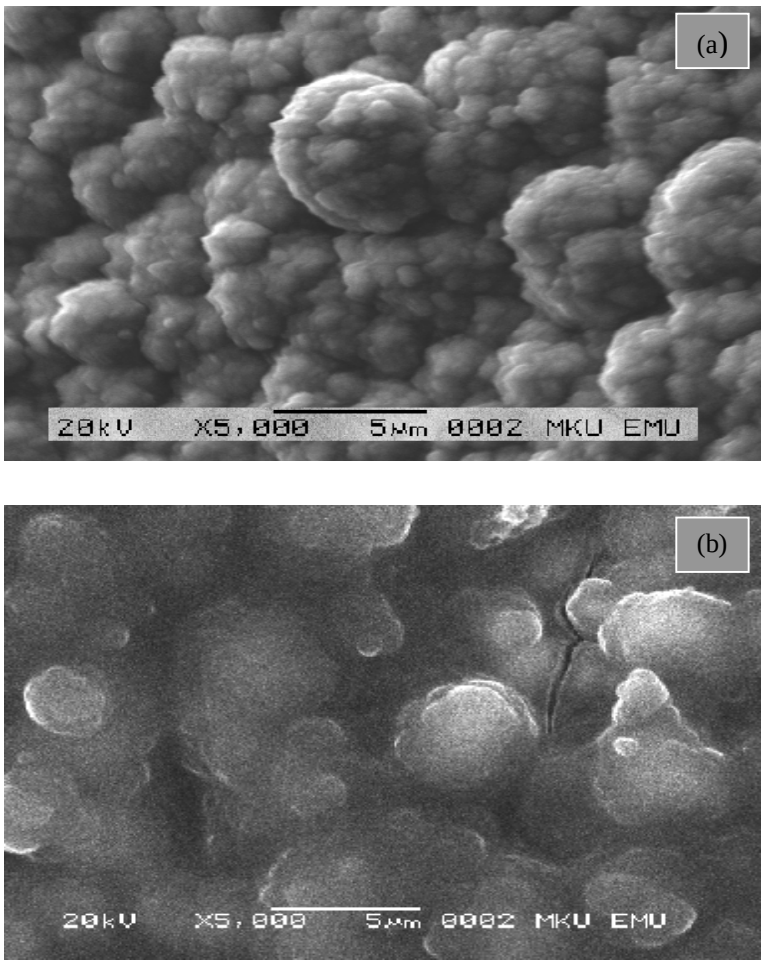
Sekil 4.35. Polipirole ait FT-IR spektrumu.



Sekil 4.36. Poli (pirol-co-BPA) kopolimerine ait FT-IR spektrumu.

4.2.3.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Çalışmaları

Bakır elektrot yüzeyinde elde edilen polipirol ve poli (pirol-co-BPA) kopolimer filmlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.37'de verilmiştir. Şekil 4.37.a'da literatürde de verildiği gibi polipirol filminin karnabahar yapısında olduğu görülmektedir (Tüken, 2007). Şekil 4.37.b incelendiğinde kopolimerin morfolojisinin karnabahar görüntüsünden uzaklaştığı ve kopolimerin yüzeyde homojen ve küresel yapıda bulunduğu belirlenmiştir. SEM sonuçları da polimer kaplamanın yapısına BPA'nın dahil olmasıyla birlikte polimerin morfolojik yapısının değiştiğini göstermektedir.



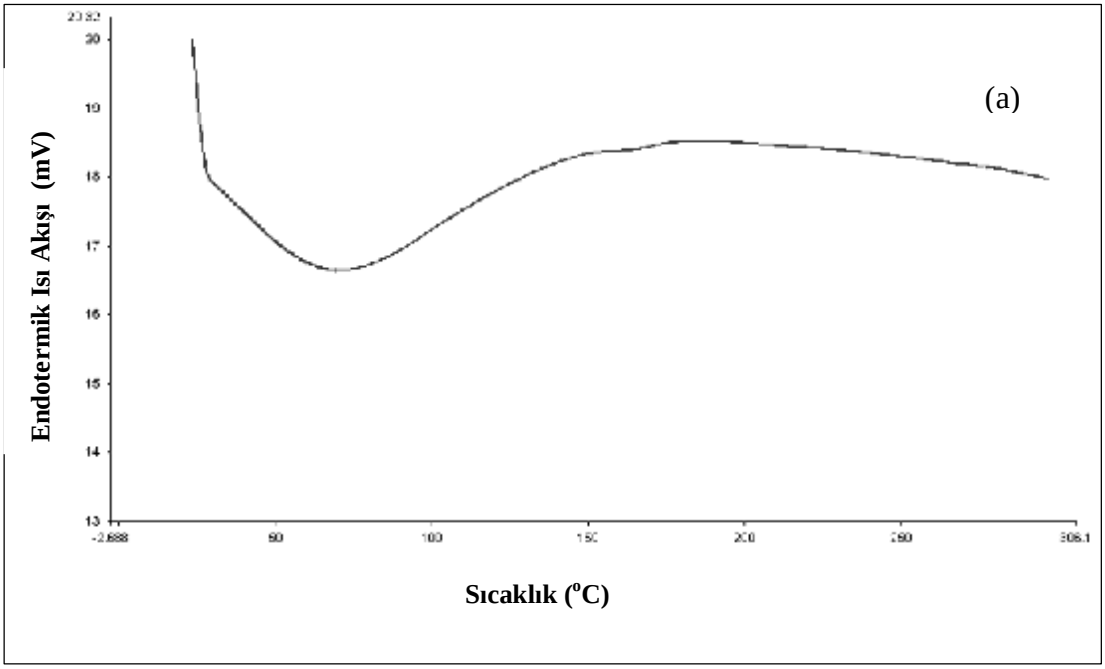
Şekil 4.37. Polipirol (a) ve poli (pirol-co-BPA) kopolimerine (b) ait SEM görüntüleri.

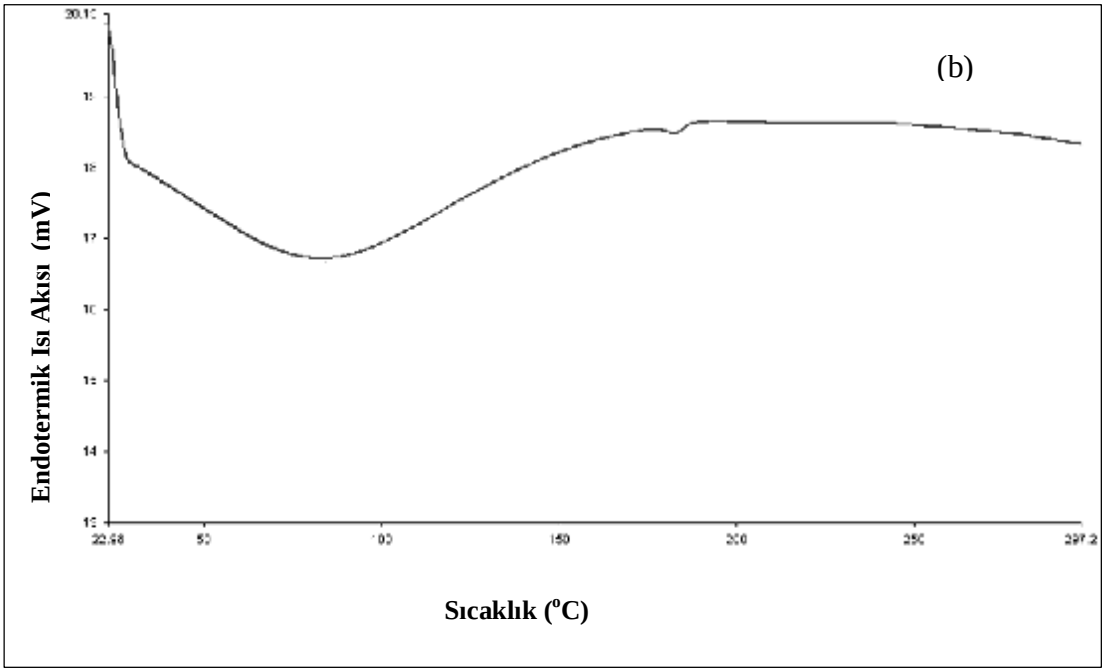
4.2.3.3. Kopolimerin Termal Davranışları

Polipirol ve poli (pirol-co-BPA) kopolimerine ait diferansiyel taramalı kalorimetri ve termal gravimetrik analiz yöntemleri kullanılarak elde edilen DSC ve TGA diyagramları sırasıyla Şekil 4.38, Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'ta verilmiştir. Polipirol filmine ait Şekil 4.38.a'da verilen DSC diyagramı incelendiğinde 80 ^{o}C civarında endotermik bir pikin oluştuğu görülmektedir. Bu pikin polimer yapısında bulunan suyun buharlaşarak polimer yapısından ayrılmasına karşılık geldiği söylenebilir (Li, 2001). Ayrıca 180 ^{o}C civarında ise bir başka endotermik pik görülmektedir. Bu pikin polipirolün yapısında meydana gelen kısmi bozunmadan kaynaklandığı söylenebilir (Sharma, 2001). Poli (pirol-co-BPA) kopolimerine ait Şekil 4.38.b'de verilen DSC diyagramı incelendiğinde 80 ^{o}C civarındaki suyun buharlaşmasına karşılık gelen endotermik pikin dışında polimer filminin kısmi bozunmasına ait herhangi bir pik görülmemektedir. Kopolimere ait termal davranıştaki bu farklılığa bakıldığında polipirol kaplamaya göre kopolimerin daha kararlı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

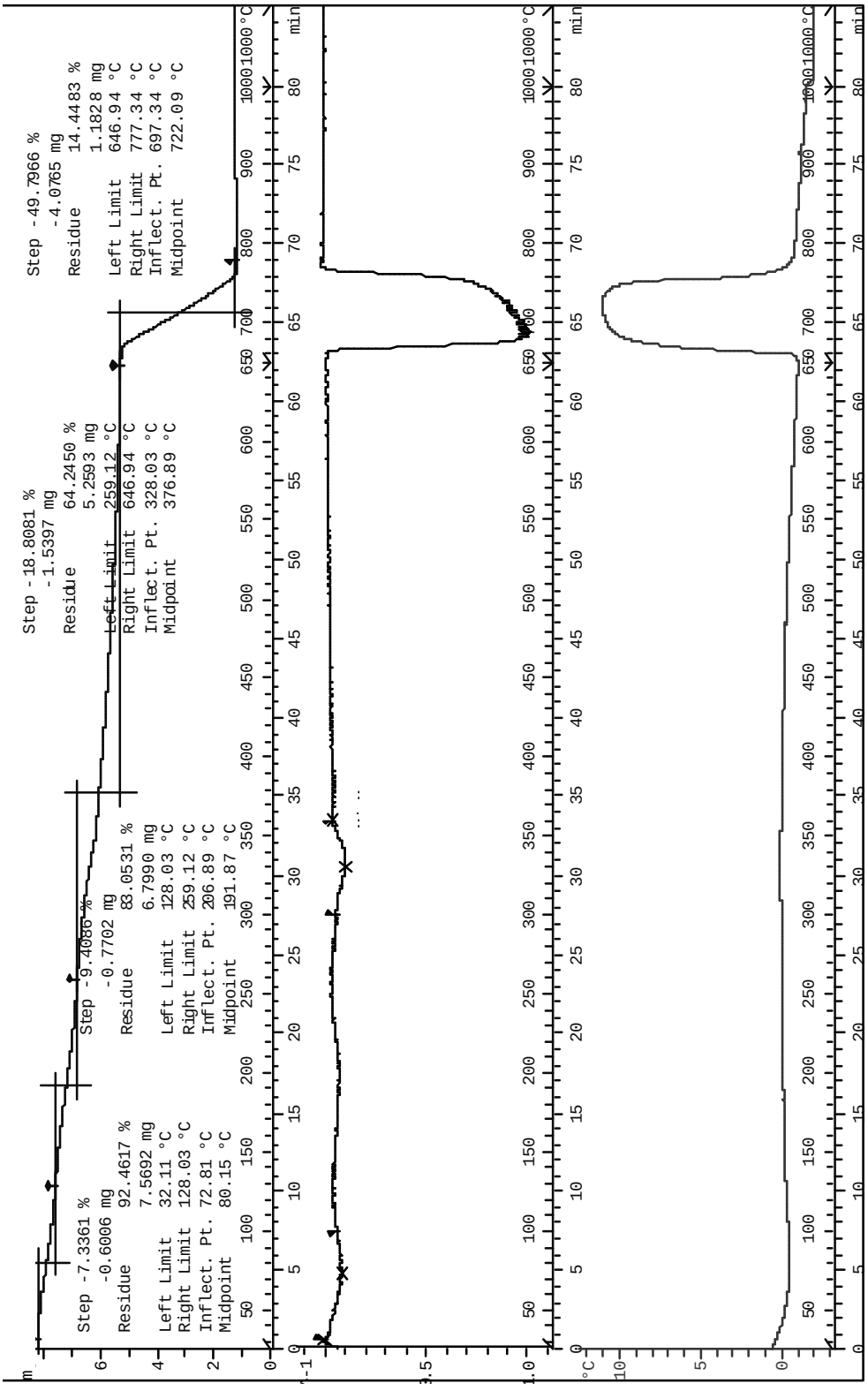
Hava atmosferi altında 1000 ^{o}C'ye kadar ısıtılarak elde edilen TGA termogramları incelendiğinde, DSC diyagramlarındakine benzer şekilde, homopolimer ve kopolimer kaplamaların farklı termal davranışlar sergilediği görülmektedir. Polipirole ait termogramda (Şekil 4.39), 73 ^{o}C, 206 ^{o}C, 328 ^{o}C ve 697 ^{o}C gibi dört farklı sıcaklıkta dönüm noktaları elde edilmiştir. 73 ^{o}C'de suyun buharlaşmasına karşılık gelen kütle değişimi, 206 ^{o}C, 328 ^{o}C sıcaklıklarında polipirolün kısmi bozunmasına ait kütle değişimi pikleri ve 697 ^{o}C'de ise polipirolün tamamen yanmasına karşılık gelen kütle değişimi pikleri görülmektedir (Yalçınkaya, 2010). Poli (pirol-co-BPA) kopolimerine ait termogramda ise (Şekil 4.40) 50 ^{o}C, 336 ^{o}C ve 694 ^{o}C'de kütle değişim piklerinin oluştuğu görülmektedir. Polipirolde görülen kısmi bozulma piklerinden (206 ^{o}C, 328 ^{o}C) farklı olarak kopolimerde sadece 336 ^{o}C'de kısmi bozunma piki oluştuğu görülmektedir. 694 ^{o}C'de ise kopolimerinde homopolimere benzer şekilde tamamen yandığı görülmektedir. DSC ve TGA

çalışmaları incelendiğinde genel olarak BPA'nın polimer yapısına girmesiyle elde edilen polimerlerin termal davranışlarının polipirole göre farklı olduğu belirlenmiştir.

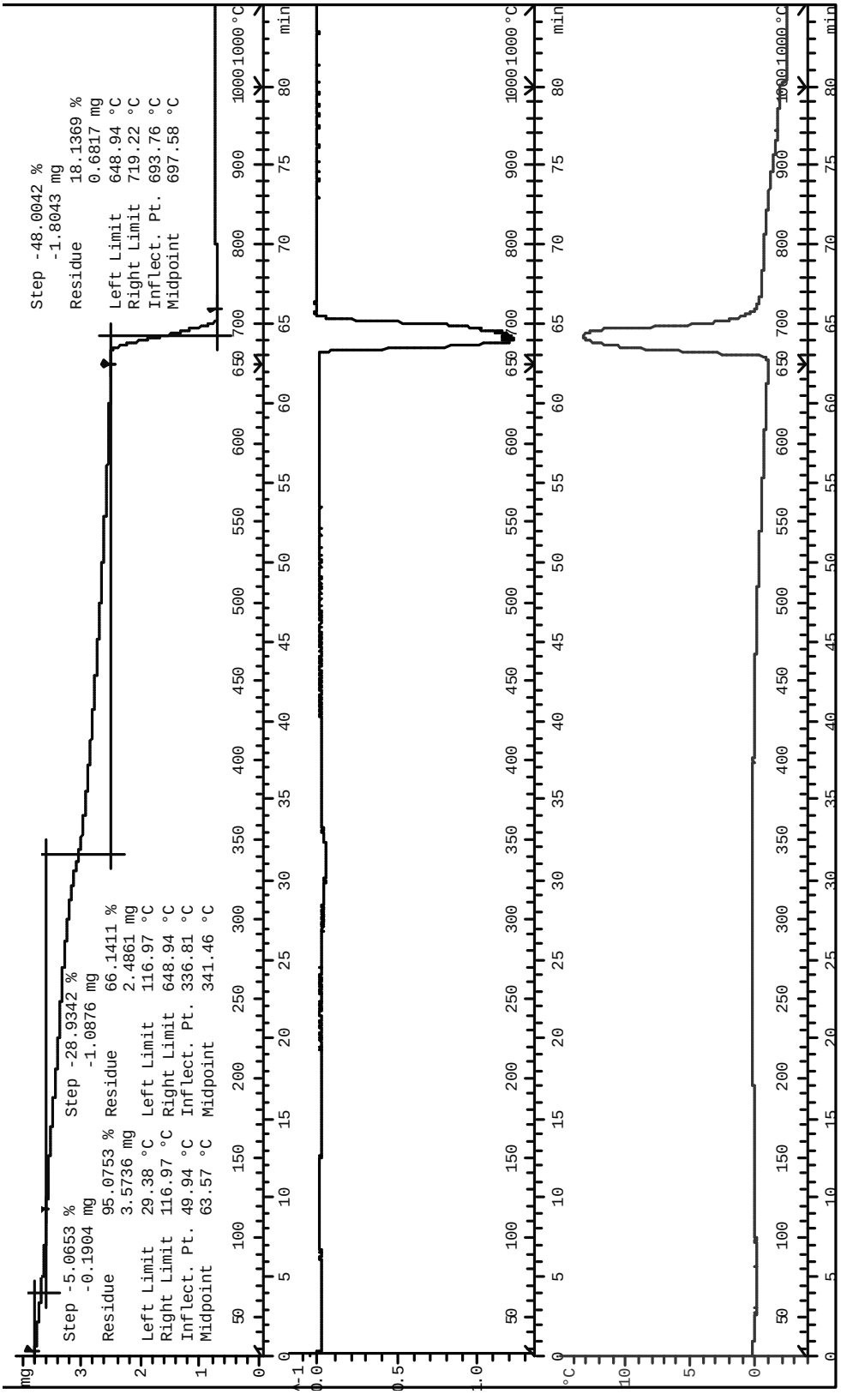




Şekil 4.38. Polipirol (a) ve poli (pirol-co-BPA) kopolimerine (b) ait DSC diyagramları.



Sekil 4.39. Polipirole ait TGA termogramı.

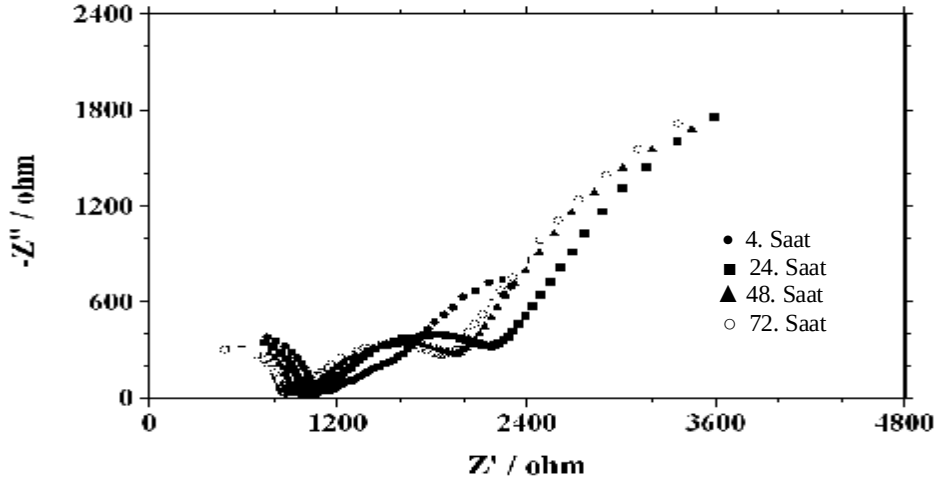


Şekil 4.40. Poli (pirol-co-BPA) kopolimerine ait TGA termogramı.

4.2.4. Korozyon Testleri

Metal yüzeyine elektrokimyasal yöntemlerle kaplanan polimer kaplamaların kaplandıkları metallerin korozyon davranışlarında meydana getirdikleri değişiklikler Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) sonuçları ve anodik polarizasyon eğrileri kullanılarak belirlenebilmektedir. Polipirol ve poli(pirol-co-BPA) kopolimer kaplamalar elde edildikten sonra, tüm kaplamalı bakır elektrotlar 0.05 M H_2SO_4 içeren korozif ortama daldırılmıştır. Ayrıca, çıplak bakır elektrot da aynı ortama daldırılarak aynı bekleme sürelerinde (4, 24, 48 ve 72 saat) EIS yöntemi kullanılarak Nyquist ve Bode diyagramları elde edilmiştir. Elde edilen Bode diyagramları genellikle log Freq – log Z ve log Freq – θ şeklinde verilebilir. Çalışmada zamanla polimer kaplamalı elektrotların faz açılarındaki değişikliği belirlemek için log Freq – θ diyagramları kullanılmıştır.

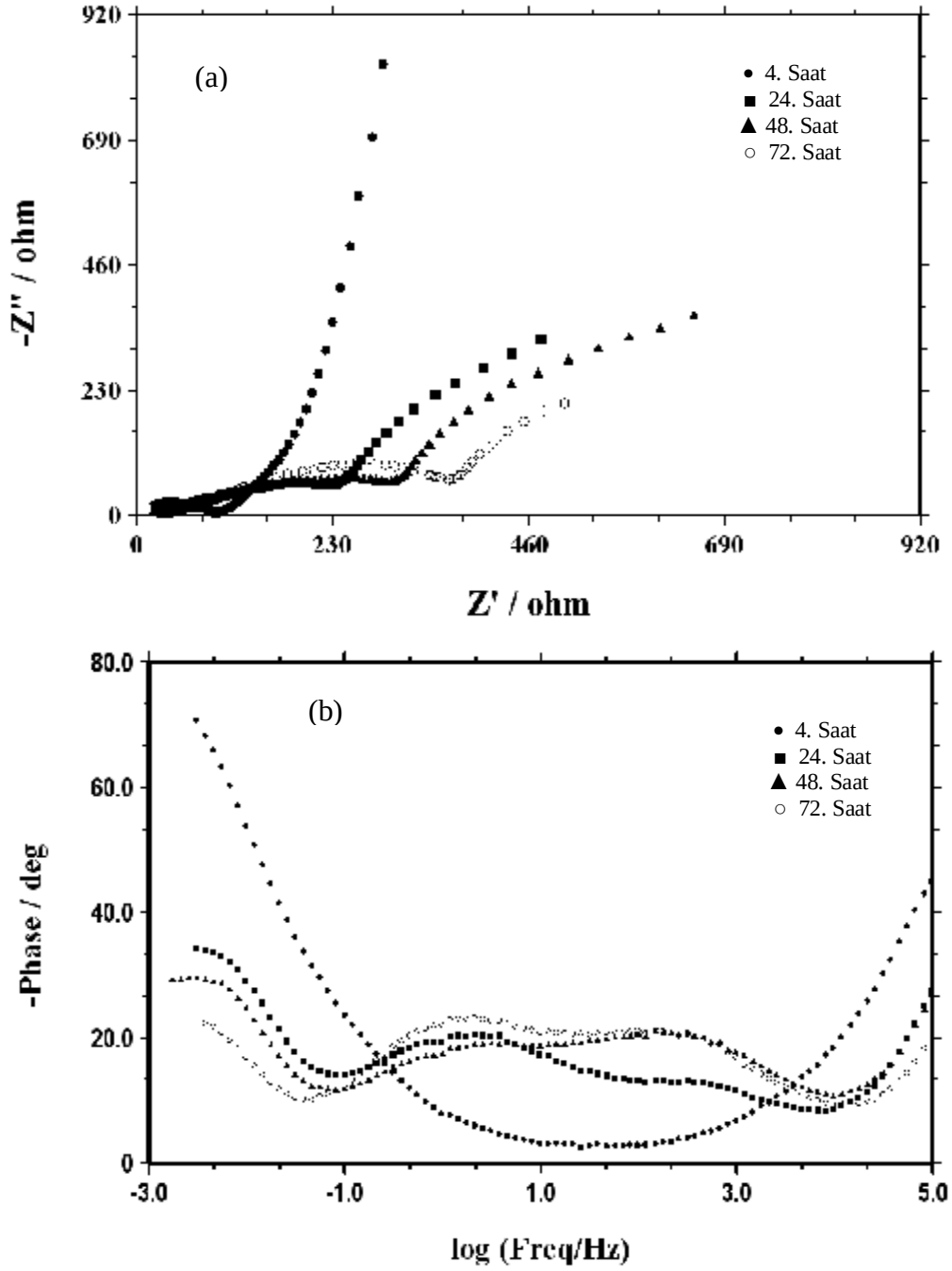
Çıplak bakır yüzeyinin 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.41'de verilmiştir. Nyquist diyagramlarından, çıplak bakır yüzeyinde bu ortamlarda korozyon sonucu Cu^{+} ve Cu^{+2} iyonlarının zamanla CuO oluşturdukları ve gelişen oksit filmi sayesinde polarizasyon direncinin arttığı görülmektedir (4. saat=2754 ohm; 24. saat=5345 ohm; 48. saat=5370 ohm; 72. saat=5915 ohm) (Curkovic, 2009).



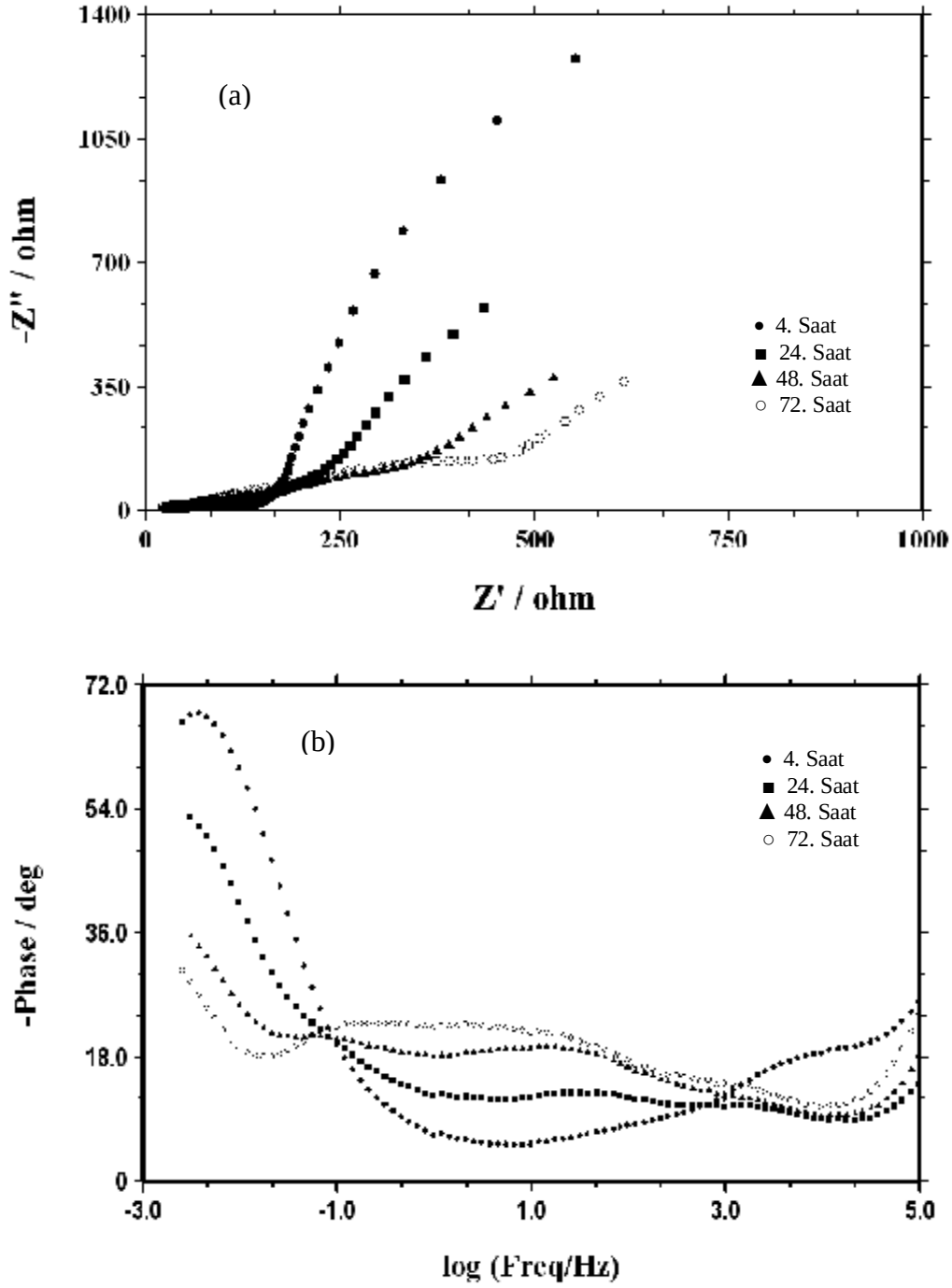
Şekil 4.41. Bakırın, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramları.

Kaplamalı elektrotların tamamında 4. saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları incelendiğinde, polimer filminin bakır metali yüzeyini çok iyi bir şekilde koruyarak bariyer etkisi gösterdiği görülmektedir. log Freq – θ diyagramlarından dördüncü saat sonunda faz açılarının yaklaşık olarak 60^o ile 80^o arasında değiştiği belirlenmiştir. Bilindiği gibi ideal bir kapasitörde faz açısı 90^o'dir. EIS çalışmaları sonucu kurulan elektrokimyasal sistemler için faz açısının 90^o'ye çok yakın değerlerde olması söz konusu sistemlerin ideal bir kapasitöre yakın davranışlara sahip olduğunu ve kaplamaların bariyer etkisinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir (Tüken, 2007). Şekil 4.42'de polipirol kaplı bakır elektrot için verilen Nyquist ve Bode diyagramları incelendiğinde başlangıştaki yüksek bariyer etkisinin zamanla kaybolduğu görülmektedir. Diğer taraftan Çizelge 4.3'te açık devre potansiyellerinin zamana göre değişiminden çıplak bakır yüzeyine göre polipirol kaplamanın bakırı daha soy potansiyellerde tutabildiği ve bu sayede korozyona karşı korumaya devam ettiği görülmektedir.

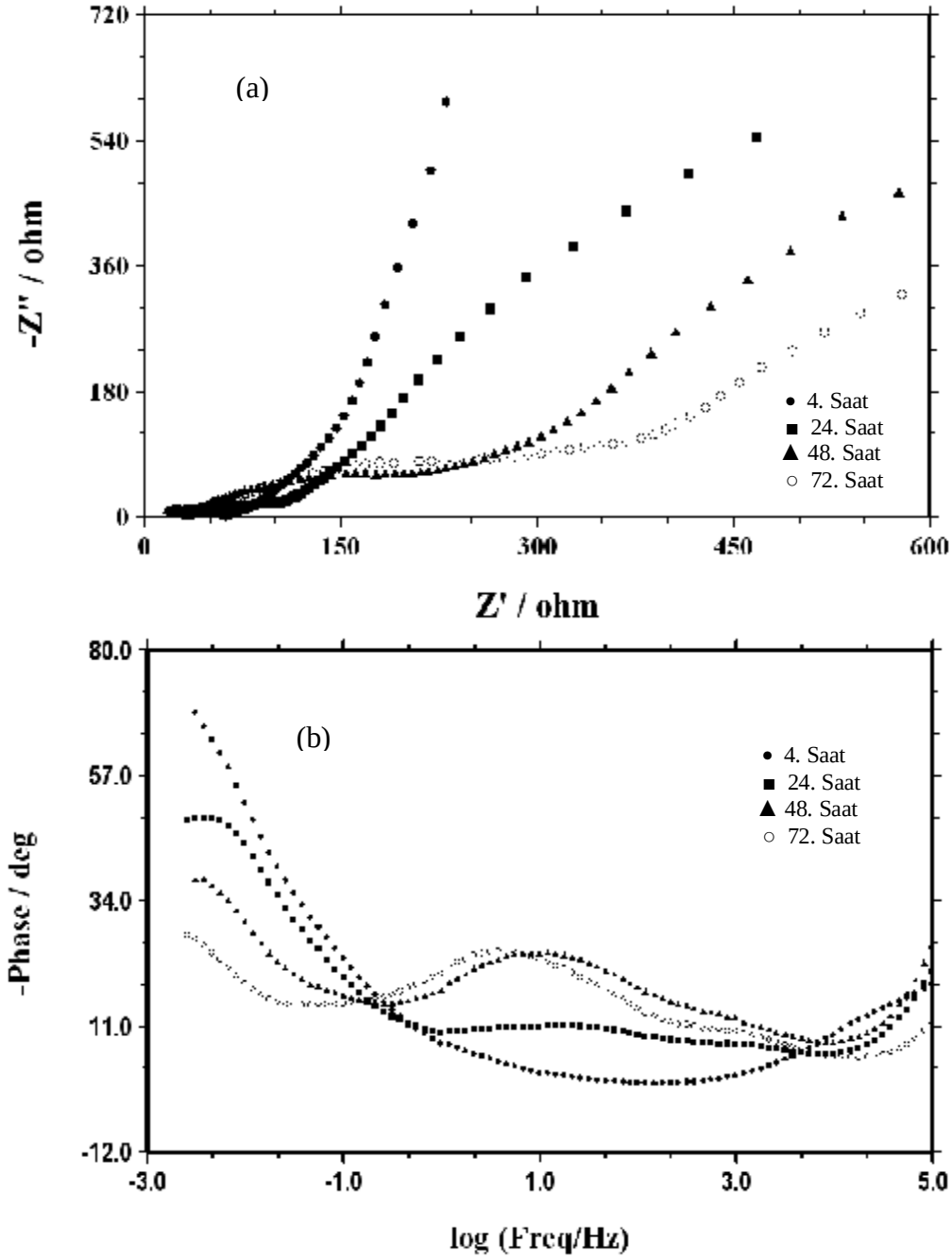
Kopolimer kaplamalı elektrotlar kullanılarak aynı korozif ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode diyagramlarından, BPA'nın polimer yapısına girmesiyle bakır yüzeyinin korozyonuna karşı daha etkili bir korumanın elde edildiği belirlenmiştir. 0,1 M pirol + 50 ppm BPA içeren okzalik asitli ortamlarda elde edilen kopolimer kaplamalı elektrot için Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.43'te; 0,1 M pirol + 100 ppm BPA içeren okzalik asitli ortamlarda elde edilen kopolimer kaplamalı elektrot için Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.44'te; 0,1 M pirol + 300 ppm BPA içeren okzalik asitli ortamlarda elde edilen kopolimer kaplamalı elektrot için Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.45'te; 0,1 M pirol + 500 ppm BPA içeren okzalik asitli ortamlarda elde edilen kopolimer kaplamalı elektrot için Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.46'da verilmiştir. BPA miktarındaki artışa paralel olarak bakır metalinin kaplamalar tarafından daha iyi korunduğu, özellikle de 300 ppm BPA içeren ortamlarda elde edilen kopolimer kaplamanın en iyi performansa sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu elektrot için faz açısı 72 saat sonunda 60^o iken polipirol kaplamada ise 24^o'dir. Kopolimer kaplamalı elektrotların açık devre potansiyellerinin ve faz açılarının zamanla değişimi Çizelge 4.3'te verilmiştir.



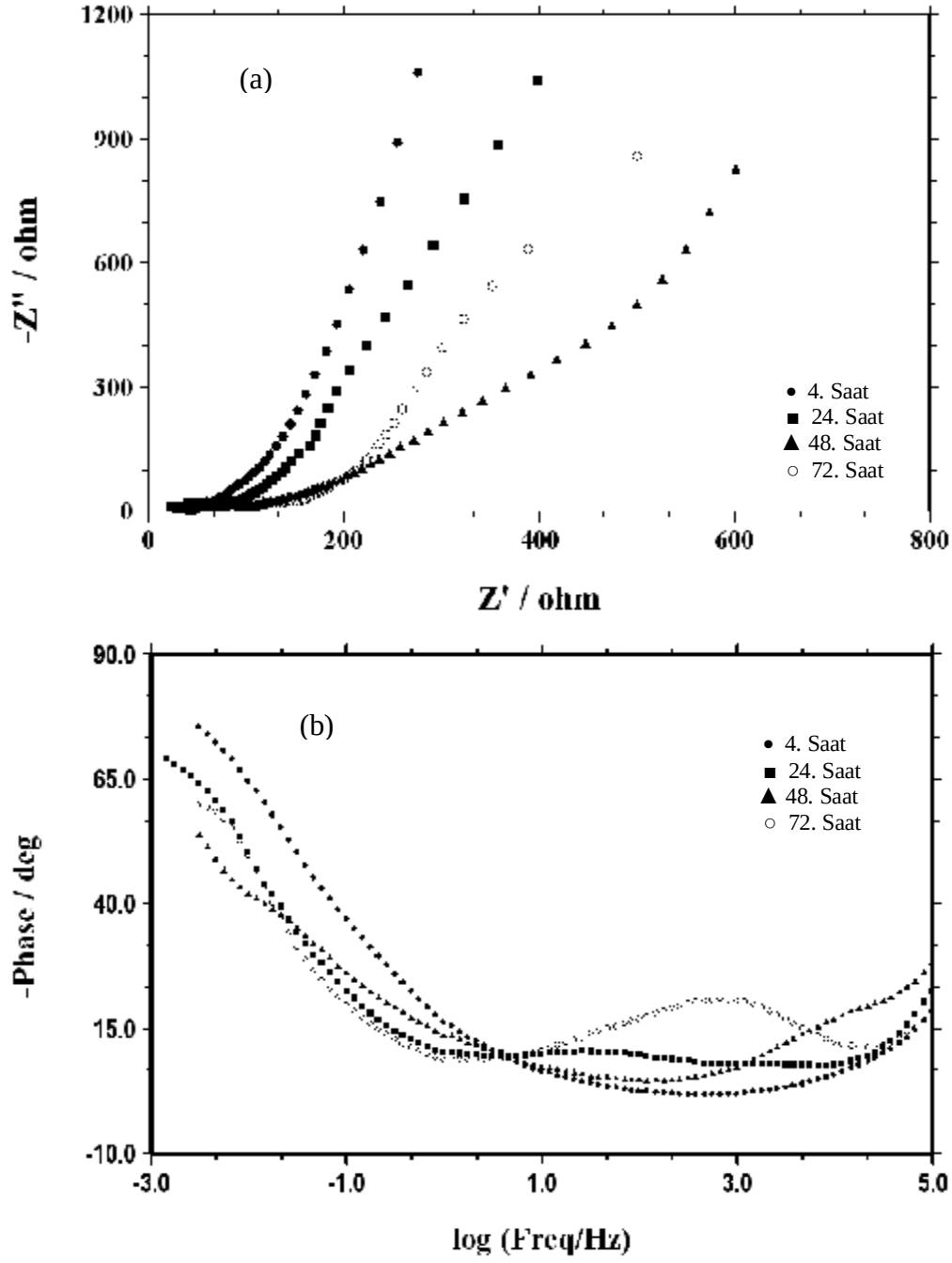
Şekil 4.42. Polipirol kaplı bakır elektrodun, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları.



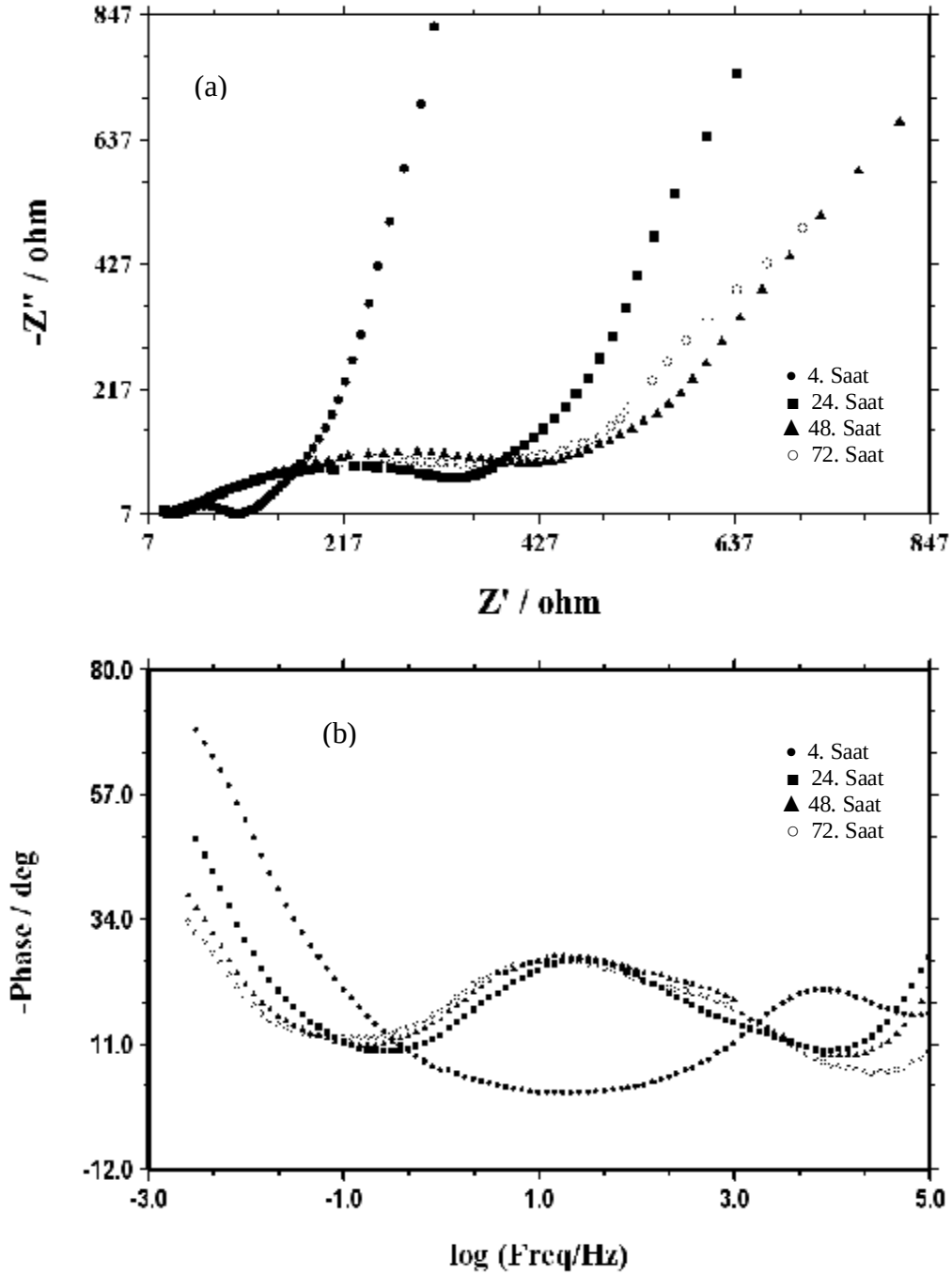
Şekil 4.43. 50 ppm BPA kullanılarak hazırlanmış kopolimer kaplı bakır elektrodun, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları.



Şekil 4.44. 100 ppm BPA kullanılarak hazırlanmış kopolimer kaplı bakır elektrodun, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları.



Şekil 4.45. 300 ppm BPA kullanılarak hazırlanmış kopolimer kaplı bakır elektrodun, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilenNyquist (a) ve Bode (b) diyagramları.



Şekil 4.46. 500 ppm BPA kullanılarak hazırlanmış kopolimer kaplı bakır elektrodun, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları.

Çizelge 4.3'te farklı daldırma sürelerinde 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda kaplamasız (şahit) ve kaplamalı elektrotlar kullanılarak elde edilen elektrokimyasal parametreler verilmiştir. Genel olarak, polimer kaplamanın bakırın açık devre potansiyelini daha soy potansiyellere kaydırdığı, polimer kaplamalar arasında en uzun süre koruyucu etkinlik sağlayan türün 0.1 M pirol + 300 ppm BPA içeren ortamlarda elde edilen kaplamalı elektrot olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Çizelge 4.3'te verilen faz açıları incelendiğinde BPA'nın polimer yapısına girmesiyle, bakır elektrotların ideal kapasitör davranışına daha yakın davranışlar sergilediği ve 72 saat sonunda 300 ppm BPA içeren koşullarda elde edilen kopolimer kaplamanın diğer kaplamalara göre çok daha üstün bariyer etkisine sahip olduğu anlaşılmaktadır. 72 saat sonunda polimer kaplamalara ait log Freq – θ diyagramlarının yer aldığı Şekil 4.47 incelendiğinde, polipirol kaplamaya oranla kopolimer kaplamaların faz açılarının daha büyük değerlerde olduğu görülmektedir. EIS çalışmaları sonucunda, kopolimer kaplamalı elektrotların, polipirol kaplı elektroda göre korozyona karşı daha büyük direnç gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

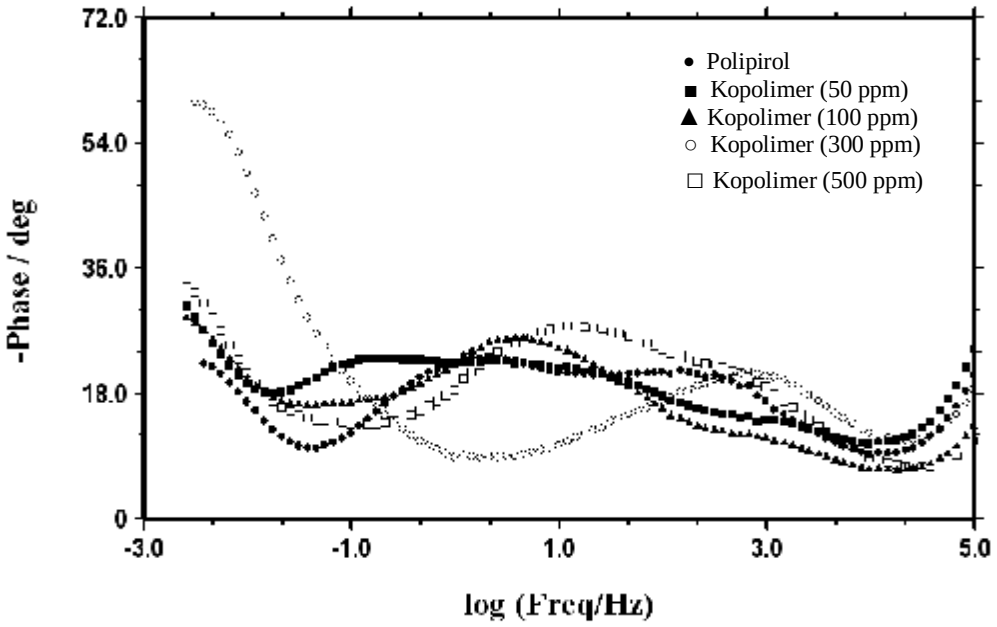
Polipirol ve poli(pirol-co-BPA) kopolimer kaplı bakır elektrotların 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlardaki elektrokimyasal davranışlarına karşılık gelen eşdeğer devre olarak Şekil 4.17'deki eşdeğer devre önerilebilir. Nyquist diyagramları incelendiğinde, çıplak bakır elektrottan faklı olarak, elektrotların iletken polimerle kaplanması sonucunda film direncinin arttığı, ayrıca miktarı ve yarı çapları azalan porlar boyunca difüzyonun daha da güçleşmesinden dolayı difüz tabaka direncinin arttığı görülmektedir. Şekil 4.48'de Polipirol kaplı bakır elektrodun 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramlarının ZView2 programında modellenmesi sonucu elde edilen diyagramlar verilmektedir. Poli(pirol-co-BPA) kopolimer kaplı bakır elektrotlar için de aynı çalışmalar yapıldığında Şekil 4.17'de önerilen eşdeğer devreye uygun diyagramlar elde edildiği görülmüştür.

0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda 4 saatlik bekleme süresi sonunda kaplamasız ve kaplamalı elektrotlara ait anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.49'da verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinden, polimer kaplamaların genel olarak çıplak koşullara göre anodik akım yoğunluklarını oldukça düşük düyezlerde tuttuğu ve kaplamalar arasında özellikle BPA içeriğindeki artışa paralel olarak koruma

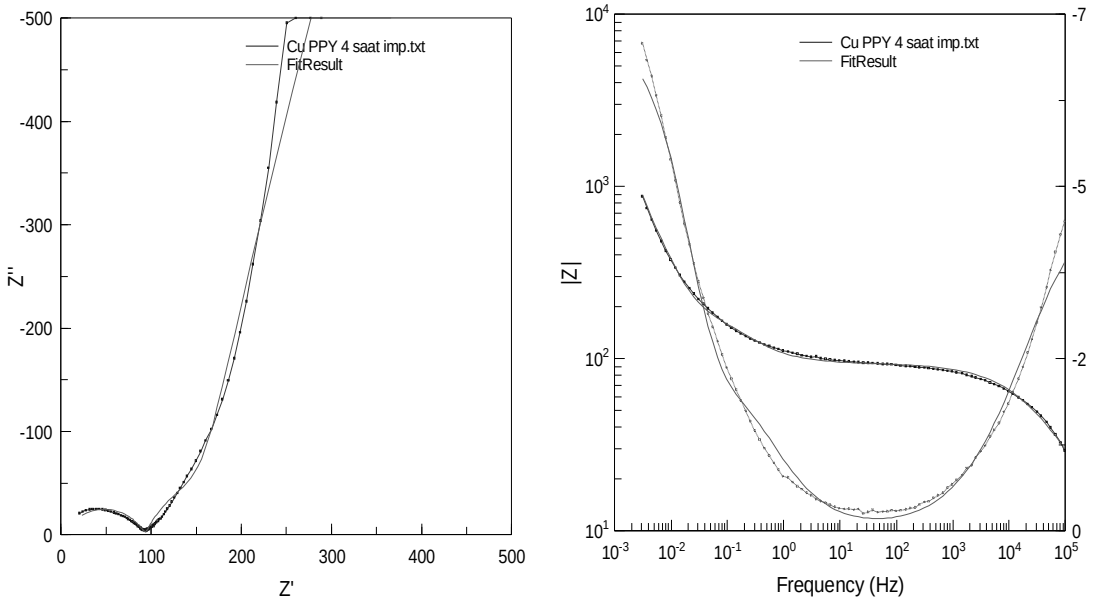
etkinliğinin arttığı görülmektedir. Yine anodik polarizasyon eğrilerinden en düşük akım yoğunluklarının 300 ppm BPA içeren ortamlarda elde edilen kaplamalı elektroda ait olduğu görülmektedir. Anodik polarizasyon eğrilerinden 0.500 V'a karşılık gelen anodik akım yoğunlukları sırasıyla hesaplandığında, en düşük akım yoğunluğunun 300 ppm BPA içeren ortamlarda elde edilen kopolimere ait olduğu ($2.28x10^{-4}$ A/cm^2), en yüksek akım yoğunluğunun ise polipirol kaplı elektroda ait olduğu ($6.97x10^{-4}$ A/cm^2) tespit edilmiştir. Çıplak bakır için 0.500 V'a karşılık gelen anodik akım yoğunluğunun 2.25 $x10^{-2}$ A/cm^2 olduğu dikkate alınırsa polipirol kaplamanın inhibisyon etkinliği 96.9'a; 300 ppm BPA içeren koşullarda elde edilen kopolimerin inhibisyon etkinliğinin ise 99.0'a eşit olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda kaplamasız ve kaplamalı elektrotların açık devre potansiyellerinin ve faz açılarının zamana göre değişimi (Ag/AgCl).

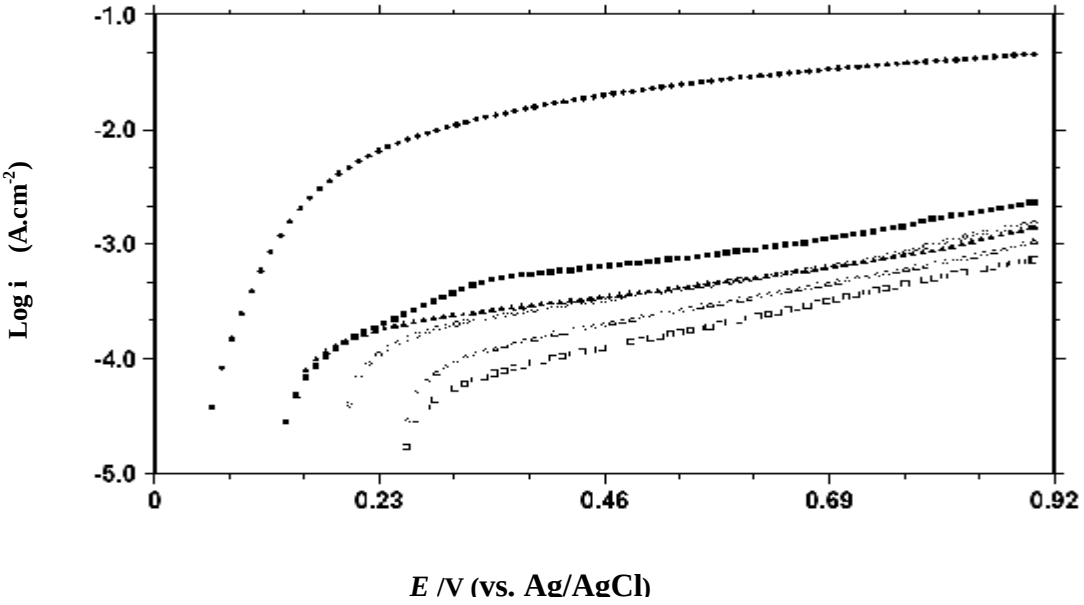
Elektrot	4. Saat		24. Saat		48. Saat		72. Saat	
	E_o (V)	θ (Der.)	E_o (V)	θ (Der.)	E_o (V)	θ (Der.)	E_o (V)	θ (Der.)
Şahit	+0.029	-	+0.024	-	+0.025	-	+0.032	-
Polipirol	+0.271	80	+0.114	35	+0.116	29	+0.115	23
Poli(pirol-co-BPA) (50 ppm BPA)	+0.213	69	+0.163	55	+0.147	41	+0.142	35
Poli(pirol-co-BPA) (100 ppm BPA)	+0.217	77	+0.152	51	+0.164	43	+0.115	33
Poli(pirol-co-BPA) (300 ppm BPA)	+0.268	81	+0.219	70	+0.181	62	+0.195	60
Poli(pirol-co-BPA) (500 ppm BPA)	+0.256	80	+0.185	62	+0.175	47	+0.168	42



Şekil 4.47. Bakırın, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda 72 saat sonunda elde edilen Bode diyagramları.



Şekil 4.48. Polipirol kaplı bakır elektrodun, 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramlarının ZView2 programında modellenmiş hali.



Şekil 4.49. 0.05 M H_2SO_4 içeren ortamlarda çıplak bakır (•), polipirol kaplı bakır (■) ve kopolimer kaplı bakıra (50 ppm BPA ▲; 100 ppm BPA ○; 300 ppm BPA □; 500 ppm BPA Δ) ait anodik polarizasyon eğrileri (tarama hızı : 10 mV/s).

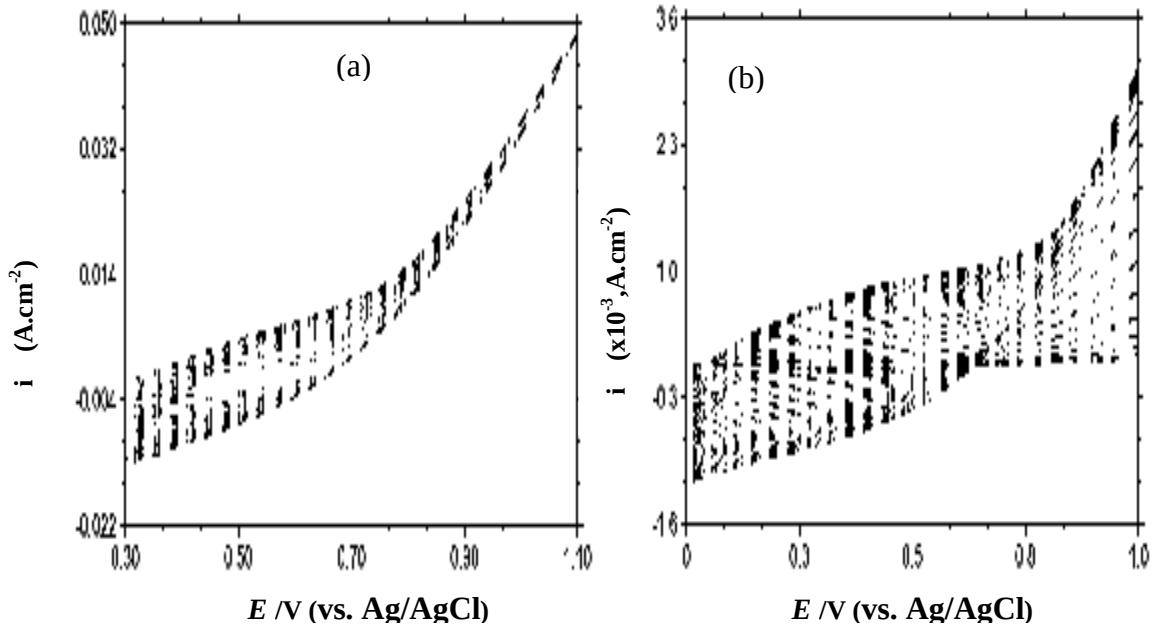
4.3. Bakırın Elektrokimyasal Davranışlarına Polipirol/PoliBPA Çift Kaplamanın Etkisi

4.3.1. Polipirol/PoliBPA Çift Kaplama Sentezi

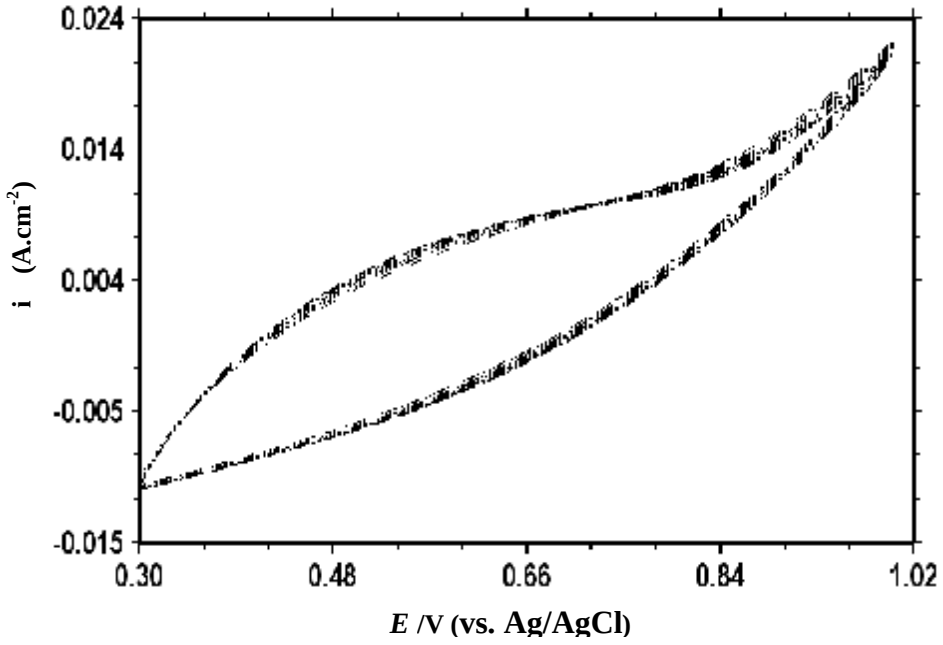
İletken polimerlerden korozyon önleyici kaplama materyali olarak yararlanmanın bir başka yolu ise farklı türden iletken polimer filmlerini üst üste kaplamaktır. Genellikle Metal yüzeyindeki ilk iletken polimer film katmanı için elektrokimyasal olarak kolaylıkla sentezlenen bir monomer (pirol, anilin vb.) tercih edilirken, ikinci film katmanını oluşturmak üzere daha çok polimer filminin su alarak kısa zamanda şişmesini ve yüzeyden ayrılmasını engelleyecek ve birincil katmandaki monomerin elektrooksidasyonundan daha zor veya az miktarda yükseltgenerek polimerleşebilen türler (fenolik bileşikler vb.) tercih edilmektedir (Tüken 2004b; Tüken 2005a; Tan, 2003). Çalışmada polipirol kaplı bakır elektrot yüzeyinde BPA kullanılarak ikincil kaplama elde edilmiştir. Bunun için ilk olarak, 0.1 M pirol içeren

0.3 M'lık okzalik asitli ortamlarda, oda sıcaklığında, platin levha elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametrik yöntem uygulanarak polipirol film tabakası sentezlenmiştir. Ayrıca, aynı ortam koşullarında bakır yüzeyinde de polipirol kaplama elde edilmiştir. Bakır yüzeyinde oksit tabakasının oluşumunu azaltmak amacıyla polipirol sentezinde, kopolimer çalışmasındakine göre daha dar potansiyel aralığı tercih edilmiştir (0.000 V - + 1.000 V). Tarama hızının 50 mV/s olduğu 30 tam döngü alınarak polipirol kaplı bakır ve platin elektrotlar elde edilmiştir. Film gelişimine ait voltamogramlar Şekil 4.50'de verilmiştir. Şekil 4.51'de 0.1 M okzalik asit içeren ortamlarda polipirol kaplı platin levha elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametrik yöntemle 10 tam döngü alınmış ve elde edilen dönüşümlü voltamogram verilmiştir. Polipirol kaplamanın elektroaktivitesini görmek için alınan bu voltamogram incelendiğinde döngülerin üst üste çakıştığı görülmektedir. Bu durum, elde edilen polipirolün elektrokimyasal olarak kararlı olduğunu göstermektedir (Tüken, 2004b).

Polipirol kaplı bakır elektrot kulanılarak 300 ppm BPA içeren 0.1 M okzalik asitli ortam koşullarında dönüşümlü voltametrik yöntemle 25 mV/s tarama hızında 5 tam döngü alınarak polipirol üstüne poliBPA kaplanmıştır. İkincil



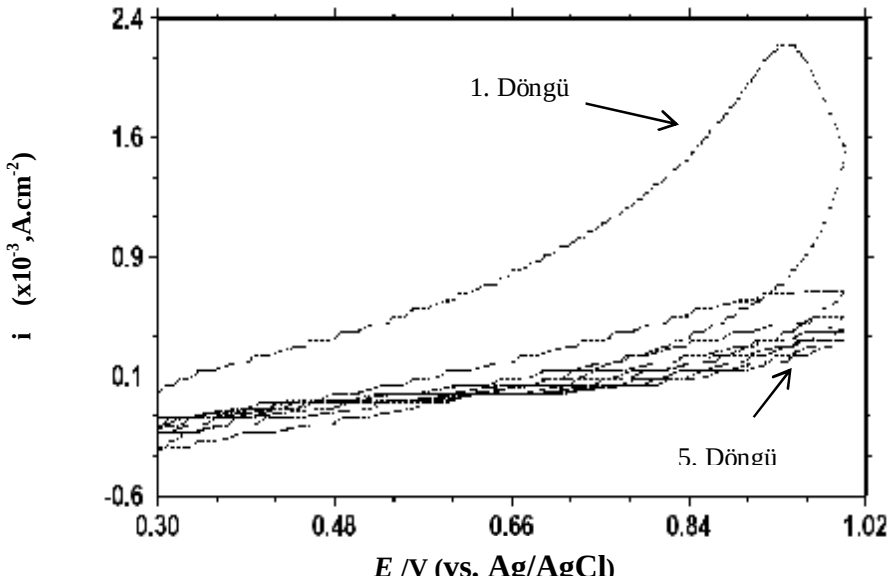
Şekil 4.50. 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol içeren ortamlarda platin levha elektrot (a) ve bakır elektrot (b) yüzeylerindeki polipirol film gelişimi voltamogramları (tarama hızı : 50 mV/s).



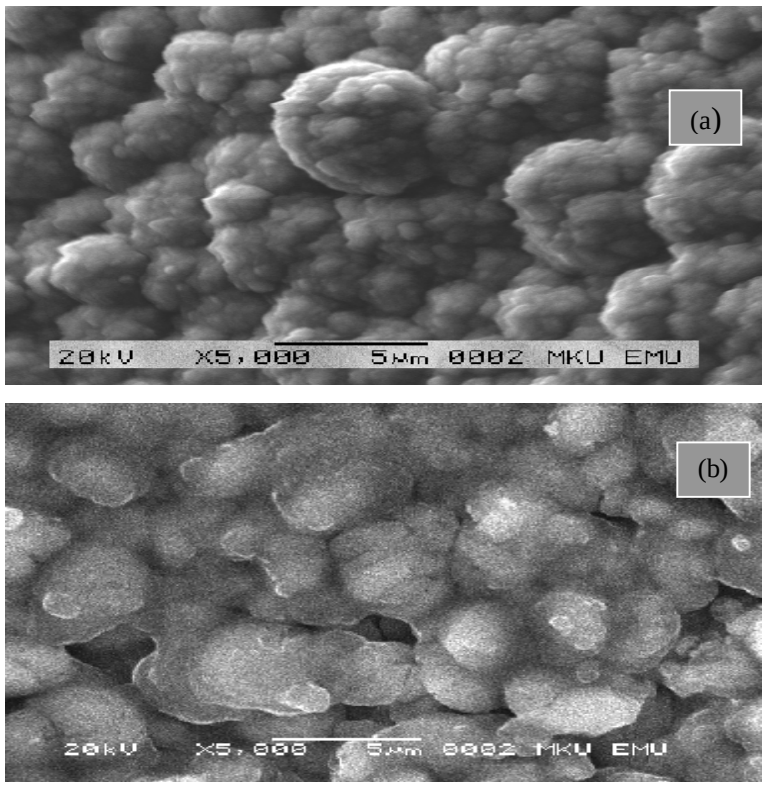
Şekil 4.51. 0.3 M $H_2C_2O_4$ içeren ortamlarda polipirol kaplı platin levha elektrodun elektroaktivitesi (tarama hızı : 50 mV/s).

kaplamaların elde edildiği dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.52'de verilmiştir.

Şekil 4.53'te polipirol ile polipirol/poliBPA polimer filmlerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Çift kaplamalı elektroda ait SEM görüntüsünden, polipirolün karnabahar görünümüne benzer morfolojik bir yapının söz konusu olduğu anlaşılmaktadır. Polipirol kaplama üzerine çok ince poliBPA filminin elde edilmesi durumunda, çift kaplamanın yüzey morfolojisinin polipirole ait yüzey morfolojisine benzer yapıda olduğu görülmektedir. Polipirol film üzerine iletkenliği düşük ikinci bir polimer kaplama sentezlenmesi, polipirole ait yüzey morfolojisinin korunmasına neden olmaktadır.



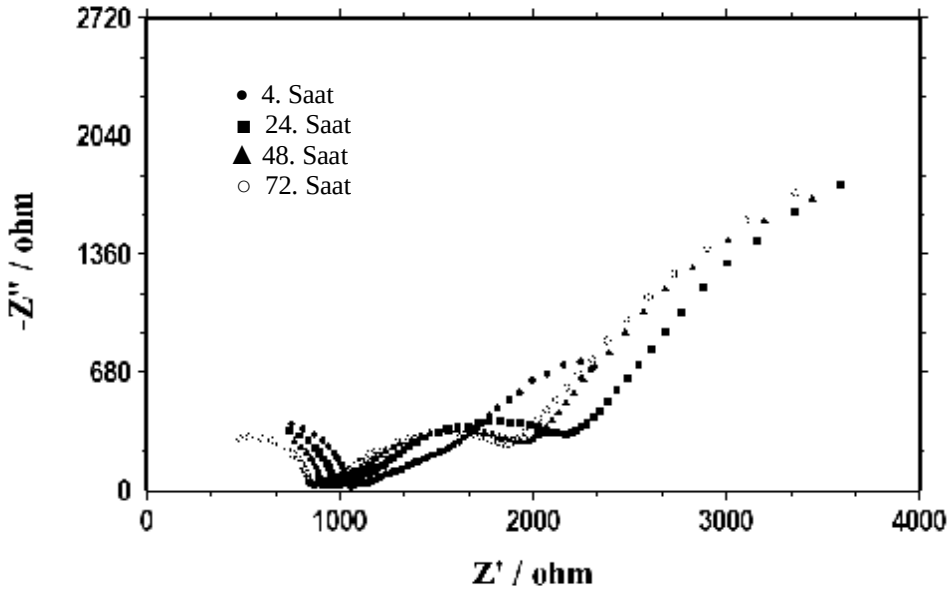
Şekil 4.52. Polipirol kaplı bakırın, 0.3 M okzalik asit + 300 ppm BPA içeren ortamlarda ikincil polimer film sentezi için elde edilen dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı : 25 mV/s).



Şekil 4.53. Polipirol (a) ve polipirol/poliBPA (b) kaplı bakır elektrotlara ait SEM görüntüleri.

4.3.2. Çift Kaplamalı Bakır Elektrotlara Ait Korozyon Testleri

Elde edilen polipirol ve polipirol/poliBPA kaplamalı ve çıplak bakır elektrotlar 0.01 M H_2SO_4 çözeltisine daldırılmış ve EIS yöntemiyle belirli bekleme sürelerinde Nyquist diyagramları ve 4 saatlik bekleme süresi sonunda anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Ayrıca her bir elektrot için elektrot potansiyelinin zamanla değişimi takip edilmiştir. 0.1 M H_2SO_4 içeren ortamlarda çıplak bakır elektrot için elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.54'te, polipirol kaplı bakır elektrot için elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.55'te ve polipirol/poliBPA kaplı bakır elektrot için elde edilen Nyquist ve ve log Freq – θ diyagramları Şekil 4.56'da verilmiştir.



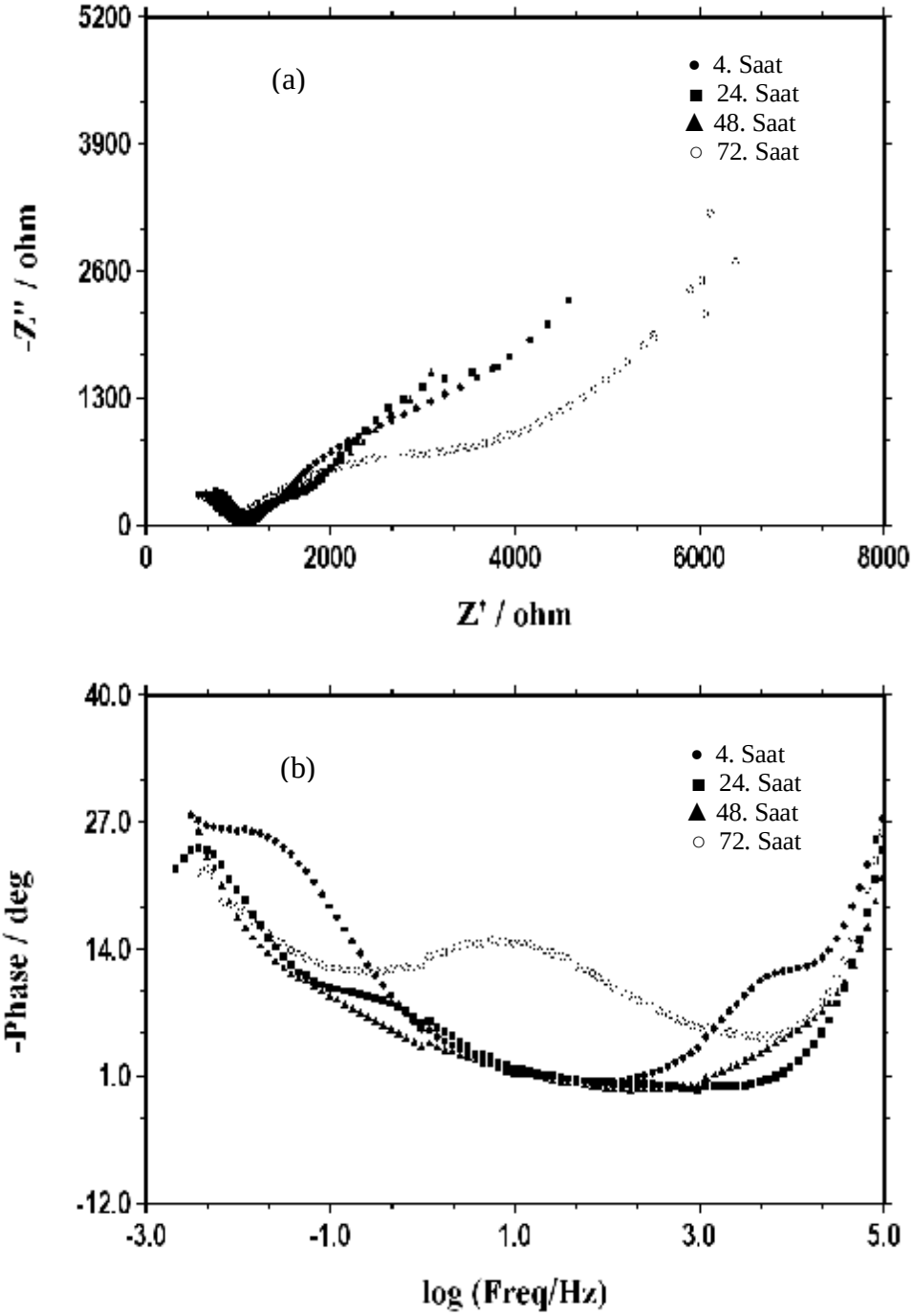
Şekil 4.54. Bakırın, 0.01 M H_2SO_4 içeren ortamlarda farklı bekleme sürelerinde elde edilen Nyquist diyagramları.

Aynı bekleme sürelerinde sadece polipirol kaplı bakır elektrot için elde edilen Nyquist diyagramları incelendiğinde, çıplak bakır elektrot yüzeyinde meydana gelen polarizasyon direncine göre 4., 24. ve 48. saatlerde daha yüksekken 72. saatte çıplak

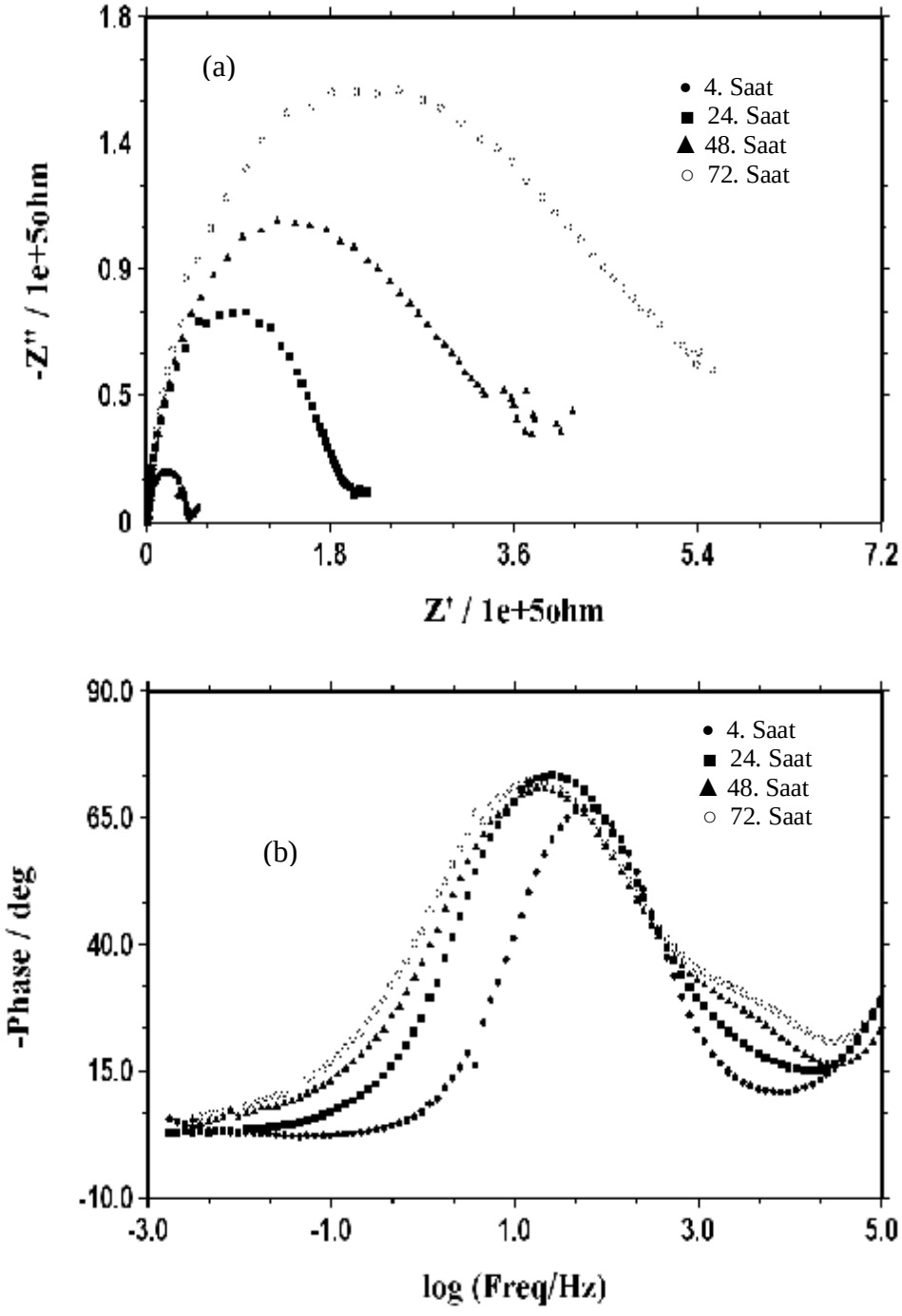
bakır yüzeyinde oluşan CuO tabakasından dolayı daha düşük olduğu belirlenmiştir (Curkovic, 2009). Açık devre potansiyelleri kıyaslanacak olursa, polipirol kaplı bakır elektrotların genel olarak çok daha pozitif potansiyellerde olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, polipirol/poliBPA kaplı bakır elektrot için 0.01 M H_2SO_4 içeren ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramlarından 4. saatten itibaren metal yüzeyinde oldukça büyük bir polarizasyon direncinin meydana geldiği ve polarizasyon direncinin bekleme süresi arttıkça artmaya devam ettiği belirlenmiştir. Şekil 4.54, Şekil 4.55.a ve Şekil 4.56.a'deki Nyquist diyagramlarından, zamanla açık devre potansiyellerinin, polarizasyon dirençlerinin ve inhibisyon etkinliklerinin değişimi ile ilgili deneysel parametreler belirlenmiş ve Çizelge 4.4'te verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.55.b ve Şekil 4.56.b ve 72. saatte elde edilen Şekil 4.57'deki log Freq – θ diyagramlarından da polipirol/poliBPA kaplamanın sadece polipirol kaplamaya oranla metali daha iyi bir şekilde koruduğu açık bir şekilde görülmektedir.

Şekil 4.58'de verilen ve 0.01 M H_2SO_4 içeren ortamlarda, 4 saatlik bekleme süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri incelendiğinde polipirol/poliBPA kaplı bakır elektrodun anodik akım yoğunluklarının polipirol kaplı bakır elektrodun anodik akım yoğunluklarına göre genel olarak 100 kat daha düşük olduğu görülmektedir. Çift katlı polimer filminin, polipirol filmine oranla bu kadar etkin bir koruma sağlamasını, yarıçapı oldukça küçük porlardan oluşan bir film yapısına sahip olmasına, zamanla bakırın oksitlenmesi sonucu oluşan bakır oksitlerin bu porları tıkaması sonucunda difüz tabaka direncini daha da arttırmasına ve toplam polarizasyon direncinin artmasına neden olduğu görülmektedir (Özyılmaz, 2005). Bu durum, polipirol/poliBPA kaplamanın bakırın korozyon hızını polipirol kaplamaya göre daha fazla azalttığını göstermektedir.

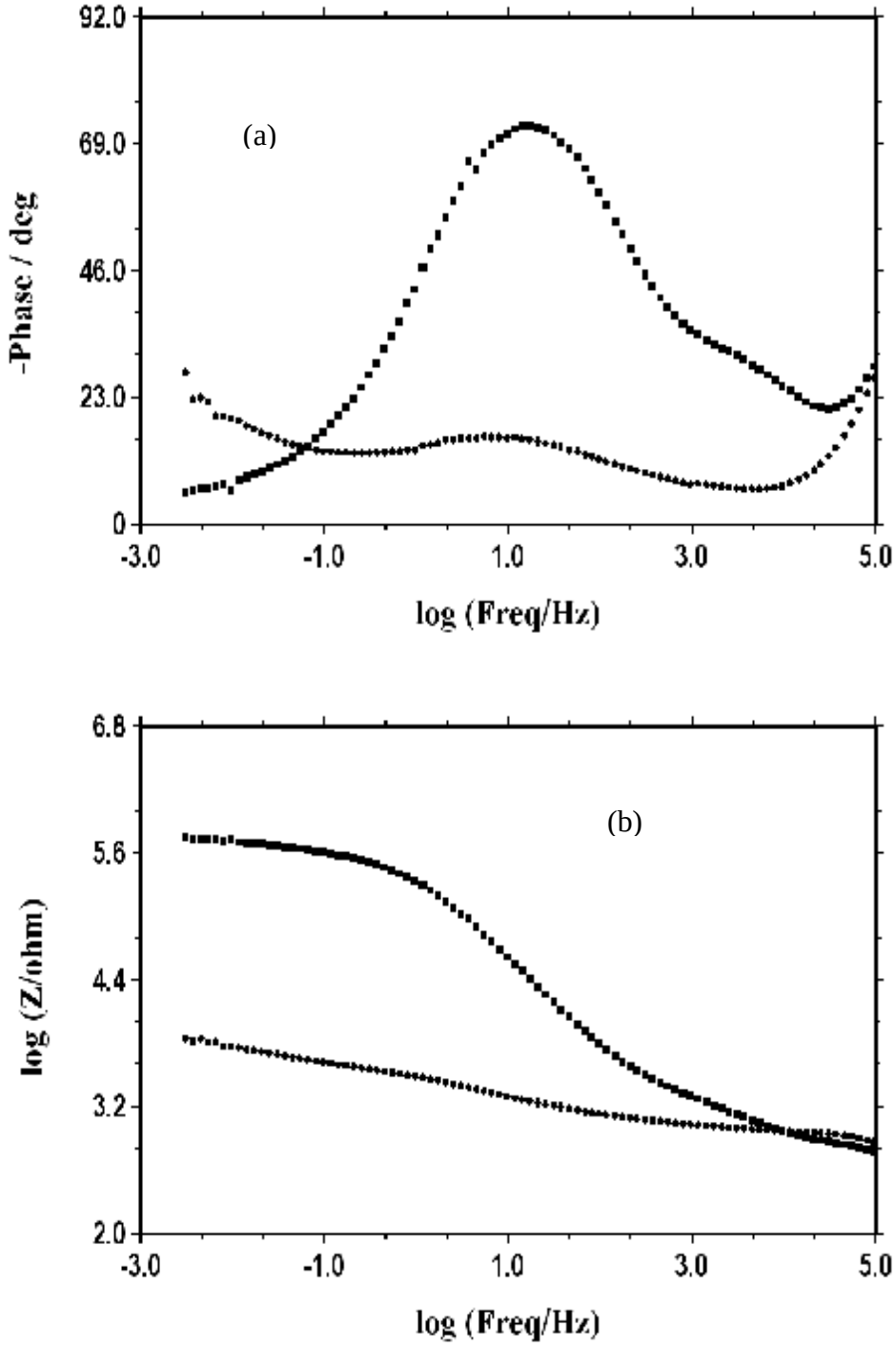
Polipirol/poliBPA kaplamanın bakır elektrot yüzeyine 35 gün süreyle oldukça kuvvetli bir şekilde tutunduğu ve yüzeyden atmadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, 4. sonunda bakır yüzeyinden attığı tespit edilen polipirol kaplamalara oranla, polipirol/poliBPA kaplamanın çok daha uzun sürede ve etkin bir şekilde bakır metalini koruyabildiğini göstermektedir.



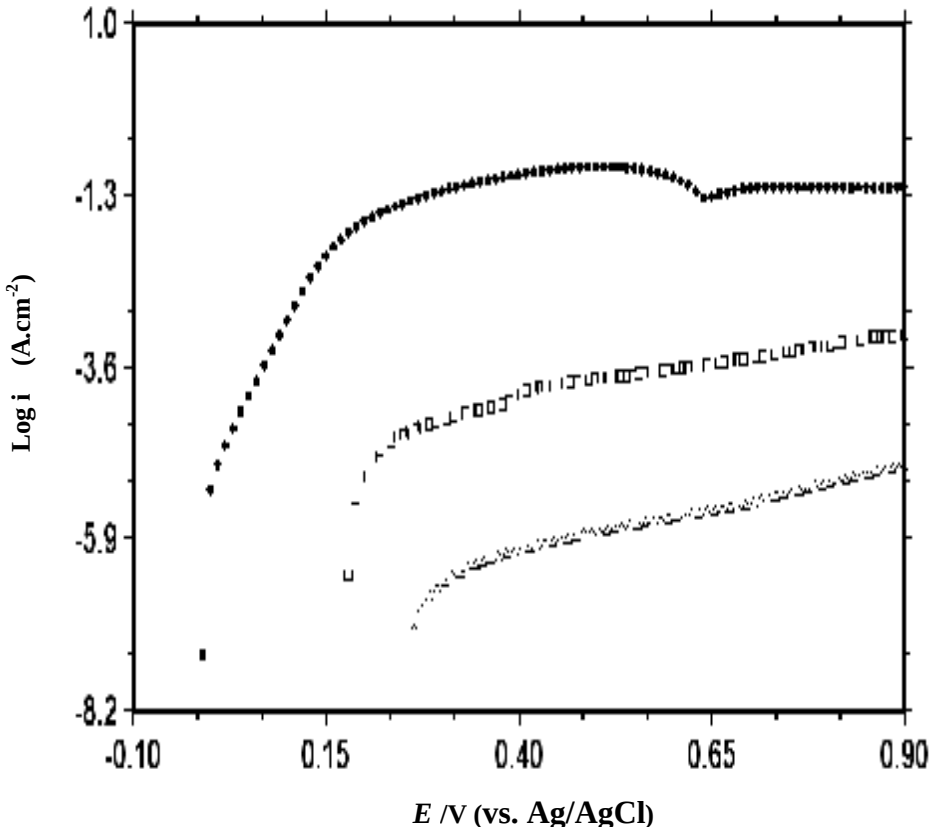
Şekil 4.55. Polipirol kaplı bakırın, 0.01 M H_2SO_4 içeren ortamlarda farklı bekleme sürelerinde elde edilen Nyquist (a) ve log Freq – θ (b) diyagramları.



Şekil 4.56. Polipirol/poliBPA kaplı bakırın, 0.01 M H_2SO_4 içeren ortamlarda, farklı bekleme sürelerinde elde edilen Nyquist (a) ve log Freq – θ (b) diyagramları.



Şekil 4.57. 0.01 M H_2SO_4 içeren ortamlarda, polipirol kaplı (•) ve polipirol/poliBPA (■) kaplı bakır elektrotlar kullanılarak 72. saatte elde edilen log Freq – log Z (a) ve log Freq – θ (b) diyagramları.



Şekil 4.58. 0.01 M H_2SO_4 içeren ortamlarda, 4 saatlik bekleme süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri (• çıplak bakır elektrot; □ polipirol kaplı bakır elektrot; Δ polipirol/poliBPA kaplı bakır elektrot (tarama hızı : 10 mV/s)

Çizelge 4.4. 0.01 M H_2SO_4 içeren ortamlarda polipirol kaplı ve polipirol/poliBPA kaplı bakır elektrot için elde edilen elektrokimyasal parametreler (Ag, AgCl)

Elektrot	4. Saat		24. Saat		48. Saat			72. Saat		
	E_o (v)	R_p (ohm)	E_o (v)	R_p (ohm)	E_o (v)	R_p (ohm)	*I* (%)	E_o (v)	R_p (ohm)	*I* (%)
Çıplak Bakır	+0.029	2393	+0.026	3090	+0.034	4070	-	+0.036	14454	-
Polipirol	+0.250	12140	+0.216	10242	+0.198	10780	62	+0.182	9620	-
Polipirol / PoliBPA	+0.216	45000	+0.250	239800	+0.262	495600	99	+0.269	712900	98

5. SONUÇLAR

- Sülfürik asitli ortamda oldukça düşük konsantrasyonlarda (0.5 ppm) BPA'nın platin elektrodunun polarizasyon direncini arttırdığı tespit edilmiştir.
- Platin levha elektroduna benzer şekilde, sülfürik asitli ortamlarda oldukça düşük miktarda BPA'nın (10 ppm) polarizasyon direncini arttırarak bakır elektrodun korozyon hızını yavaşlattığı tespit edilmiştir. 10 ppm BPA içeren ortamlarda inhibisyon etkinliğinin % 83.5 olduğu belirlenmiştir.
- Farklı sıcaklıklarda, BPA'nın sülfürik asitli ortamlarda bakırın elektrokimyasal davranışlarına etkilerini belirlemek için yapılan çalışmalarda, artan sıcaklıkla bakır yüzeyinin BPA tarafından kaplanan kesrinin hızlı bir şekilde azaldığı belirlenmiştir.
- Langmiur Adsorpsiyon İsotermi çalışmaları sonucunda BPA'nın bakır elektrot yüzeyine göre fiziksel adsorpsiyonla tutunduğu tespit edilmiştir.
- Yapılan anodik ve katodik polarizasyon çalışmaları sonucunda, EIS çalışmalarından farklı olarak, anodik yönde BPA'nın inhibitör etkinliğinin çok net bir şekilde görülmediği; diğer taraftan, özellikle katodik yönde hidrojen indirgenmesi tepkimesini geciktirerek katodik akım yoğunluklarını belirgin ölçüde düşürdüğü tespit edilmiştir. Buradan, BPA'nın bakır yüzeyini, açık devre potansiyeli dolaylarında ve katodik potansiyellerde daha etkin koruduğu ve anodik potansiyellerle polarize edilmiş yüzeylerde BPA etkinliğinin azaldığı tespit edilmiştir.
- Okzalik asitli ortamlarda, platin levha elektrot yüzeyinde BPA'nın elektrooksidasyon parametreleri belirlenmiştir. BPA'nın elektrooksidasyonla polimer oluşturabileceği ama düşük iletkenliğinden dolayı film gelişiminin oldukça yavaş olduğu belirlenmiştir. Metal yüzeyine BPA'nın tek başına kararlı bir şekilde kaplanamayacağı sonucuna ulaşılmıştır.
- BPA'nın pirolle elektrokopolimerizasyonu amacıyla polimerizasyon parametreleri belirlenmiştir. Genel olarak polimerizasyon tepkimesine BPA'nın ilavesiyle akım yoğunluklarının azaldığı tespit edilmiştir. Film gelişimi için en uygun ortam

sıcaklığının oda koşulları olduğu belirlenmiştir.

- Kopolimerin karakterizasyonu amacıyla yapılan SEM, FT-IR gibi spektroskopik ölçümlerinden polimer yapısına BPA'nın girdiğini gösteren pikler ve polipirole göre farklı morfolojik özellikler gözlemlenmiştir.
- Termal analiz yöntemleri çalışmaları sonucunda, elde edilen poli(pirol-co-BPA) kopolimerinin, polipirole göre ısıya karşı daha dayanıklı ve kararlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
- Farklı miktarda BPA içeren koşullarda sentezlenen kopolimer kaplı bakır elektrotların sülfürik asitli ortamlardaki korozyon davranışlarından, kopolimer yapısındaki BPA miktarının artmasının, kaplamanın koruyuculuk özelliğini arttırdığı tespit edilmişitir. Korozyon performansının en üstün olduğu kaplamanın 0.3 M $H_2C_2O_4$ + 0.1 M pirol + 300 ppm BPA içeren ortamlarda elde edilen kaplamaya ait olduğu tespit edilmiştir.
- Polipirol kaplı bakır elektrot yüzeyine ikinci bir kaplama olarak poliBPA'nın sentezlenmesi için gerekli elektrokimyasal parametreler belirlenmiştir.
- Sülfürik asitli ortamlarda yapılan EIS çalışmaları sonucu, 72. saat sonunda çift kaplamanın inhibisyon etkinliğinin % 98 olduğu belirlenmiştir.
- Anodik polarizasyon eğrilerinden, polipirol/poliBPA kaplamalı elektrodun anodik akım yoğunluğunun polipirol kaplamalı elektrodun anodik akım yoğunluğundan genelde 100 kat kadar daha küçük olduğu belirlenmiştir. Polipirol/poliBPA kaplamanın polipirol kaplamaya göre bakır yüzeyini daha etkin bir şekilde koruduğu sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

ABD EL-MAKSOUD, S. A., 2003, Some Phthalazin Derivatives as Non Toxic Corrosion Inhibitors for Copper in Sulphuric Acid. Electrochemica Acta. 49, 4205-4212.

ABD EL-MAKSOUD, S. A., 2008. The Effect of Organic Compounds on the Electrochemical Behaviour of Steel in Acidic Media. International Journal of Electrocemical Science. 3, 528-555.

ADHICARI, B., MAJUMDAR, S., 2004. Polymers in Sensor Applications. Progress in Polymer Science. 29, 7, 699-766.

BAZZAOUI, M., BAZZAOUI, E.A., MARTINS, L., MARTINS, J.I., 2002a. Electrochemical Synthesis of Adherent Polypyrrole Films on Zinc Electrodes in Acidic and Neutral Organic Media. Synthetic Metals. 128, 103-114.

BAZZAOUI, M., BAZZAOUI, E.A., MARTINS, L., MARTINS, J.I., 2002b. Electropolymerization of pyrrole on zinc-lead-silver alloys electrodes in acidic and neutral organic media. Synthetic Metals, 130, 73-83.

BAZZAOUI, M., BAZZAOUI, E.A., MARTINS, L., MARTINS, J.I., REIS, T.C.,, 2004. Pyrrole Electrpolymerization on Copper and Brass in a Single-step Process from Aqueous Solution. Journal of Applied Electrochemistry. 34, 815-822.

BENALI, O., 2010. Inhibiting Effects of 2-mercapto-1-methylimidazole on Copper Corrosion in 0.5 M Sulfuric Acid. Journal of Saudi hemical Society. 14, 231-235.

BEREKET, G., HÜR, E., 2009. The Corrosion Protection of Mild Steel by Single Layered Polypyrrole and Multilayered Polypyrrole Poly(5-amino-1-naphthol) Coatings. Progress in Organic Coatings. 65, 116-124.

BHADRA, S., KHASTGİR, D., SINGHA, N.K., LEE, J.H., 2009. Progress in Preparation, Processing and Applications of Polyaniline. 34, 8, 783-810.

BOKRIS, J.O.M., 1964. Lournal Electrochemical Society. 111, 736.

_____, 1972. Modern Aspects of Electrochemistry, No. 7, Plenum, New York, 1972, p. 314.

BOCKRIS, J.O.M., REDDY, A.K.N., 1977. Modern Electrochemistry. Vol: 2, Plenum Press, New York.

BRUYNE, A.D., DELPLANCKE, J.L., WINAND, R., 1997. Comparision Between Polypyrrole Films Obtained on Mild Steel by Electropolymerization from Oxalic Acid and Sodium Sulphate Aqueous Solutions. Surface and Coatings Technology. 99, 118-124.

CHEN-YANG, Y.W., LI, J.L., WU, T.L., WANG, W.S., HON, T.F., 2004. Electropolymerization and Electrochemical Properties of (N-Hydroxyalkyl)pyrrole/pyrrole Copolymers. Electrochemica Acta. 49, 2031-2040.

CROUSIER, J., PARDESSUS, L., CROUSIER, J. P., 1988. Voltammetry Study of Copper in Chloride Solution. Electrochemicia Acta. Vol:33, No:8, 1039-1042.

CURKOVIC, H.O., LISAC, E.S., TAKENOUTI, H., 2009. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Copper Corrosion Inhibition by Imıdazoles. Corrosion Science. 51, 2342-2348.

DE CHIALVO, M. R., SALVAREZZA, R. C., VASQUEZ MOLL, D., ARVIA, A. J., 1985. Kinetic of Passivation and Pitting Corrosion of Polycrystalline Copper in Borat Buffer Solutions Containing Sodium Chloride. Electrochemicia Acta. Vol:30, No:11, 1501-1511.

DE LA PLAZA, M.A., IZQUIERDO, M.C., 2006. Influence of Polymerization Time on Properties of Polypyrrole-poly[bis(phenoxyphosphazene] Composites Electrgenerated at Constant Current Density. European Polymer Journal. 42, 1446-1454.

DEGN, H., 2002. Construction and Properties of a Continously Renewing Platinium Electrode. Electrochimica Acta. 47, 18, 3017-3027.

DING, K.Q., CHENG, F.M., 2009. Cyclic Voltammetrically Prepared MnO_2–PPy Composite Material and Its Electrocatalysis Towards Oxygen Reduction Reaction (ORR). Synthetic Metals. 160, 2180-2185.

DONG, Y., WU, D., CHEN, X., LIN, Y., 2010. Adsorption of Bisphenol A from Water by Surfactant-Modified Zeolite. Journal of Colloid and Surface Science. 348, 585-590.

EL MILIGY, A.A., LORENZ, W.J., 1974. Electrochemical Behaviour of Iron in Alkaline Sulphate Solutions. J. Appl. Electrochem. 4, p. 337.

ERBİL, M., 1980. Demirin Korozyonu Üzerine Bazı İnhibitörlerin Etkilerinin Araştırılması, Ankara Ünivetsitesi, Tez, 117.

_____, 1984. Korozyon I. SEGEM, Ankara, 270s.

_____, 2004. Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği İle Ölçümü ve Uygulamaları. Korozyon 12, 25-30.

_____, 1985. Korozyon İnhibitörleri ve Etkinliklerinin Saptanması. SEGEM, Ankara, 148s.

_____, 1987. Alternatif Akım (AC) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızının Belirlenmesi. Doğa, TU Kim. D.C. 11 S. 3.

ERTAŞ, M., ÇIRPAN, A., TOPPARE, L., 2004. Synthesis and Characterization of Conducting Copolymers of Succinic Acid Bis-(4-pyrrole-1-yl-phenyl) Ester and Their Electrochromic Properties. Synthetic Metals. 143, 49-58.

EVANS, G.P., 1990. in Advances in Electrochemical Science and Engineering. 1, 1-74.

FENOLAN, A.M., BRESLIN, C.B., 2002. The Electrochemical Synthesis of Polypyrrole at Copper Electrode: Corrosion Protection Properties. Electrochemica Acta. 47, 4467-4476.

FERREIRA, M., VARELA, H., TORRESI, R.M., TREMILIOSI-FILHO, G., 2006. Electrode Passivation Caused by Polymerization of Different Phenolic Compounds. Electrochimica Acta. 52, 434-442.

GONZALEZ, M.B., SAIDMAN, S.B., 2011. Electrodeposition of Polypyrrole on 316L Stainless Steel For Corrosion Prevention. Corrosion Science. 53, 276-282.

GRANESE, S. L., ROSALES, B. M., OVIEDO, C., ZERBINO, J. O., 1992. The Inhibition Action of Heterocyclic Nitrogen Organic Compounds on Fe and Steel in HCl Media, Corrosion Science, 1439-1453.

HE, C., YANG, C., YONGFANG, L., 2003. Chemical Synthesis of Coral-like Nanowires and Nanowire Networks of Conducting Polypyrrole. Synthetic Metals. 139, 2, 539-545.

HERAS, M.A., LUPU, S., PIGANI, L., PIRVU, C., SEEBER, R., TERZI, F., ZANARDI, C., 2005. A Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulphonate) Composite Electrode Coating in the Electrooxydation of Phenol. Electrochimica Acta. 50, 1685-1691.

HERRASTI, P., DIAZ, L., OCON, P., IBANEZ, A., FATAS, E., 2004. Electrochemical and Mechanical Properties of Polypyrrole Coating on Steel. Electrochimica Acta. 49, 3693-3699.

HERRASTI, P., DEL RIO, A.I., RECIO, J., 2007. Electrodeposition of Homogeneous and Adherent Polypyrrole on Copper for Corrosion Protection. Electrochemica Act.52:6496-6501

HILLMAN, A.R., DAISLEY, S.J., 2007. Kinetics and Mechanism of the Electrochemical P-Doping of PEDOT. Electrochemistry Communications. 9, 1316-1322.

INZELT, G., PINERI, M., SCHULTZE, J.W., VOROTYNTSEV, M.A., 2000. Electron and Proton Conducting Polymers: Recent Developments and Prospects. Electrochimica Acta. 45, 15-16, 2403-2421.

IROH, J.O., SU, W., 2000. Corrosion Performance of Polypyrrole Coating Applied to Low Carbon Steel by An Electrochemical Process. Electrochimica Acta. 46, 15-24.

IWAO, M., WATANABE, K., MOTOKAWA, M., 2001. Bulky Cation Effects on Magnetoelectropolymerized Polypyrrole. Journal of Organometallic Chemistry. 507, 198-201.

JANK, K.S., LEE, H., MOON, B., 2004. Synthesis and Characterization of Water Soluble Polypyyrole Doped With Functional Dopants. Synthetic Metals. 143, 3, 289-294.

JEEVANANDA, T., SIDRAMAIAH, SEETHARAMU, S., SARAVANAN, S., D'SOUZA, L., 2004. Synthesis and Characterization of Poly(aniline-co-acrylonitrile) Using Organic Benzoyl Peroxide by Inverted Emulsion Method. Synthetic Metals. 140, 247-260.

KAR, P., PRADHAN, N.C., ADHIKARI, B., 2010. Induced Doping by Sodium Ion in Poly(m-aminophenol) Through the Functional Groups. Synthetic Metals. 160, 1524-1529.

KAYA, İ., YILDIRIM, M., 2007. Synthesis, Characterization, Thermal Stability and Electrochemical Properties of Poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl)phenol. Europen Polymer Journal. 43, 127-138.

KILINÇÇEKER, G., DEHRİ, İ., ERBİL, M., 2003. Sulu Ortamlarda Bakır'ın Elektrokimyasal Davranışlarına Klorür, Sülfat, Asetat ve Fosfat İyonlarının Etkileri, IV. Elektrokimya Günleri, 193s.

KILINÇÇEKER, G., GALİP, H., 2008a. The Effects of Acetate Ions on Electrochemical Behaviour of Copper in Chloride Solutions. Materials Chemistry and Physics. 110, 380-386.

KILINÇÇEKER, G., 2008b. The Effects of Acetate Ions on Electrocheical Behaviour of Brass in Chloride Solutions. Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 329, 112-118.

KILINÇÇEKER, G., ERBİL, M., 2010. 2010. The Effect of Phosphate Ions on the Electrochemical Behaviour of Brass in Sulphate Solutions. Material Chemistry and Physics. 119, 30-39.

KOYUNCU, S., KAYA, İ., KOYUNCU, F.B., ÖZDEMİR, E., 2009. Electrochemical, Optical and Electrochromic Properties of Imine Polymers Containing Thiophene and Carbazole Units. Synthetic Metals. 59, 11, 1034-1042.

KRALJIC, M., MANDIC, Z., DUIC, LJ., 2003. Inhibition of Steel Corrosion by Polyaniline Coatings. Corrosion Science. 45, 1, 181-198.

KURAMITZ, H., NAKATA, Y., KAEASAKI, M., TANAKA, S., 2001. Electrochemical Oxidation of Bisphenol A. Application to the Removal of Bisphenol A Using Carbon Fiber Electrode. Chemophere. 45, 37-43.

KURAMITZ, H., MATSUSHITA, M., TANAKA, S., 2004. Electrochemical Removal of Bisphenol A Based on the Anodic Polymerization Using a Column Type Carbon Fiber Electrode. Water Research. 38, 2331-2338.

LALITHA, A., RAMESH, S., RAJESWARI, S., 2005, Surface Protection of Copper in Acid Medium by Azoles and Surfactants, Elektrochimica Acta.

LARMAT, F., SOLODUCHO, J., KATRITZKY, A.R., REYNOLDS, J.R., 2001. Electronic Structure and Charge Transport Mechanism in Poly[1,4-bis(pyrrol-2-yl)phenylene]. Synthetic Metals. 124, 329-336.

LI, Y., OUYANG, J., 1999. Effect of Nonionic Surfactant Additives on the Electropolymerization of Pyrrole in Aqueous Solutions. Synthetic Metals. 113, 23-28.

LI, X., HUANG, M., WANG, L., ZHU, M., 2001. Synthesis and Characterization of Pyrrole and M-Toluidine Copolimer. Synthetic Metals. 123, 435-441.

MENDEZ, M.A., SUAREZ, M.F., CORTES, M.T., 2006. Elektrochemical Impedance Spectroscopy of Diluted Solutions of Bisphenol A. Journal of Electroanalytical Chemistry. 590, 181-189.

MAOUCHE, N., CHELLI, S., NESSARK, B., AEIYACH, S., 2009. Complexations of Polyoligothiophenes Films with Transition Metals, and Their Use For Electrocatalysis of Ascorbic Acid. Physics Procedia. 2, 1241-1248

MARTINS D.S.L.M., LACROIX, J.C., CHANE-CHING, K.I., ADENIER, A., ABRANTES, L.M., LACAZE, P.C., 2006. Electrochemical Synthesis of Polypyrrole Films on Copper Electrodes in Acidic and Neutral Aqueous Media. Journal of Electroanalytical Chemistry. 587, 67-78.

MAZEIKIENE, R., MALINAUSKAS, A., 2002. Kinetics of Electrochemical Degradation of Polypyyrole. Polymer Degradation and Stability. 75, 255-258.

NGUYEN, H.L., BERNARD, M.C., GARCIA, B., DESLOUIS, C., 2004. Raman Spectroscopy Analysis of Polypyyrole Films as Protective Coatings on Iron. Synthetic Metals. 140, 287-293.

OBOT, I.B., OBİ-EGBEDİ, N.O., 2010. Adsorption Properties and Iinhibition of Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid Solution by Ketoconazole Experimental and Theoretical Investigation. Corrosion Science. 52, 198-204.

OMASTOVA, M., TRCHOVA, M., KOVAROVA, J., STEJSKAL, J., 2003. Synthesis and Structural Study of Polypyrroles Prepared in The Presence of Surfactants. Synthetic Metals. 138, 3, 447-455.

OTMACIC, H., STUPNISEC-LISAC, E., 2003. Copper Corrosion Inhibitors in Near Neutral Media. 48, 985-991.

ÖZYILMAZ, A., T., TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2005. The Electrochemical Synthesis and Corrosion Performance of Polyaniline on Copper. Progress and Organic Coating. 52, 92-97.

PANAH, N.B., DAMEE, I., 2010. Study of the Anticorrosive Properties of Polypyrrole Polyaniline Bilayer Via Electrochemical Techniques. Progress in Organic Coatings. 68, 214-218.

PATOIS, T., LAKARD, B., MARTIN, N., FIEVERT, P., 2010. Effect of Various Parameters on the Conductivity of Free Standing Electrosynthesized Polypyrrole Films. Synthetic Metals. 160, 2180-2185.

PENG, H., ZHANG, L., SOELLER, C., SEJDIC, J.T., 2009. Conducting Polymers For Electrochemical DNA Sensing. Biomaterials. 30, 2132-2148.

POURBAİX, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd Eng.Ed.,National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, 384s.

QUARTARONE, G., BELLOMI, T., ZINGALES, A., 2003. Inhibition of Copper Corrosion by Isatin in Aerated 0.5 M H2SO4. Corrosion Science. 45, 715-733.

RAHMAN, S.U., 2011. Corrosion Protection of Steel by Catalyzed Polypyrrole Films. Surface and Coating Technology. 205, 3035-3042.

RAVIKIRAN, Y.T., LAGARE, M.T., SAIRAM, M., MALLIKARJUNA, N.N., SREEDHAR, B., MANOHAR, S., MacDIARMID, A.G., AMINABHAVI, T.M., 2006. Synthesis, Characterization and Low Frequency AC Conduction of Polyaniline/niobiumpentoxide Composite. Synthetic Metals. 156, 1139-1147.

SAÇAK, M. 2002. Polimer Kimyası, Gazi Yayıncılık, Ankara, 483s.

SAIDMAN, S.B., 2003. Influence of Anion and pH on the Electrochemical Behaviour of Polypyrrole Synthesised in Alkaline Media. Electrochimica Acta. 48, 1719-1726.

SAKMECHE, N., BAZZAOUI, FALL, M., AEIYACH, S., JOUINI, M., LACROIX, J.C., AARON, J.J, LACAZE, P.C., 1997. Application of Sodium Dodecylsulfate (SDS) Micellar Solution as Ana Organized Medium for Electropolymerization of Thiophene Derivatives in Water. Synthetic metals. 84, 191-192.

SAKMECHE, N., AARON, J.J., AEIYACH, S., LACAZE, P.C., 2000. Usefulness of Aqueous Anionic Micellar Media for Electrodeposition of Poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) Films on Iron, Mild Steel and Aluminium. Electrochimica Acta. 45, 1921-1931.

SHARİFİRAD, M., OMRANİ, A., ROSTAMİ, A.A., KHOSHROO, M., 2010. Electrodeposition and Characterization of Polypyrrole Films on Copper. Journal of Electroanalytical Chemistry. 645, 149-158.

SHARMA, A.L., SAXENA, V., ANNAPOORNI, S., MALHOTRA, B.D., 2001. Synthesis and Characterization of Copolymer: Poly(aniline-co-flouroaniline). Journal of Applied Polymer Science. 81, 1460-1466.

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis. Harcourt Brace and Company, Orlando, Florida. 849.

STERN, M., GEARY, A.L., 1957. Discussion of Electrochemical Polarization, 1. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", Journal of Electrochemical Society. 104, 56.

TAN, C.K., BLACKWOOD, D.J., 2003. Corosion Protection by Multilayered Conducting Polymer Coatings. Corrosion Science. 45, 3, 545-557.

TESHIMA, K., YAMADA, K., KOBAYASHI, N., HIROHASHI, R., 1997. Effect of Electropolymerization Temperature on Structural, Morphological and Conductive Properties of Polyaniline Deposits Prepared in 1,2-dichloroethane Without a Proton Donor. Journal of Electroanalytical Chemistry. 426, 97-102.

TIETJE-GIRAULT, J., PONCE DE LEON, C., WALSH, F.C., 2007. Electrochemically Deposited Polypyrrole Films and Their Characterization. Surface and Coating Technology. 201, 6025-6034.

TRASATTI, S., 1971. Work Function, Electronegativity and Electrochemical Behaviour of Metals: II. Potentials of Zero Charge and "Electrochemical" Work Functions. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 33, 351-378.

TURHAN, M.C., WEISER, M., KILLIAN, M.S., LEITNER, B., VIRTANEN, S., 2011. Electrochemical Polymerization and Characterization of Polypyrrole on Mg–Al Alloy (AZ91D). Synthetic Metals. 161, 360-364.

TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2004a. The Electrochemical Synthesis and Corrosion Performance of Polypyrrole on Brass and Copper. Progress in Organic Coatings. 51, 152-160.

TÜKEN, T., ARSLAN, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2004b. The Corrosion Protection of Mild Steel by Polypyrrole/Polyphenol Multilayer Coating. Corrision Science. 46, 2743-2754.

TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2005a. Polypyrrole/Polythiophene Coating for Copper Protection. Progress in Organic Coatings. 53, 38-45.

TÜKEN, T., 2005b. Elektrokimyasal Olarak Oluşturulacak Polipirol (PPy) Kaplamanın Demirli Malzemelerin Korozyon Davranışları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı Doktora Tezi. Adana.

TÜKEN, T., ERBİL, M., YAZICI, B., 2007. Conducting Polymer and Corrosion Protection. Corrosion Research Trends Chapter 8.

UCHIMOTO, Y., AMEZAWA, K., FURUSHİTA, T., WAKIHARA, M., TANIGUCHI, I., 2005. Charge Transfer Reaction Rate at the $LiMn_2O_4$ Spinal Oxide Cathode/Polymer Electrolyte Interface. Solid State Ionics. 176, 2377-2381.

ÜNERİ,S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi, Poyraz Ofset, Ankara.

WANG, J.H., CHAN, L.H., CHEN, C.P., LIN, S.L., LEE, R.H., JENG, R.J., 2011. Bulky Side-Chain Density Effect on the Photophysical, Electrochemical and Photovoltaic Properties of Polythiophene Derivatives. Polymer. 52, 326-338.

WANG, P.C., MACDIARMID, A.G., 2001. Dependency of Properties of In Situ Deposited Polypyrrole Films on Dopant Anion and Substrate Surface. Synthetic Metals. 119, 367-368.

WANG, X., BERNARD, M.C., DESLOUIS, C., JOIRET, S., ROUSSEAU, P., 2010. A New Transfer Function in Electrochemistry: Dynamic Coupling Between Raman Spectroscopy and Electrochemical Impedance Spectroscopy. Electrochimica Acta. 55, 6299-6307.

WENCHENG, S., IROH, J.O., 2000. Electrodeposition Mechanism, Adhesion and Corrosion Performance of Polypyrrole and Poly(N-Methylpyrrole) Coatings on Steel Substrates. Synthetic Metals. 114, 3, 225-234.

YALÇINKAYA, S., DEMETGÜL, C., TİMURİ, M., ÇOLAK, N., 2010. Electrochemical Synthesis and Characterization of Polypyrrole/Chitozan Composite on Platinum Electrode: Its electrochemical and Thermal Behaviour. Carbohydrate Polymers. 79, 908-913.

YU, Y., CANTU, M.L., 2010. Solid State Dye Sensitized Solar Cells Applying Aonducting Arganic Polymers as Hole Conductors. Physics Procedia. 8, 22-27.

XIA, L., WEI, Z., WAN, M., 2010. Conducting Polymer Nanostructures and Their Application in Biosensor. Journal of Colloid and Interface Science. 341, 1, 1-11.

ZAID, B., AEIYACH, S., LACAZE, P.C., TAKENOUTI, H., 1997. A Two-step Electropolymerization of Pyrrole on Zn in Aqueous Media. Electrochimica Acta. 43, 2331-2339.

ZHANG, D., GAO, L., ZHOU, G., 2004. Inhibition of Copper Corrosion in Aerated Hydrochloric Acid Solution by Heterocyclic Compounds Containing a Mercapto Group. Corrosion Science. Volume 46, Issue 12, 3031-3040.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Adana ili Yüreğir ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Mehmet Ali Yılmaz İlköğretim Okulu'nda, orta öğrenimini Cumhuriyet Orta Okulu'nda, lise öğrenimini ise Atatürk Lisesi'nde tamamladı. 1998 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde başladığı lisans eğitimini 2002 yılında tamamladı. 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2005 yılında Yüksek Lisans öğrenimini bitirdi ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Doktora öğrenimine başladı.